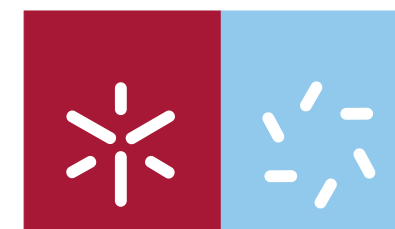




Sónia Alexandra Gomes Vilela
**Estudo geoquímico de alguns marcadores de poluição no ambiente
construído (Braga, Évora, Torre de Moncorvo - Portugal).**

UMinho | 2009

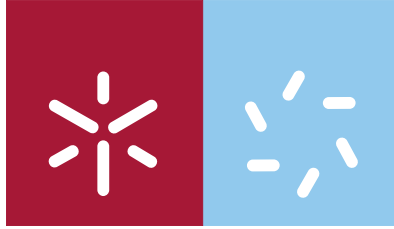


Universidade do Minho
Escola de Ciências

Sónia Alexandra Gomes Vilela

**Estudo geoquímico de alguns marcadores de
poluição no ambiente construído
(Braga, Évora, Torre de Moncorvo - Portugal).**

Setembro de 2009



Universidade do Minho
Escola de Ciências

Sónia Alexandra Gomes Vilela

**Estudo geoquímico de alguns marcadores de
poluição no ambiente construído
(Braga, Évora, Torre de Moncorvo - Portugal).**

Mestrado em Ciências do Ambiente
Ramo de especialização em Qualidade Ambiental

Trabalho efectuado sob a orientação do
Prof. Dr. Engenheiro Carlos Alberto Simões Alves
e da
Prof. Dra. Maria Isabel Prudêncio

DECLARAÇÃO

Nome: Sónia Alexandra Gomes Vilela

Endereço electrónico: sovilela@gmail.com

Telefone: 914296083

Número do Bilhete de Identidade: 10517955 de 13 de Junho de 2007 do Arquivo de Identificação de Bragança.

Título dissertação: **Estudo geoquímico de alguns marcadores de poluição no ambiente construído (Braga, Évora, Torre de Moncorvo - Portugal).**

Orientadores:

Prof. Dr. Engenheiro Carlos Alberto Simões Alves

Prof. Dra. Maria Isabel Prudêncio

Ano de conclusão: 2009

Designação do Mestrado:

Mestrado em Ciências do Ambiente (Ramo de especialização em Qualidade Ambiental)

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 15/09/2009

Assinatura: _____

AGRADECIMENTOS

Esta dissertação só foi possível graças a orientação, apoio, incentivo e colaboração de várias pessoas e instituições, às quais é necessário e obrigatório expressar os meus mais sinceros agradecimentos.

Ao Professor Carlos Alberto Simões Alves, meu orientador científico, engenheiro deste trabalho, quero manifestar o meu mais profundo reconhecimento pelo seu contributo fundamental na minha formação. Primeiro o ter-me dado a possibilidade de integrar o projecto por ele coordenado e pela orientação importante em todas as actividades desenvolvidas ao longo da realização desta tese de mestrado, a disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas as temíveis críticas e as sugestões oportunas, nos melhores e piores momentos que contribuíram decisivamente para que este trabalho chegasse finalmente a bom-porto.

À Doutora Isabel Prudêncio, minha orientadora científica, o meu obrigado pelos esclarecimentos, apoio documental e no cuidado na realização das análises das amostras, operação fundamental para a validação de todo o trabalho.

Ao Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, na pessoa do seu Director Doutora Helena Granja por todas as facilidades concedidas na disponibilização de equipamentos e laboratórios. Um agradecimento especial ao CIG-R - Centro de Investigação Geológica Ordenamento e Valorização de Recursos.

À Professora Maria Amália Sequeira Braga pelos seus preciosos ensinamentos um agradecimento muito especial.

À Doutora Filipa Moreno pelo cuidado no tratamento das amostras de deposição atmosférica parte essencial na validação dos resultados.

Ao Senhor António Azevedo pela ajuda imprescindível na obtenção e identificação dos difractogramas de raios-X, pelo seu constante incentivo e ensinamentos.

Projecto POCTI/1999/CTA/35600 e Centro de Investigação Geológica, Ordenamento e Valorização de Recursos (Universidade do Minho), financiados pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia com verbas da União Europeia (FEDER) e do Orçamento de Estado da República Portuguesa.

O meu agradecimento a todas as pessoas e instituições que permitiram a recolha de todas as amostras, parte essencial deste trabalho:

- Câmara Municipal de Torre de Moncorvo;
- Câmara Municipal de Évora;
- Câmara Municipal de Braga;
- Banco de Portugal.

Um agradecimento especial ao meu grande amigo Doutor José Luís Silva pelos conselhos o chá e as bolachas. Obrigado “Mestre”.

À minha amiga e colega de armas Alejandra, agradeço o apoio e constantes incentivos.

Ao Avô José, Avó Maria Emília e Avó Elvira sempre presentes na minha memória.

À minha querida irmã Ana Cláudia e ao meu cunhado Jorge, obrigado por fazerem parte da minha vida. Dedico este trabalho ao meu afilhado Matias Vilela Fernandes.

À memória da Dona Alzira Piçarra Fernandes, esposa amantíssima e mãe admirável. Uma saudação especial à família Piçarra Fernandes.

Ao Pedro pelo amor e pela paciência.

Por último, mas que serão sempre os primeiros, à minha mãe Maria Helena e ao meu pai António. É difícil pôr em palavras tudo aquilo que sinto, o que seria de mim sem o vosso amor e apoio incondicional ao longo de toda a minha vida. Fico sempre a ganhar por ter 50% dos genes de cada um.

Estudo geoquímico de alguns marcadores de poluição no ambiente construído (Braga, Évora, Torre de Moncorvo - Portugal).

RESUMO

O presente trabalho incide na caracterização geoquímica de marcadores de poluição no ambiente construído nas localidades de Braga, Torre de Moncorvo e Évora (NW, NE e S de Portugal).

Foram utilizadas várias técnicas e métodos para análises totais ou parciais de amostras de deposição seca e húmida, solos, e diferentes patologias de materiais de construção, com o objectivo de definir padrões de deterioração e a compreensão dos ciclos geoquímicos dos elementos o que irá contribuir para investigar a susceptibilidade do granito em diferentes ambientes, permitindo posteriormente a adopção de medidas de conservação e restauro adequadas.

Estudos anteriores em monumentos das localidades atrás referidas mostraram diferentes padrões de deterioração e diferentes características geoquímicas das patologias, sugerindo a existência de várias fontes de poluição.

Pela análise dos diferentes meios amostrais concluímos que é possível fazer a distinção de vias de penetração de poluentes no meio poroso do material aplicado na construção do património arquitectónico.

Podemos então falar de duas vias importantes, a via atmosférica e a via de ascensão capilar. Dependendo dos meios amostrais e dos locais considerados a contribuição de uma via pode estar favorecida relativamente à outra. No nosso caso a via atmosférica revelou ser mais importante na cidade de Braga enquanto em Évora e Torre de Moncorvo a via da ascensão capilar é aquela que mais contribui para as formas de decaimento encontradas.

A análise de isótopos estáveis confirmou ser uma técnica válida para o estudo da deterioração de materiais utilizados em edifícios históricos, conduzindo à caracterização de várias fontes de enxofre em ambiente quer natural quer antropogénico, relevantes para o aparecimento de formações salinas, principalmente sais de sulfatos.

Geochemical study of some pollution markers in the built environment (Braga, Évora, Torre de Moncorvo - Portugal).

ABSTRACT

This work focuses on the geochemical characterization of pollution markers in built environment in Braga, and Torre de Moncorvo village and Évora, (NW, NE and S of Portugal).

Several techniques and methods were undertaken to analyze samples of dry and wet deposition, soils, decay features and even liquens, with the purpose of understanding geochemical cycles of the elements that threaten the monuments that will contribute to the investigation of stone susceptibility and other construction materials on different environments that may lead to the adoption of conservation and restoration measures.

Previous work at these sites shows different patterns of degradation and decay of the geochemical forms, suggesting different sources of pollution.

The analysis of the different sampling methods shows that it is possible to distinguish the pathways of entry of pollutants into the porous material used in the construction of the architectural heritage.

We can talk about two important ways, the airborne route and rising damp. Depending on the samples and the sites considered the contribution of a pathway may be favored for the other. In our case the airborne route proved to be more important in the city of Braga but in Evora and Torre de Moncorvo the path of rising damp is the one that contributes to the most forms of decay found.

The analysis of stable isotopes has proven to be a valid technique to study the deterioration of materials used in historic buildings, leading to the characterization of various sources of sulfur in the environment whether natural or anthropogenic, relevant to the emergence of salt formations, especially salts of sulfates.

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xvii
I – INTRODUÇÃO.....	1
I.1 – Plano da tese.....	2
I.2 – Processos de deterioração do património.....	3
I.3 – Patologias da pedra.....	9
I.4 – Estudos prévios em Portugal.....	10
I.5 – Objectivos do estudo.....	11
II – ENQUADRAMENTO MEIOS AMOSTRAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS.....	12
II.1 – Enquadramento geográfico, climatológico, geológico e pedológico das áreas em estudo.....	13
II.1.1 – Geografia.....	13
II.1.2 – Parâmetros Climatológicos.....	15
II.1.3 – Geologia.....	19
II.1.4 – Solos: classificação pedológica.....	21
II.2 – Meios amostrais e métodos analíticos.....	22
II.2.1 - Deposição atmosférica seca e húmida.....	22
II.2.2 – Solos.....	25
II.2.3 – Análise de isótopos de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$).....	30
III – DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA. A ACÇÃO DOS POLUENTES SOBRE AS PEDRAS DOS MONUMENTOS.....	32
III.1 – Composição da atmosfera. A poluição atmosférica.....	33
III.2 – Processos de deposição seca e húmida: interacção atmosfera-rocha...	36
III.3 – Amostragem de deposição atmosférica.....	39

III.3.1 - Análise química dos resultados.....	41
IV – ESTUDO E ANÁLISE DE SOLOS URBANOS: TORRE DE MONCORVO E ÉVORA.....	51
IV.1 – Solos urbanos: conceito e classificação.....	52
IV.2 – Os solos como indicadores de contaminação ambiental.....	54
IV.3 – Localização dos pontos de amostragem.....	58
IV.4 – Avaliação cromática.....	59
IV.5 – Análise granulométrica.....	62
IV.6 – Mineralogia dos solos: análise por Difractometria de Raios-X (DRX)	67
IV.6.1 – Minerais argilosos.....	67
IV.6.2 – Solos de Évora: análise das fracções <2mm e <2µm.....	69
IV.6.2.1 – Pavimentos: fracção <2mm.....	69
IV.6.2.2 – Pavimentos: fracção <2µm.....	70
IV.6.2.3 – Jardins: fracção <2mm.....	72
IV.6.2.4 – Jardins: fracção <2 µm.....	73
IV.6.3 – Solos de Torre de Moncorvo: análise das fracções <2mm e <2µm.....	75
IV.6.3.1 – Pavimentos: fracção <2mm.....	75
IV.6.3.2 – Pavimentos: fracção <2 µm.....	75
IV.7 – Caracterização geoquímica.....	78
IV.7.1 – Amostra Total.....	78
IV.7.2 – Évora - Pavimentos.....	82
IV.7.2.1 – Terras raras: fracção <63µm e fracção <2µm.....	82
IV.7.2.2 – Terras raras: fracção solúvel.....	83
IV.7.2.3 – Outros elementos: fracção <63µm e fracção <2µm	84
IV.7.2.4 – Outros elementos: fracção solúvel.....	84
IV.7.3 – Évora – Jardins.....	85
IV.7.3.1 –Terras raras: fracção <63µm e fracção <2µm.....	85
IV.7.3.2 – Terras raras: fracção solúvel.....	86
IV.7.3.3 – Outros elementos: fracção <63µm e fracção <2µm	87
IV.7.3.4 – Outros elementos: fracção solúvel.....	87
IV.7.4 – Torre de Moncorvo - Pavimentos.....	88
IV.7.4.1 –Terras raras: fracção <63µm e fracção <2µm.....	88

IV.7.4.2 – Terras raras: fracção solúvel.....	89
IV.7.4.3 – Outros elementos: fracção <63µm e fracção <2µm	90
IV.7.4.4 – Outros elementos: fracção solúvel.....	90
IV.7.5 – Discussão dos resultados.....	91
IV.7.5.1 – A distribuição das Terras Raras nas amostras de pavimentos de Évora e de Torre de Moncorvo.....	91
IV.7.5.2 – A distribuição de outros elementos nas amostras de pavimentos de Évora e de Torre de Moncorvo	92
IV.7.5.3 – Pavimentos e jardins – Évora e Torre de Moncorvo.	93
IV.8 – Análise de iões principais no extracto solúvel em água.....	95
V – GEOQUÍMICA ISOTÓPICA: ANÁLISE ISOTÓPICA $\delta^{34}\text{S}$ E A SUA IMPORTÂNCIA COMO MARCADORES DE FONTES DE ENXOFRE: BRAGA.....	104
V.1. – Introdução.....	105
V.2 - Utilização de isótopos estáveis.....	105
V.3 – Estudos isotópicos em monumentos e edificações de Braga.....	111
V.3.1 – Crostas negras.....	112
V.3.2 – Depósitos de poeiras atmosféricas.....	116
V.3.3 – Líquenes.....	116
V.3.4 – Patologias erosivas (placas e escamas) em blocos graníticos.	117
V.3.5 – Eflorescências.....	118
V.4 – Apresentação e interpretação de resultados.....	119
VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	122
VI.1. – Conclusões.....	123
BIBLIOGRAFIA.....	125

LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 - Locais de estudo

Figura II.2 - Igreja Matriz de Torre de Moncorvo.

Figura II.3 – Evolução dos valores médios mensais da precipitação, temperatura e humidade relativa (às 9h) e velocidade do vento nas estações climatológicas de Braga, Évora e Carraceda de Ansiães para os anos de 2003 e 2004.

Figura II.4 – Imagem satélite de Portugal Continental mostrando os focos de fogos florestais registados no dia 3 de Agosto de 2003 (retirado da Caracterização Climática 2003 em www.meteo.pt, disponível em 8 de Maio de 2007).

Figura II.5 – Cromatógrafo iónico Metrohm 761 Compact IC.

Figura II.6 – Espectrómetro ICP-MS Perkin Elmer SCIEX ELAN 6000 ou 6100 (fotografias gentilmente cedidas pelo Dr. Eric Hoffman do ACTLABS - Canadá).

Figura II.7 – Sistema utilizado para a recolha de partículas e poeiras atmosféricas em zonas abrigadas.

Figura II.8 – Local de colocação dos colectores de deposição seca, no átrio da Reitoria da Universidade do Minho (antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga).

Figura II.9 – (a) – Sistema ROTAP e (b) – Equipamento Micromeritics - SEDIGRAPH 5100 (Departamento de Ciências da Terra – Universidade do Minho)

Figura II.10 – Modelo genérico de funcionamento do SediGraph (Adaptado de Webb, 2004).

Figura II.11 – Difractómetro de Raios – X - Philips PW 1710. (Departamento de Ciências da Terra – Universidade do Minho)

Figura II.12 – Equipamentos envolvidos na análise dos isótopos de enxofre no ICAT: (a) – espectrómetro ISOPRIME (Micromass, UK) e (b) - analisador elementar EUROEA (EuroVector, Itália).

Figura III.1 – Local de colheita das amostras de precipitação seca e total.

Figura III.2 – Valores de condutividade eléctrica, cations e anions principais em amostras de deposição seca e total.

Figura III.3 – Diagramas ternários dos ions principais de amostras de deposição seca e de deposição total colhidas no antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga.

Figura III.4 - Resultados de condutividade eléctrica e dos cations e anions principais em amostras de crostas negras da cidade de Braga.

Figura III.5 - Diagramas ternários dos iões principais de amostras de crostas negras de Braga.

Figura III.6 – Resultados de condutividade eléctrica e dos catiões e aniões principais em amostras de poeiras da cidade de Braga **(a)** e de Évora **(b)**, assim como o conjunto de amostras colhidas na fachada principal da igreja da Misericórdia (Braga) **(c)**.

Figura III.7 - Diagramas ternários dos iões principais de amostras de poeiras colhidas em locais de Braga (incluindo um conjunto colhido na igreja da Misericórdia) e de Évora.

Figura III.8 – Resultados de condutividade eléctrica, catiões e aniões principais em amostras de filtros colocados na Agência do Banco de Portugal em Braga **(a)**, na entrada para o antigo Palácio Arquiepiscopal no Largo do Paço em Braga **(b)** e na igreja Matriz de Torre de Moncorvo **(c)**. Em **(d)** estão projectados os resultados totais obtidos nos locais referidos.

Figura III.9 - Diagramas ternários dos iões principais de amostras de filtros colocados na Agência do Banco de Portugal em Braga, na entrada para o antigo Palácio Arquiepiscopal no Largo do Paço em Braga e na igreja Matriz de Torre de Moncorvo.

Figura III.10 – Projecção dos valores de SO_4^{2-} e Ca^{2+} em amostras de **(a)** poeiras e **(b)** filtros.

Figura III.11 – Projecção de Ca^{2+} e o SO_4^{2-} em amostras de **(a)** crostas negras e **(b)** poeiras recolhidas na Igreja da Misericórdia em Braga.

Figura IV.1 – Mapa de localização dos pontos de amostragem de solos na cidade de Évora.

Figura IV.2 – Localização das amostras de solo no pavimento circundante à Igreja Matriz de Torre de Moncorvo.

Figura IV.3 – Sistemas de classificação textural da fracção mineral dos solos: **a)** Sistema Internacional; **b)** Sistema USDA; **c)** Sistema standard britânico (adaptado de Birkeland, 1984 e de Ellis, 1995).

Figura IV.4 – Triângulo ternário de classificação textural dos solos da fracção inferior a 2mm utilizado pelo USDA (modificado de Miller, R. W., 1990). A=arenoso; B=arenoso-franco; C=franco-arenoso; D=areno-argiloso; E=franco; F=argilo-limoso; G=limoso; H=argilo-arenoso; I=franco-argiloso; J=franco argilo-arenoso; L= argilo-limoso; M= argiloso.

Figura IV.5 – Projecção da proporção entre as fracções areia, silte e argila das amostras da cidade de Évora.

Figura IV.6 – Projecção das proporções entre as fracções areia, silte e argila nos solos do pavimento circundante à Igreja Matriz de Torre Moncorvo.

Figura IV.7 – (a) – Difractogramas de DRX da fracção < 2 µm (orientada) da amostra CSE₇ (solos de pavimento): Esm=esmectite; Il=ilite; Anf=anfíbola; Cau=caulinite; Qz=quartzo; Pl=plagioclase; Goe=goethite. (b) sector do difractograma de DRX da fracção < 2 µm (não orientada) mostrando a reflexão d_{060} dos minerais argilosos.

Figura IV.8 – Difractogramas de DRX da f < 2 µm (orientada) da amostra CSE15B (solo de jardim). Esm=esmectite; Il=ilite; Cau=caulinite; Goe=goethite.

Figura IV.9 – Difractograma de DRX da fracção < 2 µm (não orientada) da amostra CSE15B. Esm=esmectite; Il=ilite; Cau=caulinite; Goe=goethite

Figura IV.10 – Difractogramas de DRX da fracção < 2 µm (orientada) da amostra NSM5 (a) e NSM6 (b). Esm=esmectite; Il=ilite; Cau=caulinite; C=clorite; Goe=goethite; C-E=interstratificados clorite-esmectite.

Figura IV.11 – Fenograma resultante da análise grupal pelo método hierárquico aglomerativo.

Figura IV.12 – Diferenças nas médias entre os grupos obtidas para a amostra total de solos de pavimentos de Moncorvo e solos de pavimentos e de jardins de Évora, aplicando o método aglomerativo das K-médias. $Ce/Ce^* = 3xCe/0.88 / (2*La/0.33 + Nd/0.6)$; $Eu/Eu^* = 3xEu/0.069 / (2*Nd/0.181 + Tb/0.047)$; SUM TR= somatório da concentração das terras raras; $(La/Yb)_{ch} = (La/0.33)/(Yb/0.2)$; ch – meteoritos condríticos (teores das terras raras de Haskin et al, 1971).

Figura IV.13 – Curvas de distribuição das terras raras relativas aos meteoritos condríticos para as amostras de pavimentos de Moncorvo e Évora.

Figura IV.14 – Curvas de distribuição das terras raras relativas aos meteoritos condríticos para as amostras de pavimentos e jardins de Évora.

Figura IV.15 – Curvas de distribuição de TR na fracção <63 µm (a) e na fracção <2 µm (b) relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora.

Figura IV.16 – Curvas de distribuição de TR na fracção solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora.

Figura IV.17 – Concentração de elementos químicos na fracção <63µm e na fracção <2µm relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora.

Figura IV.18 – Concentração de elementos químicos na fracção solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora.

Figura IV.19 – Curvas de distribuição de TR na fracção <63µm e na fracção <2µm relativamente à amostra total dos solos de jardim de Évora.

Figura IV.20 – Curvas de distribuição de TR na fracção solúvel relativamente à amostra total dos solos de jardim (amostras até 4 cm e entre 10 e 20cm) de Évora.

Figura IV.21. Concentração de elementos químicos na fracção <63 µm e na fracção <2 µm relativamente à amostra total dos solos superficiais de jardins de Évora.

Figura IV.22 – Concentração de elementos químicos na fracção solúvel relativamente à amostra total dos solos superficiais de jardins de Évora.

Figura IV.23 – Curvas de distribuição de TR na fracção <63 µm (a) e na fracção <2 µm (b) relativamente à amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo.

Figura IV.24 – Curvas de distribuição de TR na fracção solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo.

Figura IV.25 - Concentração de elementos químicos na fracção <63 µm e na fracção <2 µm relativamente à amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo.

Figura IV.26 – Concentração de elementos químicos na fracção solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo.

Figura IV.27 – Distribuição dos elementos na fracção <63 µm, na fracção <2 µm e na fracção solúvel relativamente à amostra total das amostras NSM-6 e CSE-4 referentes a pavimentos da Torre de Moncorvo e de Évora.

Figura IV.28 – Concentração de elementos químicos na fracção solúvel relativos à amostra total nas amostras de pavimentos da Torre de Moncorvo (TM pav), de pavimentos de Évora (E pav), de jardins de Évora (E J) superficiais (sup) e em profundidade (prof).

Figura IV.29 – Projecção dos resultados da condutividade eléctrica nas amostras de solos.

Figura IV.30 – Projecção dos resultados dos catiões nas amostras de solos: a) Na⁺; b) K⁺ c) Ca²⁺ e d) Mg²⁺

Figura IV.31 – Projecção dos resultados dos aniões nas amostras de solos: (a) cloreto; (b) nitrato; (c) sulfato.

Figura IV.32 – Diagramas de dispersão (a) sulfato-cálcio; (b) cloreto-sódio; (c) nitrato-potássio e (d) magnésio-cálcio.

Figura IV.33 – Projecção dos resultados de catiões aniões e em diagramas triangulares (Na⁺+K⁺)-Ca²⁺-Mg²⁺ e Cl⁻-SO₄²⁻-NO₃⁻.

Figura V.1 – Localização das amostras de patologias submetidas a análise de isótopos de enxofre em Mire de Tibães e na cidade de Braga.

Figura V.2 – (a) Fachada principal da Igreja da Misericórdia. (b) Pormenor da patologia (crostas negras) observada e analisada na Igreja da Misericórdia.

Figura V.3 – (a) Fachada principal do corpo renascentista; (b) Fachada lateral.

Figura V.4 – (a) Fachada principal do antigo Palácio dos Biscainhos; (b) Presença de crostas negras na fachada.

Figura V.5 – (a) Casa Brasonada; (b) Pormenor das crostas negras em habitação antiga.

Figura V.6 – Igreja da Lapa

Figura V.7 – Líquenes encontrados nas ameias do corpo medieval do antigo Palácio Arquiepiscopal.

Figura V.8 – Estação dos Comboios (edifício antigo)

Figura. V.9 – Resultados de $\delta^{34}\text{S}$ em sulfatos em amostras colhidas em edifícios de Braga (I1-I22), Évora (IE1) e Torre de Moncorvo (IM1-IM4). As referências das amostras de Évora e de Torre de Moncorvo são colocadas abaixo da projecção do valor das amostras (e sublinhadas) para uma melhor distinção das amostras de Braga.

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 – Valores médios de parâmetros climáticos nas três localidades estudadas. Todos os valores apresentados são valores médios (dados do Instituto de Meteorologia).

Tabela III.1 – Localização das amostras de deposição atmosférica em Braga.

Tabela III.2 – Localização das amostras de deposição atmosférica em Évora.

Tabela III.3 – Períodos de amostragem por deposição em filtros de papel

Tabela IV.1 – Principais actividades humanas susceptíveis de provocar a degradação do solo por contaminação. (retirado do *Plano Nacional da Política de Ambiente* Ministério do Ambiente e Recursos Naturais, 1995).

Tabela IV.2 – Avaliação cromática (com base em carta de cores com o referencial de Munsell) para as amostras de solos recolhidas em Moncorvo e Évora.

Tabela IV.3 – Percentagem das fracções S=areia, M=silte e C=argila nas amostras de solos de Moncorvo e Évora.

Tabela IV.4 – Estimativa por DRX da composição mineralógica na fracção <2mm de solo de pavimentos de Évora. Qz= quartzo; Fk= feldspato potássico; Pl= plagioclase; Mic= micas; Anf= anfibola; Ilm= ilmenite; Pi= pirite; Cal= calcite; Dol= dolomite; Arg= minerais argilosos; Hem= hematite; Goe= goethite.

Tabela IV.5 – Estimativa por DRX da composição mineralógica da fracção < 2µm de solos de pavimentos de Évora. Il= ilite; Cl= clorite; Esm= esmectite; Cau= caulinite; Goe= goethite.

Tabela IV.6 – Estimativa por DRX da composição mineralógica na amostra total (fracção <2mm) de solos de jardins de Évora. Qz= quartzo; Fk= feldspato potássico; Pl= plagioclase; Mic= micas; Anf= anfibola; Ilm= ilmenite; Pi= pirite; Cal= calcite; Dol= dolomite; Arg= minerais argilosos; Hem= hematite; Goe= goethite.

Tabela V.7 – Estimativa por DRX da composição mineralógica na fracção <2µm de solos de jardins de Évora. Qz= quartzo; Fk= Feldspato potássico; Pl= plagioclase; Mic= micas; Cal= calcite; Goe= goethite; Ilm= ilmenite; Dol= dolomite; Anf= anfibola; Min.Arg.= minerais argilosos.

Tabela IV.8 – Estimativa por DRX da composição mineralógica de solos de pavimentos de Torre de Moncorvo na amostra total e na fracção <2µm. Qz= quartzo; Fk= feldspato potássico; Pl= plagioclase; Mic= micas; Arg.= minerais argilosos; Cal= calcite; Goe= goethite; Il= ilite; Esm= esmectite; Cau= caulinite; C-E; C-V; I-E= interstratificados irregulares 10-14Å

Tabela IV.9 – Resultados e parâmetros estatísticos dos valores obtidos por INAA da amostra total nos quatro grupos de amostras estudados: (a) pavimentos de Évora; (b) jardins de Évora (0-4 cm); (c) jardins de Évora (10-20 cm); (d) pavimentos de Torre de Moncorvo. Valores dos óxidos em % e os elementos em ppm.

Tabela IV.10 – Resultados e parâmetros estatísticos dos valores obtidos por INAA da amostra total nos três grupos de amostras estudados: (a) pavimentos de Évora; (b) jardins de Évora (0-4 cm); (c) jardins de Évora (10-20cm); (d) pavimentos de Torre de Moncorvo.

Tabela IV.11 – Quocientes obtidos para a condutividade eléctrica e os catiões e aniões principais nas amostras de jardins da cidade de Évora (valores em meq).

Tabela V.1 – Valores de $\delta^{34}\text{S}$ (‰) presente em diferentes fontes ambientais

Tabela V.2 – Valores de $\delta^{34}\text{S}$ (‰) presente em amostras de patologias de diferentes origens.

Tabela V.3 – Tabela com a média e o desvio padrão dos valores da análise de isótopos estáveis $\delta^{34}\text{S}$ obtidos em amostras de crostas negras, depósitos de poeiras atmosféricas e líquenes (considera-se que todas estas amostras representam influência atmosférica).

Tabela V.4 – Tabela com a média e o desvio padrão dos valores da análise de isótopos estáveis $\delta^{34}\text{S}$ obtidos em amostras de patologias erosivas em blocos graníticos. Considera-se que estas amostras representam a influência de soluções por ascensão capilar, com excepção das amostras I16 e IM4 que se admite resultam de infiltrações de soluções de origem atmosférica.

Tabela V.5 – Tabela com a média e o desvio padrão dos valores da análise de isótopos estáveis $\delta^{34}\text{S}$ obtidos em amostras de eflorescências. As amostras I17 e I18 representam a influência de soluções por ascensão capilar, as amostras I19 e IM20 representam a influência de infiltrações de soluções de origem atmosférica e as amostras I21 e I22 são amostras colhidas em rebocos.

I – INTRODUÇÃO



I.1. – Plano da tese

A presente tese está dividida em **seis capítulos**. O **presente capítulo** contém, além do sumário do plano da tese, uma breve exposição sobre a temática da deterioração do património e os objectivos que orientaram este estudo.

O **capítulo II** inclui o enquadramento geográfico e geológico das áreas consideradas e os métodos usados para a consecução dos objectivos inicialmente propostos. Além disso descreve os meios amostrais que foram recolhidos para posterior análise, desde deposição atmosférica seca e húmida, solos (de pavimento e jardins), patologias de materiais de construção (crostas negras, placas e escamas, eflorações salinas e colonização biológica). A distribuição das amostras recolhidas será apresentada em cada um dos capítulos de resultados, para permitir uma melhor compreensão da discussão dos mesmos.

As técnicas e métodos analíticos utilizados são descritos de acordo com os meios amostrais tratados e pela ordem de apresentação de resultados da tese. A maioria dos resultados foi obtida em amostras aquosas (amostra filtrada de amostras de chuva e extracto solúvel em água da deposição seca, patologias da pedra, solos) com excepção das análises por INAA de amostras de solos. A obtenção da maioria dos extractos solúveis em água e preparação destes para posterior análise dos aniões e catiões foi realizada pela Doutora Filipa Moreno.

Os **capítulos III** e **IV** estudam dois possíveis marcadores de poluição do património: a deposição atmosférica e os solos. No **capítulo III** são apresentados resultados relativos ao estudo da deposição atmosférica, obtidos quer por colheitas periódicas de deposição seca e húmida quer por amostragem de produtos dessa deposição (poeiras e crostas negras). O **capítulo IV** apresenta estudos geoquímicos desenvolvidos em solos urbanos (a maioria dos pontos de amostragem situam-se nas proximidades de edificações), quer no que diz respeito aos constituintes iónicos quer no que diz respeito aos elementos traço.

O **capítulo V** apresenta os resultados obtidos na aplicação de análises de isótopos estáveis de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$) em materiais de alteração, patologias e organismos biológicos, como os líquenes. Esta opção pelos isótopos de enxofre deveu-se aos resultados de estudos anteriores que indicavam uma ampla distribuição dos sulfatos nos produtos da deterioração dos materiais aplicados no património e a hipótese de conservação das assinaturas isotópicas das fontes de poluição nos meios estudados.

O **capítulo VI** corresponde às considerações finais e apresenta as principais conclusões do trabalho desenvolvido.

I.2. – Processos de deterioração do património

Luís Aires-Barros, na sua obra “Alteração e Alterabilidade de Rochas” (1991) salienta (pág. 200) “que é totalmente diferente tratar de evitar o decaimento da pedra num pilar de uma ponte ou de uma fachada de um prédio comum ou tratar o mesmo tipo de pedra de um pórtico romano ou de um palácio renascentista”. Esta visão está relacionada com a importância que, ao longo da história, tem sido atribuída ao património construído que é segundo o mesmo autor, um “documento polifacetado que possibilita uma leitura polivalente e que, inclusivamente, permite averiguar a idiosincrasia dos povos que a fabricaram, usaram, veneraram ou a amaldiçoaram”. Isto significa que o mesmo material, a pedra, é visto de perspectivas diferentes de acordo com a sua importância histórico – temporal. Por esta razão, a pedra de um pórtico romano ou de um palácio renascentista, “carrega valores artísticos, históricos, técnicos e emocionais que lhe conferem um lugar especial na memória dos povos” que é no seu todo o paradigma subjacente a este trabalho.

São estes aspectos que devem ser considerados por quem se dedica ao estudo de fenómenos de alteração da pedra ou de quaisquer outros materiais utilizados na construção do património cultural, seja em Portugal ou noutro país do Mundo. O importante é, ainda segundo Aires-Barros, a “preservação da mensagem que o autor do monumento quis transmitir”.

Antes de mais, convém aqui salientar, conceitos e fenómenos importantes como alteração de rochas e tipos de alteração. A alteração de rochas consiste na desagregação e decomposição das mesmas, por agentes físicos e químicos naturais. As rochas transformam-se assim em produtos que entram em equilíbrio com o novo ambiente.

São dois os principais tipos de alteração, a saber, alteração deutérica, primária, também conhecida como hipogénica, e a alteração meteórica, secundária, ou supergénica.

É também de grande importância o conceito de meteorização que Aires-Barros (2001) (pág. 110) considera como o “apodrecimento *in situ*, de uma rocha endógena que foi levada a condições exógenas”. A meteorização é então função do ambiente. Esta compreende acções físicas e químicas que incluem dois tipos de factores: intrínsecos,

aqueles inerentes à própria rocha e extrínsecos os que traduzem o ambiente onde se encontra o monumento. A acção destes factores induz o aparecimento de mecanismos de alteração (Aires-Barros, 2001).

Os factores intrínsecos estão intimamente relacionados com as características petrográficas e físicas da pedra utilizada na construção. As características petrográficas mais importantes são, as mineralo-químicas, a textura e a estrutura da rocha. As características mineralo-químicas, permitem inferir quais são os agentes que podem mais facilmente, por reacção química, alterar as rochas. A textura e a estrutura influenciam a porosidade, assim como, a morfologia e orientação dos poros (o que afecta a forma como os poluentes podem invadir esse meio poroso). Das várias características físicas podemos ainda referir a resistência mecânica a dureza e características do meio poroso.

Os factores extrínsecos, incluem aqueles que se relacionam com a forma do monumento, a rugosidade da sua superfície e a orientação do mesmo a fenómenos atmosféricos como a precipitação, vento, exposição à luz solar e fenómenos de escorrência das superfícies decorrentes de ciclos de secagem/molhagem, assim como factores antropológicos, que incluem, a função do monumento ao longo da História e acções de vandalismo. As variações de temperatura nos materiais pétreos, produzem ciclos de contracção/expansão que podem originar importantes fenómenos de fissuração e perdas significativas de material (Aires-Barros, 2001). Estas variações podem ser afectadas pela insolação que, em muitos casos, actua como um factor importante na aceleração do decaimento. A humidade relativa do ar é outro factor extrínseco relevante nos fenómenos de decaimento dos materiais pétreos. Esta controla a adsorção e a deposição de contaminantes na superfície dos materiais assim como as reacções entre os contaminantes e os componentes da rocha (Fassina, 1991). Os ciclos ambientais de temperatura ou de humidade relativa do ar, assim como o aquecimento periódico devido à radiação solar directa, podem induzir a migração, precipitação, crescimento, hidratação e expansão de sais no interior dos poros das rochas (Winkler, 1994).

Se bem que, normalmente, não se possa falar de uma alteração com origem num agente único nem por um mecanismo de decaimento único, considera-se conveniente, para uma maior clareza de exposição, o estudo por separado dos diferentes tipos de agentes de alteração e os mecanismos de decaimento a que dão lugar.

Os principais agentes alteração que podem induzir ou provocar o decaimento da pedra podem classificar-se em três categorias: físicos, químicos e biológicos. Entre eles salientamos a temperatura, vento, água (gelo-degelo), gases e partículas, cristalização e hidratação de sais e os agentes biológicos e mecânicos cuja importância seguidamente se descreve.

a) Temperatura

Salvo em climas tropicais, a acção da temperatura é fundamentalmente indirecta, pois modifica a humidade contida nos poros das pedras e a solubilidade dos sais e gases, acelerando as reacções químicas e facilitando a hidrólise (Aires-Barros, 2001).

b) Vento

A acção do vento e das partículas a ele associadas depende de características como a forma do monumento e a sua orientação geográfica. Trata-se de um factor que se manifesta pela acção abrasiva (corrasão e deflação) que exerce sobre as paredes dos monumentos. Esta acção restringe-se aos primeiros metros sobre o nível topográfico dos edifícios. Em grande número de casos, são mais importantes os efeitos que pode ocasionar como agente de transporte de iões salinos, especialmente em meios costeiros (Zezza & Macrí, 1995) e de contaminantes, em áreas urbanas e industrias (Amoroso & Fassina, 1983).

c) Água

A água pode ser, entre outras, de origem capilar, proveniente do terreno que contém sais solúveis que é introduzida no material por efeito de sucção ou resultante da precipitação atmosférica, que contém alguns iões existentes na atmosfera. A água da chuva é relativamente ácida com um valor de pH de cerca de 5.6, que por reacção com o dióxido de carbono (CO₂) presente na atmosfera produz ácido carbónico. O valor de pH tende a diminuir em países da Europa Central para cerca de 4.1 e em países limítrofes como a Irlanda e Portugal para 4.9 (Ramsden, 1996). A água resultante da precipitação atmosférica associada a um outro agente já referido, o vento, tem uma acção importante nos fenómenos de alteração dos monumentos. Essa acção pode ser de dois tipos, por

escoamento (*run-off*) onde a água lava e arrasta partículas da rocha, ou simples molhagem (*wash-off*), a água molha intermitentemente certas zonas do monumento, como por exemplo reentrâncias. A ocorrência de um ou outro fenómeno depende da velocidade ou intensidade do vento, da topografia do local e da geometria da superfície exposta (Aires-Barros, 2001). Para além da acção que pode exercer por si mesma, a água é indispensável para que os gases e sais solúveis exerçam a sua acção destrutiva, visto que participa na maior parte das reacções químicas que ocorrem nos materiais pétreos que sofrem alteração.

d) Gases e material particulado

Basicamente, os gases que exercem uma acção agressiva contra os materiais pétreos têm a sua origem no ar contaminado pela combustão automóvel, indústrias, centrais térmicas, entre outras e, de uma forma menos frequente, na acção biológica de certos fungos e bactérias.

Os gases agressivos existentes numa atmosfera contaminada são basicamente o dióxido de carbono e óxidos de enxofre e azoto, CO_2 , SO_x e NO_x (Torfs & Van Grieken, 1997; Sabbioni, 1995). O gás atmosférico mais importante, pela sua maior agressividade e volume, é o SO_2 . Este tende a associar-se com partículas sólidas e líquidas suspensas no ar para formar aerossóis dando origem ao H_2SO_4 . Os danos provocados nos materiais pétreos por efeito do SO_2 têm lugar a partir do interface H_2SO_4 /pedra, sobretudo se estas possuem uma componente carbonatada, como por exemplo calcários, que conduz ao aparecimento de um dos produtos de alteração mais frequente, o gesso, induzindo assim o aparecimento de crustas negras que escurecem a superfície dos monumentos (Dionísio, 2002).

O material particulado é constituído maioritariamente por partículas minerais e de carbono. As primeiras podem agregar-se em dois grupos, aquelas que são de várias origens transportadas pelo vento e as que se formam a partir de materiais do próprio monumento que está a sofrer alteração. As partículas de carbono provêm na sua quase totalidade da queima de combustíveis, originando partículas vítreas, carbonosas e metálicas (Aires-Barros, 2001). Estas partículas de acordo com os diferentes tipos de rochas onde se depositam, podem interagir de forma diferenciada provocando em casos extremos danos severos nos monumentos.

e) Sais solúveis

O efeito dos sais solúveis é um dos mais frequentes e extensos, actuando indiscriminadamente e com impactes negativos em diversos materiais de construção, naturais e artificiais, aplicados em obras antigas e recentes (para uma revisão extensa do efeito dos sais solúveis pode ser consultado Goudie & Viles, 1997).

São em geral carbonatos, cloretos, nitratos e sulfatos de sódio, potássio, cálcio e/ou magnésio. Os sais movimentam-se através da água, que se acumulam e cristalizam nas zonas de evaporação. A circulação da água e as variações de humidade fazem com que os sais cristalizem, hidratem e se dissolvam. A repetição destes ciclos contribui para a destruição do material.

A origem dos sais pode estar nos materiais originais ou naqueles aplicados em acções de restauro; em fontes de poluição atmosférica; na ascensão capilar de contaminantes a partir do solo (associada com águas subterrâneas, degradação de resíduos orgânicos, etc.); ou podem ser consequência da utilização de produtos de limpeza, conservação e consolidação inadequados.

f) Agentes biológicos

A acção microrganismos como algas, fungos líquenes e bactérias, ainda que, em termos quantitativos seja de escassa influência, deve-se basicamente à produção de ácido carbónico, nítrico, sulfúrico e outros ácidos mais fracos (Winkler, 1994). De salientar a acção de bactérias que através da oxidação do azoto do ar e em contacto com a água, principalmente da chuva, conduz à formação de nitratos.

g) Agentes mecânicos

Choques vibracionais, como os provocados pelo tráfego, sísmicos e/ou mecânicos conduzem à quebra das ligações físicas inter e intracristalinas, perda de coesão e consequente desmoronamento da rocha. Não é de desprezar, embora de menor relevância a acção mecânica de animais por intermédio dos bicos, garras e instalação de ninhos e das raízes de plantas que alteram a superfície e hifas de fungos que provocam a desagregação das rochas (Aires-Barros, 2001).

Genericamente, os agentes de alteração atrás referidos conduzem a três tipos fundamentais de decaimento (Dionísio, 2002), que se encontram, na maior parte dos casos, de tal modo interligados, que se torna extremamente difícil distinguir qual deles terá tido acção principal. São eles:

- **Decaimento químico:** resulta de reacções químicas que ocorrem à superfície e nas descontinuidades das rochas, originando minerais secundários;
- **Decaimento físico:** resulta de fenómenos de expansão e/ou retracção provocados por variações térmicas, abalos sísmicos e ainda por expansão devida a minerais secundários;
- **Decaimento biológico:** provocado não só pelo crescimento de microrganismos sobre as rochas como ainda pela acção de pombos e onde poderá também ser incluído o vandalismo humano.

Os efeitos dos tipos de decaimento cima referidos somam-se, convergem e as suas causas sobrepõem-se. Os fenómenos de carácter químico podem ter consequências físicas, (cristalização de sais por expansão volumétrica) uma transformação física pode conduzir a determinadas reacções químicas (degelo da água em microfissuras e poros da rocha) e as acções biológicas reflectem-se em modificações físicas e químicas (Aires-Barros, 2001).

Em resumo, os mecanismos de decaimento conduzem ao aparecimento de formas de decaimento ou patologias da pedra que são modificações das características da pedra original decorrentes de processos de alteração desencadeados por factores ambientais, pelo uso de materiais incompatíveis, por acções de manutenção inadequadas, por medidas de conservação inapropriadas ou por actos de vandalismo. As patologias podem não só ser de diferentes tipos como também apresentar diferente extensão e grau de severidade de decaimento (Alves, 1997, Begonha, 1997, Dionísio, 2002).

I.3. – Patologias da pedra

A expressão patologias da pedra diz respeito a alterações com características distintas que permitem formular uma tipologia de aspectos de transformação. Geralmente essa tipologia assenta em critérios predominantemente macroscópicos, uma vez que a distinção das patologias é feita, frequentemente, logo no campo, determinando a generalidade dos procedimentos subsequentes (amostragem, análises).

Existem várias propostas de classificação formal dos aspectos de deterioração entre as quais a mais elaborada será a desenvolvida pelo grupo Natural stone and Weathering da Universidade RWTH de Aachen, Alemanha (ver por exemplo Fitzner & Heinrichs, 2002 ou o sítio na Internet http://www.stone.rwth-aachen.de/wgn_cse.htm). Em português podem referir-se publicações com tipologia e definições de várias formas de alteração como Aires-Barros (2001) e Henriques et al. (2005).

Se bem que esta dissertação não incida sobre a distribuição ou caracterização de patologias, as patologias da pedra são elementos amostrados e utilizados para a caracterização dos agentes de poluição. Assim sendo, apresentam-se alguns esclarecimentos sobre os tipos de patologias amostrados neste estudo.

Entre os agentes que contribuem para a deterioração do património acima apresentados encontram-se os sais solúveis. Os sais solúveis podem precipitar à superfície, formando eflorescências, geralmente esbranquiçadas.

Alguns sais podem formar agregados superficiais mais compactos e espessos (designados por crostas). O gesso é um sal que tipicamente forma crostas superficiais, que no exterior das construções podem conter partículas atmosféricas, adquirindo uma tonalidade escura e formando uma patologia tipicamente associada com ambientes com poluição atmosférica, as designadas crostas negras.

Os sais podem, todavia, cristalizar no interior do meio poroso dos materiais e promover efeitos erosivos assinaláveis (como tem sido mostrado em ensaios laboratoriais). Esses efeitos erosivos podem assumir várias morfologias. Entre as principais está a desagregação granular, em que a superfície se desagrega em grãos e os destacamentos de porções planares mais ou menos paralelas à superfície da pedra (que podem receber diferentes designação de acordo com a extensão ou a espessura, como placas, escamas, lascas).

Outro tipo de agente que contribui para as transformações das superfícies das pedras são os agentes biológicos e o seu desenvolvimento recebe frequentemente a

designação genérica de colonização biológica, incluindo-se na mesma algas, líquenes, musgos e até plantas superiores.

I.4. – Estudos prévios em Portugal

Dos vários estudos realizados em Portugal sobre os agentes da deterioração da pedra, salientamos os que dizem respeito a sais solúveis **Alves & Braga, (1993)**, **Alves (1997)**, agentes biológicos, **Romão & Rattazi (1996)**, **Magalhães (2000)**, factores climáticos **Begonha et al. (1995)**, **Moreno et al. (2003a)**, características internas das rochas **Alves & Braga (1998)**, poluição atmosférica **Dionísio (2002)**, sobre os produtos de deterioração, nomeadamente os tipos e distribuição das patologias **Alves & Braga (1999)** e as características mineralo - químicas dessas patologias **Matias (2001)**.

Estudos de caracterização das fontes de poluição que afectam o património em pedra são menos frequentes em Portugal e têm incidido, maioritariamente sobre as fontes atmosféricas **Pio et al (1998)**, **Moreno et al. (2003b)**, existindo alguns trabalhos sobre as contribuições das argamassas **Antunes & Alves (2003)** e **Matias & Alves (2003)** e das águas superficiais **Begonha & Teles (2000)** e subterrâneas **Aires-Barros (1998)**, **Moreno et al. (2003c)** e **Alves (2006)**. Podemos ainda referir o trabalho de **Basto et al. (2004)** sobre o efeito de águas termais no Hospital Termal das Caldas da Rainha. O estudo dos solos que servem de substrato ao património enquanto fonte de poluição tem sido muito menos desenvolvido a nível internacional e desconhecemos a existência de outros estudos em Portugal para além dos trabalhos de **Moreno et al. (2005; 2006)**.

Nos estudos sobre as fontes de poluição que afectam o património em pedra de Portugal utilizaram-se sobretudo métodos de análise química de elementos, iões principais e elementos traço, existindo estudos de evaporação de amostras de chuva **Begonha (1997)** e de partículas por **Dionísio (2002)**. Os estudos isotópicos neste campo não são abundantes, sendo raros os estudos em granitos, e não conhecemos estudos feitos anteriormente em Portugal, nesta perspectiva, para além do estudo de **Vilela et al. (2005)**. Estudos sobre patologias em granitos também não são abundantes dos quais podemos salientar os de **Delgado Rodrigues et al. (1994)** e **Pope et al. (2002)**.

I.5. – Objectivos do estudo

O principal objectivo desta dissertação é contribuir para o estudo geoquímico dos processos de transformação dos materiais aplicados no património construído através do estudo de diferentes marcadores de poluição, nomeadamente da composição química e isotópica (sobretudo da fracção solúvel em água por ser a fracção com maior mobilidade neste ambiente).

Para tal pretendeu-se investigar diferentes meios amostrais incluindo evidências de contribuições atmosféricas (colectores de precipitação atmosférica seca e total, depósitos de poeiras, patologias da pedra) e de contribuições por ascensão capilar (solos e patologias da pedra). A comparação dos resultados químicos e isotópicos permitirá contribuir para distinção entre estas duas (atmosférica, ascensão capilar) principais vias de penetração de poluentes no meio poroso de materiais aplicados no património arquitectónico.

II – ENQUADRAMENTO MEIOS AMOSTRAIS E MÉTODOS ANALÍTICOS

II.1 – Enquadramento geográfico, climatológico, geológico e pedológico das áreas em estudo

A figura II.1 mostra as localidades seleccionadas para estudo: Braga (NW Portugal), Évora (SE Portugal) e Torre de Moncorvo (NE Portugal).



Figura II.1 - Locais de estudo

II.1.1 – Geografia

BRAGA

A cidade de Braga, 41°32'N 8°25'W, capital do distrito de Braga, localiza-se no Litoral Norte, numa plataforma de cerca de 200 metros acima do rio Cávado (Teixeira *et al.*, 2000). Encontra-se a aproximadamente 30 km da costa oceânica. As altitudes das pequenas montanhas envolventes variam entre 294m no monte do Picoto, 453m o ponto mais elevado do monte do Bom Jesus, 548m em Monte Frio, 562m em Sta. Marta e 572m o ponto mais elevado na envolvente do Santuário do Sameiro. No centro urbano a altitude mais elevada atinge os 234m na zona oriental da cidade.

Toda a região é dominada por afloramentos graníticos, com geomorfologia típica do Noroeste de Portugal, onde se destacam os caos de blocos e os declives acentuados das vertentes dos vales (Sequeira Braga, 1988).

Os locais de amostragem situam-se principalmente no centro histórico da cidade de Braga. Foi ainda colhida uma amostra para análise de isótopos estáveis de enxofre no

Cruzeiro de Tibães, que se situa a oeste do centro urbano de Braga (aproximadamente 5 km).

ÉVORA

A cidade de Évora, 38°34'N 7°54'W, capital do distrito de Évora, localiza-se no sul de Portugal integrando a peneplanície alentejana. Situa-se a uma altitude de 301m assente em gnaisses que corresponde, provavelmente, a um relevo residual no ponto de encontro de três importantes bacias hidrográficas: a do Tejo, a do Guadiana e a do Sado. O “alto de S. Bento”, constituído por granitos ou quartzodioritos porfiróides situado a 3 km a WNW, da cidade atinge a altitude de 363m (Barros e Carvalhosa *et al.* 1969). Estas formações prolongam-se ainda numa pequena faixa na zona intra-muralhas. Podemos ainda salientar outra unidade morfológica com dois cumes elevados a mais de 400 metros de altitude, situados a noroeste da cidade.

Em Évora os estudos efectuados abrangem a área situada no interior da muralha e locais situados nas imediações exteriores da mesma.

TORRE DE MONCORVO

A Vila de Torre de Moncorvo, 41°12'N 7°8'W, localiza-se no distrito de Bragança, aproximadamente 74 km a SSW da capital deste distrito. Situada numa região que exhibe um relevo de fortes contrastes, por vezes bastante escarpado, em regra consequência da erosão diferencial relacionada com o encaixe do Rio Douro (Ferreira da Silva, 1989).

Os pontos de amostragem considerados nesta localidade situaram-se no interior e exterior da Igreja Matriz (Figura II.2).

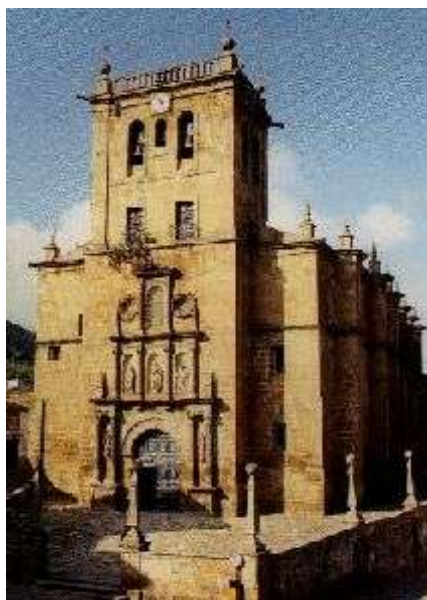


Figura II.2 - Igreja Matriz de Torre de Moncorvo.

II.1.2. – Parâmetros climatológicos

Todos os materiais analisados no presente estudo foram recolhidos entre os anos de 2003 e 2005. Nesse sentido, faz-se uma breve análise de elementos climáticos nas três regiões estudadas, tais como, a temperatura do ar, quantidade de precipitação, humidade relativa e a velocidade média do Vento. Referem-se ainda estudos de caracterização climática de Portugal Continental referentes a esses dois anos realizados e disponíveis para consulta no sítio do Instituto de Meteorologia de Portugal (www.meteo.pt, consultado em 8 de Maio de 2007)

Para a análise das principais características do clima português, o Instituto de Meteorologia desenvolveu um estudo sobre o perfil climático de Portugal Continental entre os anos de 1961 e 1990 cuja informação está também disponível para consulta no sítio do Instituto de Meteorologia e cujas informações recolhidas e aqui descritas foram consultadas a 7 de Julho de 2005. O território de Portugal Continental localizado entre as latitudes 37° e 42°N e as longitudes de 9.5° e 6.5°W situa-se na zona de transição entre o anticiclone subtropical (anticiclone dos Açores) e a zona das depressões subpolares.

Seguidamente pretende-se de forma sucinta caracterizar o clima das zonas estudadas de acordo com os parâmetros temperatura, humidade relativa, precipitação e velocidade média do vento. Toda a informação que serviu de base a esta análise foi

fornecida de forma oficial pelo Instituto de Meteorologia. Referir que das três localidades, só Torre de Moncorvo não possui estação meteorológica, ficando a mais próxima em Carrazeda de Ansiães (situada, aproximadamente, a 23 km de Torre de Moncorvo segundo WNW), cujos dados decidimos utilizar, quer pela proximidade quer pelo clima semelhante dos dois locais.

A tabela II.1 apresenta os valores médios obtidos para as localidades estudadas para os anos de 2003 e 2004. Nestes anos verificou-se o aumento da temperatura média mínima mensal em Braga e Évora mantendo-se constante em Torre de Moncorvo e a diminuição nas três localidades da temperatura média máxima mensal traduzindo uma diminuição da amplitude térmica (variação entre temperatura mínima e máxima) de 2003 para 2004. De salientar a diminuição particularmente acentuada da precipitação média anual em Évora (de 44,9mm em 2003 para 35,4mm em 2004), em Torre de Moncorvo essa diminuição foi menor (de 43,3mm para 38,8mm). Os valores de precipitação em Braga foram aqueles que sofreram menor variação (de 70,2mm para 67,7mm).

Tabela II.1 – Valores médios de parâmetros climáticos nas três localidades estudadas. Todos os valores apresentados são valores médios (dados do Instituto de Meteorologia).

Parâmetro	2003			2004		
	Braga	Évora	Carrazeda de Ansiães	Braga	Évora	Carrazeda de Ansiães
Temperatura média anual(°C)	15,4	16,7	12,5	14,3	16,7	11,9
Temperatura média mínima mensal (Janeiro em °C)	2,4	4,2	2,7	4,0	6,2	2,7
Temperatura média máxima mensal (Agosto em °C)	30,5	35,1	31,1	25,7	32,6	26,1
Humidade relativa do ar média anual às 9h (%)	83,0	74,5	74	83,08	72,33	73,97
Precipitação média anual (mm)	70,2	44,9	43,3	67,7	35,4	38,8
Velocidade média do vento (km/h)	6	13	7	5	13	6

Na Figura. II.3 representam-se as variações do total mensal da precipitação e as médias mensais da temperatura, humidade relativa e a velocidade média do vento nas estações meteorológicas de Braga, Évora e Carrazeda de Ansiães para os anos de 2003 e

2004. Verifica-se que aos valores mais elevados de temperatura estão associados com os valores mais baixos de precipitação de humidade relativa, enquanto os valores mais baixos de temperatura correspondem a meses com os valores mais elevados de precipitação e de humidade relativa. O ano de 2003 foi particularmente seco em todo o território continental português, principalmente no Alentejo. De notar que na cidade Évora a ausência de precipitação chegou a prolongar-se por um período de cinco meses.

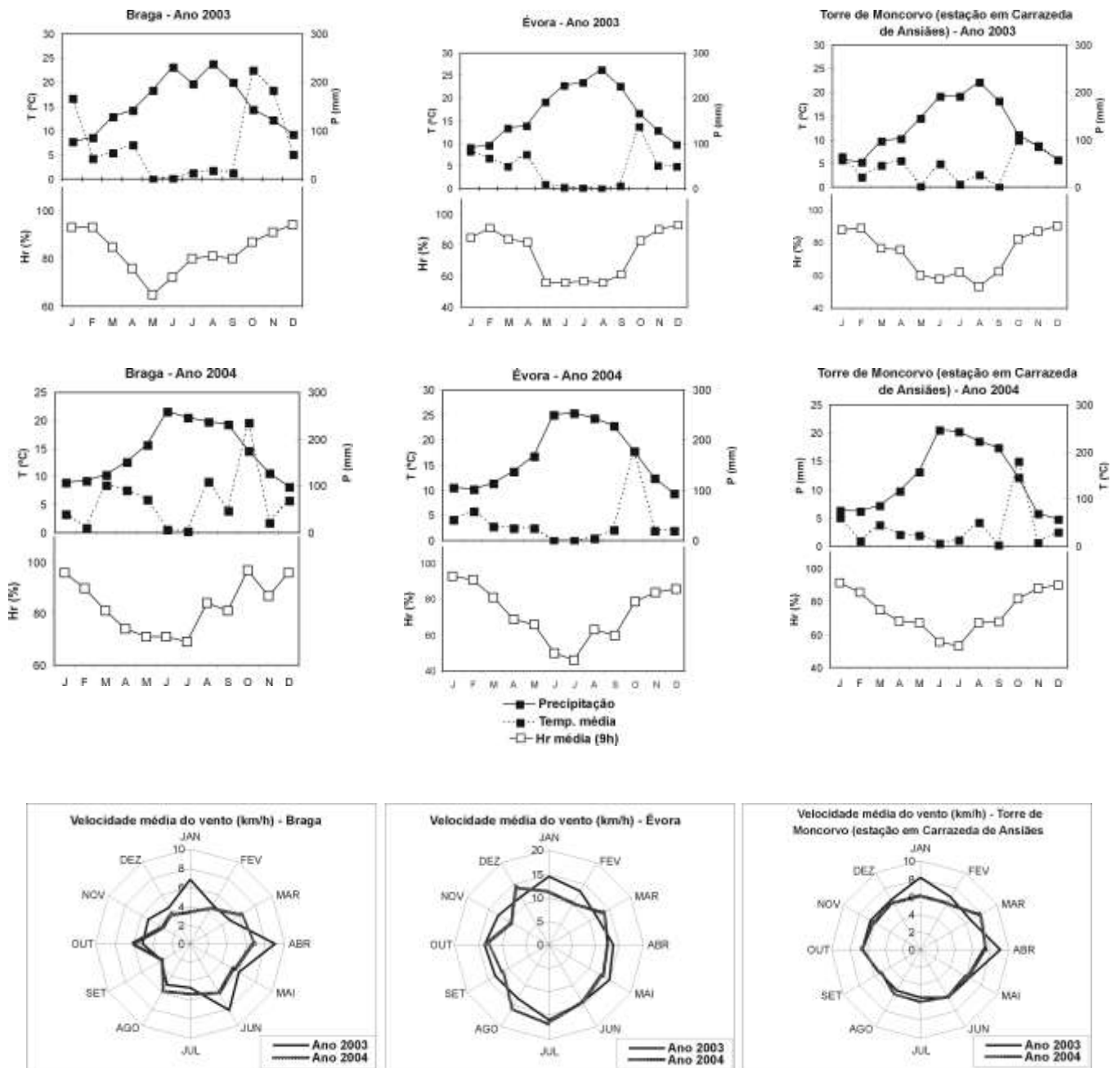


Figura II.3 – Evolução dos valores médios mensais da precipitação, temperatura e humidade relativa (às 9h) e velocidade do vento nas estações climatológicas de Braga, Évora e Carrazeda de Ansiães para os anos de 2003 e 2004.

O ano de 2003 (Pires *et al.*, 2004) em Portugal de Continental caracterizou-se por um Verão quente (meses de Junho e Agosto) tendo sido o 2º Verão mais quente desde 1931. Em 2003 registou-se um valor de precipitação total de 931,6mm, 1,6mm abaixo do valor médio de 1961-1990.

De assinalar que entre 1 de Janeiro e 31 de Outubro de 2003 registaram-se um total de 323.949ha de área ardida e 4671 fogos florestais. No mês de Agosto a área ardida foi de 280.555ha (66% total). Dos 85 fogos registados, 65 ocorreram durante o mês de Agosto. A figura II.5 mostra a imagem satélite dos fogos florestais em Portugal continental no dia 3 de Agosto de 2003.



Figura II.4 – Imagem satélite de Portugal Continental mostrando os focos de fogos florestais registados no dia 3 de Agosto de 2003 (retirado da Caracterização Climática 2003 em www.meteo.pt, disponível em 8 de Maio de 2007).

O ano de 2004 (Espírito Santo *et al.*, 2005) foi o 15º ano mais quente dos últimos 74 anos. A média da T_{\max} do ar foi de 21,1°C, 0,9°C acima do valor médio de 1961-1990. O valor médio da T_{\min} foi de 10,4°C, 0,7°C acima da média verificada entre 1961 e 1990. Refira-se ainda que 2004 foi o 18º ano consecutivo com T_{\min} acima do valor médio determinado para o período (1961-1990). Este ano de 2004 apresentou valores da precipitação muito inferiores aos valores médios de 1961-1990 e foi classificado como um ano extremamente seco. Inversamente ao normal só durante os meses de Agosto e Outubro ocorreram quantidades mensais de precipitação acima da média.

II.1.3. – Geologia

BRAGA

A cidade de Braga está inserida na região cartografada pela folha 5-D da Carta Geológica de Portugal, na escala 1/50 000 cuja notícia explicativa (Ferreira *et al.*, 2000) serve de referência à descrição que se segue.

A região de Braga é dominada essencialmente pela ocorrência de rochas graníticas de idade Hercínica com diferentes granularidades, texturas e composição que se distribuem paralelamente à zona de cisalhamento dúctil Vigo-Régua ou à fracturação tardi-hercínica. Consideram-se três grupos de acordo com a sua instalação durante as últimas fases de deformação hercínica: (1) granitóides sin-F₃, granitos de Gondizalves, Vila Verde e Sameiro; (2) granitóides tardi-F₃, complexos graníticos de Celeiros, Povoia de Lanhoso e Braga; (3) granitóides tardi- e pós-F₃, granito de Briteiros.

Ocorrem pequenas manchas de rochas metassedimentares do Paleozóico. É sobre esta formação que se situa a região de Tibães, local de recolha de uma das amostras analisadas. Existem, igualmente, filões e massas aplíticas e/ou pegmatíticas, filões doleríticos e de quartzo.

A cidade de Braga assenta no Granito de Braga que faz parte do complexo granítico de Braga. Corresponde a um monzogranito biotítico, com rara moscovite, de tendência porfiróide de grão médio a fino, granito que foi largamente utilizado como material de construção nas edificações históricas da cidade.

Os depósitos de cobertura correspondem a unidades atribuídas ao Pliocénico (Formação de Prado), ao Quaternário antigo (depósitos de terraços fluviais (e ao actual e Holocénico (depósitos fluviais não actuais e de solifluxão e vertente).

ÉVORA

A cidade de Évora situa-se na Zona de Ossa Morena da cadeia Hercínica, inserida na região coberta pela folha 40-A da Carta Geológica de Portugal na escala 1/50 000 (Barros e Carvalhosa *et al.*, 1969), publicação que serve de referência à breve descrição que a seguir se apresenta.

Das unidades litológicas constituintes do maciço cristalino de Évora, destacam-se as rochas granitóides sintectónicas que compreendem gnaisses e migmatitos com diferentes texturas e composições mineralógicas também heterogéneas. Estes metamorfizam os diversos metassedimentos (provavelmente do período Câmbrico), com que contactam, tais como: calcários, rochas verdes, quartzitos e micaxistos. Os gnaisses apresentam composição grano-diorítica, quartzo-diorítica e granítica. A biotite e moscovite são os minerais filitosos mais comuns.

As rochas metamórficas predominantes na área abrangida pela folha 40-A, são corneanas calcíticas ou calco-silicatadas. Existem também corneanas pelíticas e mais raramente corneanas de tipo básico, por instalação das rochas granitóides e gnaisses migmatíticos, entre os sedimentos antigos.

As rochas ígneas de idade Hercínica compreendem granitos, porfiróide de grão grosseiro a médio e de grão fino, não porfiróide. A oeste da cidade incluindo ainda uma pequena região da zona intramuralhas existem quartzodioritos e granodioritos de grão médio, não porfiróide.

As rochas sedimentares correspondem a depósitos cenozoicos de aluviões e depósitos de cascalheiras.

Os filões e massas são essencialmente de lamprófiros, microgabros, quartzo, aplitos, pegmatitos, aplito-pegmatitos, e pórfiro granítico deformado, com xistos anfibólicos associados.

TORRE DE MONCORVO

A Vila de Torre de Moncorvo encontra-se cartografada na folha 11-C da Carta Geológica de Portugal, na escala de 1/50000 elaborada por Ferreira da Silva *et al.*, (1989), publicação que serve de referência às informações que se seguem.

A Vila de Torre de Moncorvo localiza-se na Zona Centro-Ibérica, de acordo com as grandes zonas paleogeográficas e tectónicas do Maciço Hespérico, esquematizadas

na Carta Tectónica da Península Ibérica elaborada por Julivert (1974). Toda a área correspondente à folha de Torre de Moncorvo faz parte do Domínio do Douro inferior e, pertence também à sub-bacia norte e noroeste da Zona Centro-Ibérica, ou seja, à bacia metassedimentar do Douro. Localiza-se ainda na parte mais interna da orogenia hercínica da Península Ibérica.

As rochas sedimentares distribuem-se principalmente pelas regiões situadas a sul e sudeste desta folha. São intruídas, a norte e junto ao rio Douro, pelos granitóides da Antiforma de Vila Real – Carviçais e do Maciço de Numão. O Ordovícico, bem representado, aflora no extremo este – sudeste. Corresponde ao limite ocidental do grande sinclínório de Moncorvo, cujo flanco norte corresponde à Serra de Reboredo.

As litologias mais importantes da região cartografada, são, os granitóides hercínicos. A mancha de granitóides hercínicos é rejeitada pela falha da Vilariaça, situada na parte centro-norte da área estudada.

Intrusivos nos metassedimentos e nos granitóides, encontram-se por toda a área filões de quartzo (Qz) e mais localizados, aplito-pegmatitos, pegmatitos, microgabros, lamprofiros e pórfiros graníticos com xistos anfibólicos pontualmente associados.

No “graben” da Vilariaça ocorrem diversos tipos de sedimentos cenozóicos, que incluem as arcoses da Vilariaça, cascalheiras e argilas em terraços, depósitos de vertente, eluviões, coluviões e aluviões. A Serra do Reboredo também é caracterizada pela existência de depósitos de vertente e cascalheiras com quartzito e/ou ferro nas suas vertentes ordovícicas.

A Vila de Torre de Moncorvo apresenta Metassedimentos do Paleozóico dos períodos Ordovícico e Câmbrico.

II.1.4. – Solos: classificação pedológica

No território continental português existem basicamente¹ solos do grupo (3) (Rankers e Vertissolos), (4) (Litossolos, Fluvisolos e Regossolos), (5) (Cambissolos), (7) (Solonchaks) e (9) (Luvissolos, Planossolos e Podzois). Os solos característicos de Évora e Torre de Moncorvo (áreas onde foram desenvolvidos os estudos sobre solos), enquadram-se nos grupos (4), (5) e (9) destacando-se nestas áreas os solos condicionados pelo relevo, principalmente litossolos. Caracterizam-se pela pouca profundidade (menos de 30cm), assentes sobre rocha dura. O pouco volume que

¹ Agência Portuguesa do Ambiente – Atlas do Ambiente Digital (<http://www2.apambiente.pt/atlas>)

apresentam, faz com que os litossolos se sequem ou se alaguem facilmente ou que sejam inclusivamente arrastados. São dominantes em zonas de temperaturas médias elevadas e fraca precipitação, como Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo. Em Portugal Continental, os solos são na generalidade ácidos, excepto aqueles que se desenvolvem sobre rochas graníticas básicas (Ferreira, 2001) e em terrenos com componente carbonatada.

II.2 Meios amostrais e métodos analíticos

II.2.1 – Deposição atmosférica

Para o estudo químico da deposição atmosférica foram estudadas amostras colhidas por deposição seca e total, assim como amostradores passivos que se admite poderão contribuir para a caracterização dessa deposição (depósitos de poeiras e crostas negras).

Obtiveram-se amostras de deposição seca e total (Capítulo III) em colectores colocados no telhado do corpo medieval do antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga. As amostras de deposição seca foram obtidas a partir da deposição no colector durante um período de uma semana sem chuva, e posterior lavagem com um volume fixo de água destilada. As amostras de deposição total correspondem a amostras colhidas após eventos pluviométricos.

Nas amostras assim obtidas foi medido o pH e a condutividade eléctrica. Após passagem por filtros 0,45 μm , foram separadas duas porções em frascos de polietileno para análise de aniões e de catiões.

Os valores de teor em sulfato, teor em nitrato e teor em cloreto, por Cromatografia Iónica com Supressão Química utilizando um equipamento Metrohm Modelo 761 Compact IC (Figura II.5) no Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho.



Figura II.5 – Cromatógrafo iónico Metrohm 761 Compact IC.

A porção dos extractos para análise dos catiões foi, após filtração, acidificada com ácido nítrico *suprapur*. A análise de catiões e elementos traço da fracção solúvel foi realizada por Espectrometria de Emissão de Plasma – ICP-MS no laboratório canadiano ACTLABS usando para o efeito o Espectrómetro Perkin Elmer SCIEX ELAN 6000 ou 6100 (Figura II.6).



Figura II.6 – Espectrómetro ICP-MS Perkin Elmer SCIEX ELAN 6000 ou 6100 (fotografias gentilmente cedidas pelo Dr. Eric Hoffman do ACTLABS - Canadá).

Colheram-se também amostras de deposição seca no interior de edificações através de sistemas que funcionaram como receptores de partículas que designamos por filtros receptores que, como se pode observar na figura II.7, são constituídos por uma placa de *petri* acrílica contendo no seu interior um filtro (Whatman) com 4,5cm de diâmetro, previamente lavado com água destilada.



Figura II.7 – Sistema utilizado para a recolha de partículas e poeiras atmosféricas em zonas abrigadas.

Estes sistemas foram distribuídos por três locais distintos, dois na cidade de Braga, no átrio da Reitoria da Universidade do Minho (7 filtros por período de amostragem) e na agência do Banco de Portugal (8 filtros) e o terceiro nos dois confessionários existentes na Igreja Matriz da Vila de Torre de Moncorvo (9 filtros). Realizaram-se para o efeito quatro campanhas de amostragem. A figura II.9 ilustra um dos locais de colocação dos filtros receptores.



Figura II.8 – Local de colocação dos filtros receptores de deposição seca, no átrio da Reitoria da Universidade do Minho (antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga).

Para o efeito, cada conjunto de filtros foi agitado durante 2 horas em 100 mL de água ultrapura *MilliQ*[®] a 300 rpm num agitador mecânico horizontal. A filtração foi feita recorrendo a uma seringa e a filtros de 0.45 μm . Seguidamente aplicaram-se os protocolos analíticos acima descritos (medição de pH, condutividade eléctrica, análise de aniões e de catiões).

Para o estudo das amostras de crostas negras e de poeiras foi obtido o extracto solúvel em água por colocação de uma massa determinada de amostra num volume conhecido de água ultrapura *MilliQ*[®] realizando, seguidamente, o tratamento indicado para as amostras dos filtros de papel.

II.2.2 – Solos

As amostras de solos urbanos de pavimentos de Évora e Torre de Moncorvo (Capítulo IV) foram colhidas com espátula de plástico armazenadas em sacos de plástico e referenciadas. Para a recolha de amostras de jardins utilizou-se um trado de aço.

Em laboratório procedeu-se à secagem em estufa à temperatura constante de 30 °C. Posteriormente as amostras foram quarteadas e peneiradas para retenção de duplicados da fracção inferior a 2 mm as quais foram submetidas a várias técnicas e métodos de análise que seguidamente se descrevem.

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Esta técnica foi aplicada no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho. Exigiu uma preparação prévia das amostras para que esta análise incidisse sobre as partículas individualizadas, com o objectivo de destruir agregados e assegurar uma boa dispersão de partículas coloidais (Gomes, 1988). Para o efeito colocaram-se as amostras em goblés de vidro às quais foi adicionado um desfloculante químico, o Hexametáfosfato de Sódio, agitando mecanicamente as amostras. Posteriormente as amostras são secas em estufa e peneiradas utilizando uma coluna de peneiros com o sistema ROTAP, (Figura II.9a), durante 10 minutos, para obtenção das classes granulométricas acima dos 63 μm (peneiro ASTM n°230). A análise das partículas de dimensão <63 μm foi realizada utilizando o equipamento da Micromeritics – SediGraph 5100 (Figura II.9b).

(a)



(b)



Figura II.9 – (a) – Sistema ROTAP e (b) – Equipamento Micromeritics - SEDIGRAPH 5100
(Departamento de Ciências da Terra – Universidade do Minho)

A análise com o Sedigraph assenta na determinação do tamanho das partículas por medição da velocidade de sedimentação e determinação da massa da fracção por absorção relativa de Raios-X de baixa energia (Figura II.10). O princípio teórico do método Sedigraph baseia-se no movimento de partículas esféricas em fluidos viscosos. Genericamente, quando uma partícula esférica cai, sob a acção do seu peso, no interior de um fluido viscoso fica sujeita à acção simultânea de 3 forças: o peso, a impulsão e a força de viscosidade que, de uma maneira geral está relacionada com a velocidade a que a partícula se desloca. Dependendo das características do fluido duas situações limite podem acontecer, ou o movimento se dá em regime laminar; ou em regime turbulento. Em ambos os casos atingir-se-á um estado de movimento em que a velocidade de queda é constante (velocidade limite). Isto acontece porque a força de viscosidade que se opõe ao movimento aumenta com o aumento da velocidade do corpo no interior do fluido. No caso do regime laminar, essa força é dada pela lei de Stokes:

$$F_{visc} = 6\pi r\eta v$$

onde r representa o raio do corpo esférico, η a sua viscosidade e v a velocidade instantânea.

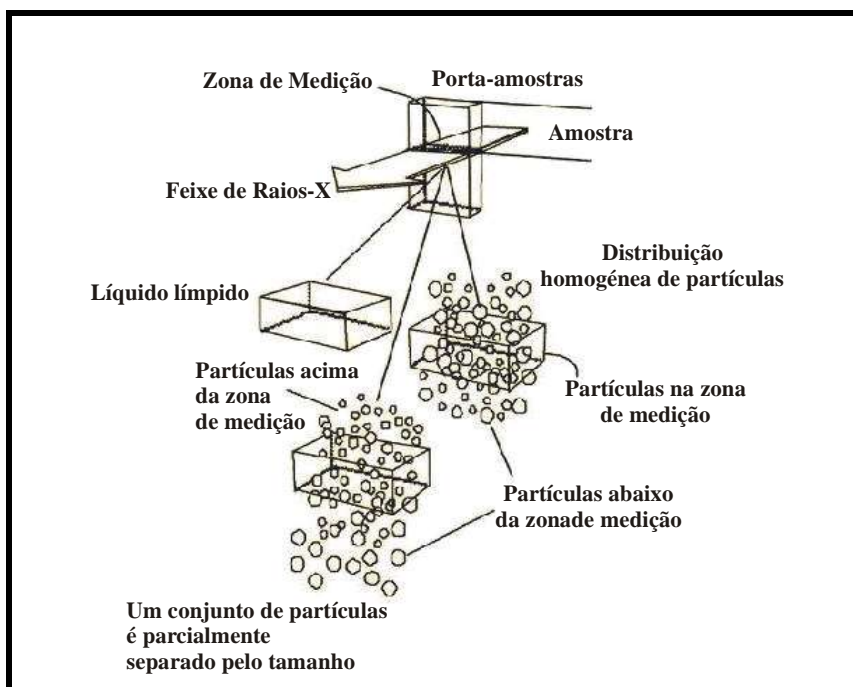


Figura II.10 – Modelo genérico de funcionamento do SediGraph (Adaptado de Webb, 2004).

DIFRACTOMETRIA DE RAIOS - X

Amostras das fracções $<2\text{mm}$ (amostra total) e das amostras orientadas e não orientadas da fracção $<2\mu\text{m}$ (conhecida como fracção argilosa) de solos de Évora e Torre de Moncorvo foram submetidas a difractometria de raios-X (DRX) no Laboratório de Raios-X do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho. A preparação da fracção $<2\mu\text{m}$ foi realizada no Laboratório de Argilas do mesmo departamento sob orientação da Professora Doutora Maria Amália Sequeira Braga. Foram obtidos difractogramas das preparações após secagem ao ar, tratamento com vapores de etileno-glicol e aquecimento a 490°C . Foi utilizado para o efeito o difractómetro Philips PW-1710, (Figura II.11) equipado com monocromador de grafite, fenda de divergência automática e radiação de Cu (40 kV e 30mA). O difractómetro encontra-se conectado a um microcomputador instalado com o programa Philips APD - Ver. 3.6a, que possibilita o armazenamento e algum tratamento dos dados das análises efectuadas. Para a identificação das fases mineralógicas presentes nas amostras analisadas foi utilizado o programa X'Pert Analyser.



Figura II.11 – Difractómetro de Raios – X - Philips PW 1710. (Departamento de Ciências da Terra – Universidade do Minho)

Os difractogramas da fracção $<2\text{mm}$ que correspondem à Amostra Total, permite a análise mineralógica recorrendo a uma estimativa semi-quantitativa em particular dos componentes minerais não argilosos e do conteúdo relativo da fracção argilosa ($<2\mu\text{m}$). Este tipo de amostra não permite a identificação dos minerais argilosos presentes, tendo então de se recorrer a metodologias de separação apropriadas. Na análise da amostra total, o pó, obtido após moagem das amostras de solo em moinho de ágata, foi montado num porta - amostras padrão de alumínio evitando ao máximo a compressão. Pretende-se assim minimizar a orientação preferencial dos cristais que tenham hábitos que facilitem essa orientação, o que poderia traduzir o realce da intensidade de certos máximos de difracção em relação a outros.

A fracção $<2\mu\text{m}$ é a que melhor permite a identificação, caracterização e quantificação dos minerais de argila. Esta fracção é separada por ciclos sucessivos de centrifugação e sifonagem.

Para o estudo por DRX das amostras da fracção $<2\mu\text{m}$ preparam-se dois tipos de montagem das amostras, orientada e não-orientada. Com a primeira pretende-se que os cristais dos minerais argilosos adquiram uma orientação preferencial, isto é, com os planos cristalográficos $\{001\}$ dispostos paralelamente ao plano do porta-amostras. Para obter estas preparações, a fracção $<2\mu\text{m}$ é esfregada e alisada sobre uma lâmina de

vidro. As amostras secam ao ar e são submetidas a DRX. Posteriormente estas submeteram-se a dois tipos de tratamento. No primeiro, cada amostra é colocada sob vácuo num excicador contendo etileno-glicol, para que os vapores deste penetrem mais rapidamente nos espaços intercalares da estrutura de alguns minerais argilosos, expandindo-a. O outro tratamento consistiu no aquecimento a 490 C, o que provoca o colapso das estruturas minerais presentes confirmando desta forma a presença, ou ausência de algumas espécies minerais.

A principal vantagem desta preparação consiste na obtenção do valor d_{001} , útil para a identificação do mineral analisado; A segunda dá origem a um difractograma onde todas as reflexões hkl são observadas e não apenas as 00l como na preparação anterior.

Os difractogramas obtidos foram interpretados com apoio do ficheiro ICDD (International Centre for Diffraction Data) e de informações suplementares disponíveis em Brindley & Brown (1980).

ANÁLISES POR ACTIVACÃO COM NEUTRÕES (INAA)

Realizaram-se análises de alguns elementos maiores e traço da amostra total (<2mm) e das fracções <63 μ m e <2 μ m, pelo método instrumental de Análise por Activação com Neutrões – INAA, no Instituto Tecnológico e Nuclear – ITN, tendo-se utilizado o Reactor Português de Investigação (RPI) como fonte de neutrões. Os materiais de referência seleccionados foram o GSD-9 (sedimento) e o GSS-1 (solo) do IGGE (Institute of Geophysical and Geochemical Prospecting), recorrendo aos valores tabelados por Govindaraju (1994). Detalhes relativos a este método analítico encontram-se publicados em Gouveia & Prudêncio (2000).

EXTRACTO SOLÚVEL EM ÁGUA

Os extractos solúveis em água das amostras de solo foram obtidos por agitação de 10 g de amostra de solo (<2mm) em 100 mL de água ultrapura Milli-Q© durante 2 horas a 300 rpm num agitador mecânico horizontal e de seguida as soluções foram centrifugadas durante 15 minutos a 2000 rpm. Posteriormente foi desenvolvido o protocolo descrito na secção II.2 (deposição atmosférica) para o tratamento de extractos solúveis em água.

II.2.3 – Análise de isótopos de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$)

Os estudos de geoquímica isotópica (Capítulo V) incidiram sobre isótopos de enxofre determinados na fracção solúvel em água, uma vez que os estudos que têm sido desenvolvidos nos monumentos da cidade indicaram a frequente presença de sulfatos em diversos objectos arquitectónicos e associados com diferentes patologias. Estes estudos envolveram um vasto leque de meios amostrais, principalmente patologias da pedra (crostas negras, placas e escamas, eflorações salinas), colonização biológica sob a forma de líquenes, patologias de rebocos (eflorescências salinas), e depósitos de poeiras atmosféricas, a sua maioria no centro histórico da cidade de Braga.

A extracção de sulfatos solúveis em água, para análise de isótopos estáveis, foi realizada no ICAT (Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia) da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, sob a supervisão do Dr. Rodrigo Maia.

A cerca de 1 grama de amostra moída adiciona-se 50 mL de água ultrapura MilliQ[®]. Depois de homogeneizar em ultra-sons as amostras são levadas à ebulição durante 20 minutos e após arrefecimento filtradas reservando o filtrado. O resíduo é tratado com 50 mL de água ultrapura MilliQ[®] repetindo o processo até perfazer 150 mL de filtrado. Adiciona-se NaOH (40%) até se obter um pH básico, a solução é centrifugada durante 5 minutos a 5000 rpm, filtrada com filtro de 0,22 μm e neutralizada com HCl concentrado. A 1 mL de HCl concentrado juntar 5 mL de água de Bromo, evaporar o Bromo por aquecimento e adicionar 10 mL de BaCl₂ a 10%. Deixar repousar a solução uma noite para formação do precipitado Sulfato de Bário (BaSO₄). Filtrar o precipitado novamente com filtro de 0,22 μm tratar com água ultrapura MilliQ[®] e levar à estufa.

As amostras estão assim prontas para determinação de $\delta^{34}\text{S}$. A análise da razão isotópica do enxofre foi levada a cabo num espectrómetro de massa de razão de isótopos estáveis ISOPRIME (Micromass, UK), (Figura II.12a), sobre a espécie gasosa simples SO₂, obtida do Ba₂SO₄ por combustão num analisador elementar EUROEA (EuroVector, Itália) (Figura II.12b), acoplado ao espectrómetro de massa para análise em modo de fluxo contínuo. A exactidão dos resultados foi garantida por retro-calibração recorrendo aos padrões internacionais IAEA N1 e NBS127 (Agência Internacional de Energia Atómica, Viena, Áustria). A precisão interna das análises foi

de 0,23‰. Para a amostra de líquenes foi determinado o $\delta^{34}\text{S}$ na amostra total devido aos baixos teores em sulfato.

(a)



(b)



Figura II.12 – Equipamentos envolvidos na análise dos isótopos de enxofre no ICAT: (a) – espectrómetro ISOPRIME (Micromass, UK) e (b) - analisador elemental EUROEA (EuroVector, Itália).

III – DEPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA: BRAGA E TORRE DE MONCORVO



III.1 – Composição da atmosfera. A poluição atmosférica.

A atmosfera é a esfera geoquímica externa da Terra. Não é fácil estabelecer sua composição mas são apresentados alguns dados genéricos com base em Winkler (1994) e Aires-Barros (2001) A atmosfera da Terra que sustenta a vida animal e vegetal resulta da combinação de gases e vapores, e tem a composição básica de 78% de azoto (N_2) 21% de oxigénio (O_2) e 1% de dióxido de carbono (CO_2) por volume. Contém ainda valores traço de árgon (Ar) e um número variável de impurezas (poluentes) como o SO_2 , SO_3 , NO_x , O_3 Cl_2 e oxidantes orgânicos (Winkler, 1994).

Muitos dos componentes considerados poluentes já existem no ar puro, mas, na atmosfera poluída, a sua concentração pode aumentar devido a actividades antrópicas, especialmente nas áreas com maior pressão urbana ou próximo das grandes fontes de emissão de poluentes, principalmente indústrias. Ao longo das últimas décadas a poluição atmosférica aumentou consideravelmente em todos os países industrializados. Têm sido recorrentes os estudos sobre a acção dos CFC's (clorofluorocarbonetos) na destruição da camada do ozono e a acção do CO_2 na modificação da distribuição do balanço energético da Terra quer pelo efeito de estufa quer pelo fenómeno conhecido como "chuva ácida (Millet et al., 2001).

O património localizado em ambiente urbano está exposto a agentes atmosféricos, gases ou material particulado que genericamente são denominados poluentes. Segundo Dionísio (2002), o património funciona como receptor de poluentes atmosféricos. A emissão de gases atmosféricos e a deposição de aerossóis são dois dos principais processos de degradação ambiental que ocorre na superfície externa de monumentos e edifícios históricos (Winkler, 1994). Um dos efeitos da poluição atmosférica particulada é o escurecimento da superfície da pedra (Aires-Barros, 2001).

O material particulado contido na atmosfera, como por exemplo as poeiras, tem uma composição muito complexa. Para além de contribuírem, pela sua deposição na superfície da pedra, para a sujarem, prejudicando assim o seu aspecto estético, criam também condições ideais para os processos de oxidação catalisados pelas partículas de carbono e de outros metais presentes no pó. Intervêm ainda noutros processos tais como: formação de nuvens e precipitação, radiações atmosféricas e influenciam reacções químicas como por exemplo a oxidação do SO_2 . Estas partículas quando

observadas ao microscópio electrónico de varrimento apresentam forma esférica e que podem ser, morfológicamente, porosas, ou de superfície lisa. Ao primeiro tipo pertencem partículas de superfície irregular, carbonatadas, com elevado conteúdo em enxofre, ao segundo tipo, partículas maioritariamente constituídas por silício e alumínio provenientes dos aluminossilicatos e por pequenas quantidades de outros metais como ferro e titânio e ainda quantidades mínimas de cálcio e enxofre. Por vezes as partículas esféricas lisas são unicamente constituídas por óxidos de ferro.

A degradação da pedra é induzida pela actuação de vários tipos de poluentes e fenómenos catalisadores das reacções químicas que ocorrem e conduzem ao aparecimento de produtos de alteração. São vários os poluentes presentes na atmosfera que têm uma acção importante na deterioração da pedra, sendo por isso muito difícil, se não impossível, quantificar o efeito de cada um isoladamente. Os mais importantes são, os compostos oxigenados do enxofre, o dióxido de carbono, óxidos de azoto, ácido clorídrico e cloretos, ácido fluorídrico e fluoretos, ácido sulfídrico, ozono, amónia e poeiras. Os poluentes presentes em atmosferas de zonas industriais e de grandes núcleos populacionais ao acidificarem as chuvas locais afectam negativamente as rochas naturais utilizadas como revestimento ou na construção de edifícios (Silva & Simão, 1997). O dióxido de enxofre é o poluente de acção mais nefasta, pois é o maior responsável pela formação de crostas negras, cujo componente principal é o sulfato de cálcio (frequentemente sob a forma de gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Dados recentes consideram o carbono, a seguir ao enxofre, como o elemento atmosférico mais importante a provocar alterações nas superfícies exteriores de edifícios (Sabbioni et. al., 1995, 2000, 2001). O efeito catalizador de partículas carbonatadas, provenientes da fuligem e partículas metálicas originadas pela acção de combustíveis fósseis, resultam na aceleração da taxa de fixação do SO_2 atmosférico (Rodríguez-Navarro & Sebastian, 1996). Nas crostas negras podem encontrar-se aniões inorgânicos, como, formatos, acetatos e oxalatos (Sabbioni et. al., 2003). Os dois primeiros parecem formar-se por acção de poluentes atmosféricos primários e secundários. Os oxalatos originam-se pela acção do metabolismo de microrganismos e de tratamentos das superfícies com substâncias impermeabilizantes.

A emissão para a atmosfera de SO_2 produzido por actividades civis e industriais é apontada como a causa principal do decaimento acelerado da superfície da pedra observado nas últimas décadas (Primerano et al., 2000). Vários estudos entre os quais os

de Rodriguez-Navarro & Sebastian, (1996), Zappia et al. (1998), Carta et al. (2005) concluíram separadamente que a sulfatação da pedra e de materiais utilizados na construção, como as argamassas é um prelúdio para danos mais sérios e é o resultado da lenta oxidação de SO_2 a H_2SO_4 e a subsequente neutralização deste pelos seus constituintes básicos (por exemplo o CaCO_3 em rochas calcárias).

A maioria dos estudos realizados dá particular atenção à alteração de monumentos e edifícios construídos com rochas carbonatadas, preterindo aqueles construídos com rochas graníticas devido à natureza destas, pois são mais resistentes à meteorização, ou mesmo outros materiais de construção como as argamassas

O grau de alteração sofrido pela pedra está relacionado não só com a composição qualitativa e quantitativa dos poluentes atmosféricos como com as características da própria pedra, ou seja depende das condições de exposição e do tipo de pedra (Maravelaki-Kalaitzaki, 2001). Assim, a sua composição química (substâncias reactivas) e mineralógica (minerais susceptíveis de meteorização), ligação entre partículas, dimensão dos grãos e as suas características físicas (porosidade, superfície específica, porometria) são parâmetros de que depende a sua susceptibilidade aos agentes agressivos. Compreende-se portanto que o ataque e destruição da pedra resultem de uma interligação complexa de factores, de difícil análise (Aires-Barros, 2001).

A avaliação da acção da poluição sobre a pedra dos monumentos necessita ainda de muita investigação conduzida quer em laboratório quer “in situ”, e tem sido objecto de estudos a nível internacional. Mais do que a concentração momentânea no ar de um determinado agente agressivo importa a quantidade que é absorvida por unidade de superfície na unidade de tempo.

III.2 – Processos de deposição seca e húmida: interacção atmosfera-rocha

É difícil determinar quanta da deterioração observada em monumentos e edifícios construídos em pedra, é devida à “chuva ácida” já que a sua acção, tal como já foi referido, não é limitada a um mecanismo. É mais o resultado da interacção de vários mecanismos de deterioração, muitos dos quais também ocorrem em processos de meteorização natural. É então fácil concluir que, a alteração do património é devida à acção de um corpo de fenómenos e à sua sinergia (Millet et al., 2001).

O estado da atmosfera e os seus componentes sólidos, líquidos e gasosos actuam sobre as rochas dos monumentos por intermédio de três categorias de mecanismos de decaimento, físicos, químicos e biológicos, já descritos no Capítulo I. Estes mecanismos estão dependentes do tipo de deposição sobre a superfície da pedra do monumento (Aires-Barros, 2001). Há dois tipos de deposição, a deposição seca e a deposição húmida.

A primeira, refere-se à deposição de poluentes, gases e partículas, na ausência de precipitação. Envolve basicamente duas etapas, o movimento descendente dos componentes da atmosfera normal ou contaminada até ao seu contacto com os elementos da superfície dos edifícios e monumentos históricos e a sua absorção ou adsorção nesses elementos. Os gases são os principais contribuintes para a deposição seca e em geral é devido à proximidade de fontes poluidoras (Charola, 1998).

A deposição húmida só ocorre na presença de precipitação e é, em geral, muito mais eficiente que a deposição seca. As substâncias presentes na atmosfera depositam-se sobre os monumentos dissolvidas em gotas de chuva e/ou humidade, sendo o primeiro fenómeno mais eficiente que o segundo. Este processo está condicionado por dois aspectos, a dimensão das gotas de precipitação, o que afecta a velocidade terminal e a área de contacto, e a eficiência da quantidade de moléculas de gás englobadas pela gota de chuva e isso depende da natureza do gás, (Miranda, 2001). Como já se referiu a precipitação é o principal contribuinte para a deposição húmida para além de transportar substâncias poluentes a longas distâncias que só em condições ambientais específicas podem ter um efeito significativo (Charola, 1998).

Todos estes processos são muitas vezes antecidos por um conjunto de reacções químicas e fotoquímicas que transformam os poluentes, em espécies solúveis, ou então funcionam como catalizadores no processo de conversão gás – partícula

(Miranda, 2001). Podemos referir como exemplo os casos do dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de carbono (CO_2), e a amónia (NH_3).

O ciclo do SO_2 na atmosfera e os mecanismos da sua acção sobre as pedras dos monumentos podem ser diversos e muito complexos. Há três caminhos possíveis (Van Grieken, 2001) (1) deposição do SO_2 a seco, que é um mecanismo lento mas contínuo; (2) deposição húmida do SO_2 por conversão em sulfato na fase gasosa seguida de assimilação do sulfato pelo aerossol existente, para posterior deposição sobre a superfície; (3) a deposição húmida do SO_2 por absorção em água por dissolução, com oxidação na fase aquosa do SO_2 dissolvido, seguida de deposição sobre a superfície. É por intermédio destes mecanismos que o SO_2 transforma a calcite de arenitos e calcários em gesso, produto mais poroso e solúvel. Este fenómeno é o responsável pela formação de crostas negras. A oxidação do SO_2 é promovida quer por reacções com o NO_2 e o ozono, ou simplesmente com o O_2 devido à humidade relativa elevada e/ou óxidos metálicos presentes nas partículas atmosféricas, e/ou cinzas de material carbonatado emitido por unidades industriais ou libertadas pela combustão de motores em áreas urbanas. Neste processo as partículas atmosféricas que absorvem a luz solar depositam-se e acumulam-se na superfície, formando camadas que reduzem a quantidade de luz reflectida pela mesma.

Em áreas húmidas, a deposição de SO_2 deve-se principalmente à sua remoção por precipitação atmosférica ou por rain-out, enquanto em áreas secas, a deposição seca pode contribuir na sua grande maioria para deposição ácida. A avaliação do impacto ambiental da deposição seca de SO_2 requer a deposição cumulativa à superfície através da qual muitas poderão ser transferidas para ambientes terrestres (Delmelle et al., 2001). A variável usada para estimar o processo de deposição cumulativa num certo período de tempo é a média temporal da velocidade de deposição seca (V_d), a qual está relacionada com a média temporal do fluxo de massa por unidade de área e com a sua concentração. Como o V_d varia principalmente com o tipo de superfície, velocidade do vento, estabilidade atmosférica entre outros factores, é muito difícil de ser estimada. Adicionalmente as concentrações atmosféricas de SO_2 também não são facilmente quantificadas, devido às suas variações durante um dia, de dia para dia, e de estação para estação (Bourque & Arp, 1996, Delmelle et al., 2001).

O CO_2 é, como se referiu, um constituinte normal da atmosfera e em condições naturais a sua proporção mantém-se sensivelmente constante, pois, embora esteja sempre a ser produzido pela respiração dos animais, o equilíbrio é restabelecido pelas

plantas através da fotossíntese. Porém, quando a sua concentração aumenta muito, nas atmosferas urbanas ou industriais, pode ser considerado como um poluente.

O NH_3 é o único poluente básico que afecta as pedras. Surge na atmosfera como resultado de actividades agrícolas e industriais ou produzido por bactérias autotróficas nitrificantes nos solos. O NH_3 reage rapidamente com sulfatos acídicos formando sais de amónio, compostos neutros ou parcialmente neutros, que penetram nas microfissuras que cristalizando, formam eflorescências ou subeflorescências, deteriorando assim o material pétreo (Cyrus et al., 1995, Charola, 1998).

Existem vários fenómenos que interrelacionam os processos de deposição, microclima e o tamanho das partículas (Aires-Barros, 2001), tais como a difusão Browniana, particularmente efectiva para partículas finas em ambientes de temperatura elevada; o transporte de partículas de pequena e média dimensão produzidas por gradientes de temperatura – termoforese, que provoca o desgaste de superfícies, a baixas temperaturas, protegendo as mesmas a uma temperatura mais elevada; a difusão de vapor de água e moléculas de ar seco – difusoforese, em associação com o fluxo hidrodinâmico de Stefan gerado quando ocorre a condensação de vapor de água no monumento (o que força a deposição) ou se evapora nele (que evita a deposição); deposição aerodinâmica ou impacto por inércia de grandes partículas quando a inércia da partícula é superior à viscosidade do ar, mecanismo importante na presença de turbulência ou quando o fluxo de ar se origina a partir de uma superfície vertical se esta é ou está a uma temperatura mais elevada ou mais baixa que o ar circundante; por último a captura electrostática de partículas, favorecida em ambientes secos.

III.3 – Amostragem deposição atmosférica

O estudo da deposição atmosférica envolveu os seguintes meios de amostragem: i) colheita de amostras de deposição atmosférica em Braga e Évora (principalmente poeiras e crostas negras, Tabelas III.1 e III.2); ii) deposição em filtros de papel (em locais interiores) (Tabela III.3) e iii) treze amostras deposição seca e deposição húmida em recipientes exteriores colhidas no topo do corpo medieval do Antigo Palácio Arquiepiscopal (ver Fig. III.1) entre os anos de 2003 e 2005

Tabela III.1 – Localização das amostras de deposição atmosférica em Braga

AMOSTRAS	LOCALIZAÇÃO
CN1	Crostas negras. Igreja da Misericórdia
CN2	Crostas negras. Igreja da Misericórdia
CN3	Crostas negras. Antigo Palácio Arquiepiscopal
CN4	Crostas negras- Rua dos Biscainhos
CN5	Crostas negras- Agência Banco de Portugal
CN6	Crostas negras- Agência Banco de Portugal
P1	Poeiras- parque de estacionamento (zona abrigada)
P2	Porta de entrada da Reitoria da Univ. do Minho (antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga)
P3	Poeiras- edifício pertencente à Reitoria da Universidade do Minho- Largo do Paço/Braga
P4	Poeiras- Av. da Liberdade (em diferentes superfícies: metal, granito, pinturas)/Braga
P5	Poeiras em granito- Av. da Liberdade/Braga
P6	Poeiras- Av. Central e Rua dos Chãos/Braga
P7	Poeiras- Igreja da Misericórdia/Braga
P8	Poeiras- Igreja da Misericórdia/Braga
P9	Poeiras- Igreja da Misericórdia/Braga
P10	Poeiras- Igreja da Misericórdia/Braga

Tabela III.2 – Localização das amostras de deposição atmosférica em Évora.

AMOSTRAS	LOCALIZAÇÃO
PE1	Poeiras em fachadas de edifícios/Évora
PE2	Poeiras em claustro da arcada- Largo Luís de Camões
PE3	Poeiras- Rua de Eborim

Em relação à deposição em filtros de papel, foram realizadas amostragens em três locais (dois em Braga e 1 em Torre de Moncorvo) nos períodos indicados na Tabela III.3.

Tabela III.3 – Períodos de amostragem por deposição em filtros de papel

Referência	Data início	Data recolha	Localização
DLP1	2003/07/14	2003/11/13	Braga – Átrio da reitoria da Universidade do Minho – Corpo Renascentista do antigo Palácio Arqueiepiscopal de Braga
DLP2		2004/04/16	
DLP3		2004/09/7	
DLP4		2005/03/7	
DBP1	2003/07/3	2003/11/13	Braga – Agência do Banco de Portugal (Avenida Central)
DBP2		2004/04/16	
DBP3		2004/09/7	
DBP4		2005/03/7	
DM1	2003/07/7	2003/11/14	T. Moncorvo – Confessionários da Igreja Matriz
DM2		2004/04/16	
DM3		2004/09/6	
DM4		2005/03/8	



Figura III.1 – Local de colheita das amostras de precipitação seca e total.

III.3.1 – Análise química dos resultados.

Os resultados das amostras de deposição seca (obtidas durante períodos em que não ocorreram eventos pluviais) e precipitação total (corresponde a períodos de exposição seca + eventos de precipitação) colhidas no antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga são apresentados na figura III.2. Nas amostras de deposição seca o cálcio é claramente o catião que atinge teores mais elevados, enquanto os outros três catiões analisados apresentam intervalos de valores semelhantes. Valerá a pena destacar o aumento da importância do magnésio nas amostras de deposição seca em relação às amostras da deposição total que poderá representar o efeito da contaminação pelas argamassas. Nas amostras de deposição total existe algum predomínio dos teores em sódio e em cálcio. Em relação aos aniões, os intervalos de valores sobrepõem-se quer nas amostras da deposição seca quer nas amostras da deposição total.

A projecção em diagramas ternários (Figura III.3) mostra que o cálcio é o catião claramente predominante nas amostras de deposição seca (sendo sempre superior a 50% dos catiões principais) e em várias das amostras da deposição total.

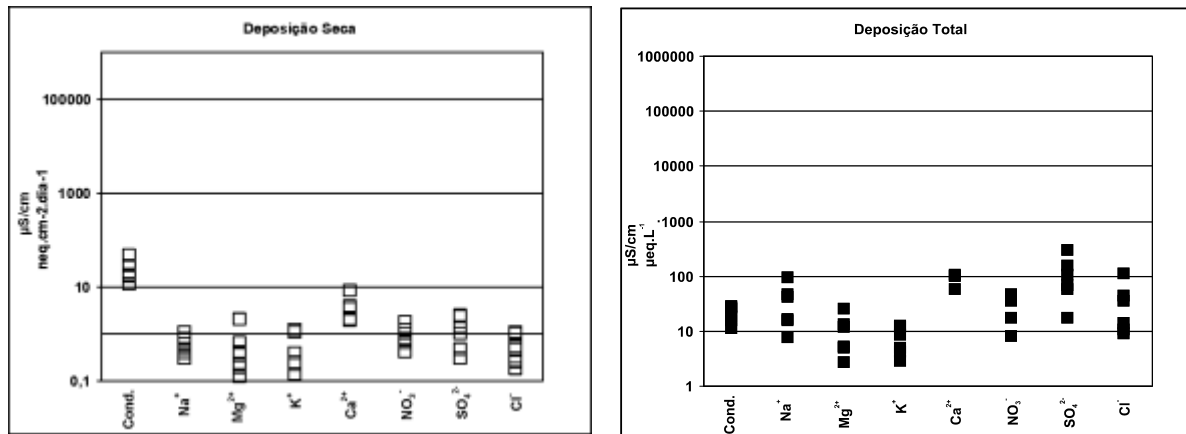


Figura III.2 – Valores de condutividade eléctrica, catiões e aniões principais em amostras de deposição seca e total.

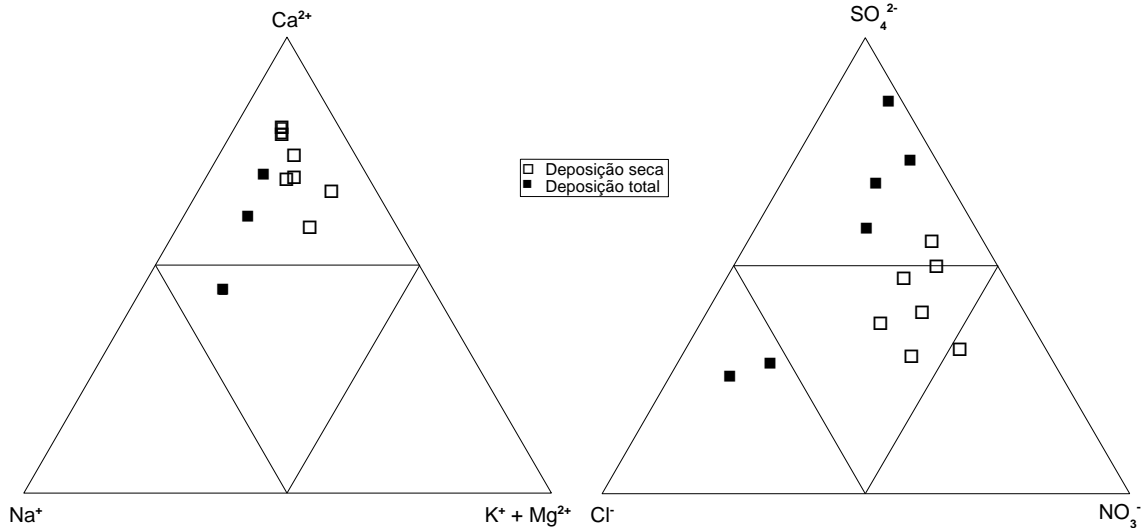


Figura III.3 – Diagramas ternários dos iões principais de amostras de deposição seca e de deposição total colhidas no antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga.

Os resultados das amostras de crostas negras (Figura III.4) mostram a clara predominância do cálcio e do sulfato nestas amostras (como seria de esperar nestas patologias formadas por agregados de gesso). Estas tendências são realçadas nos diagramas ternários apresentados na (Figura III.5) Da análise dos valores absolutos e da projecção nos diagramas ternários destaca-se, também, a importância do nitrato na fracção aniónica (após o sulfato). A presença de nitratos em crostas negras já foi referida por Dionísio (2002) no Claustro da Sé de Lisboa.

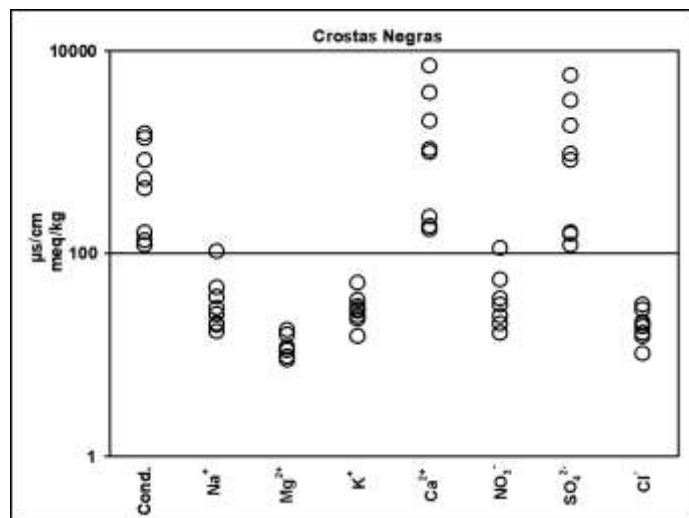


Figura III.4 - Resultados de condutividade eléctrica e dos catiões e aniões principais em amostras de crostas negras da cidade de Braga.

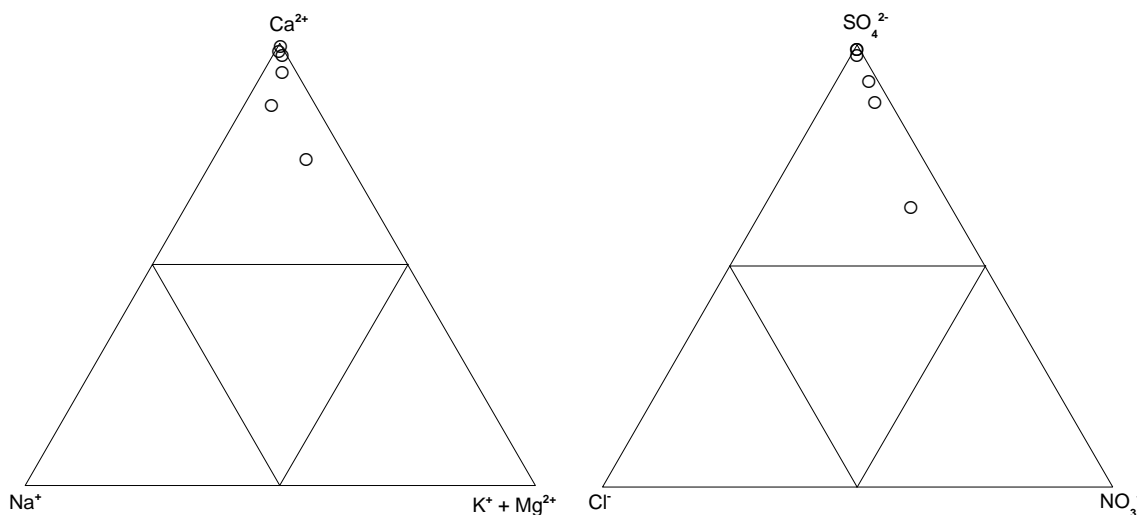
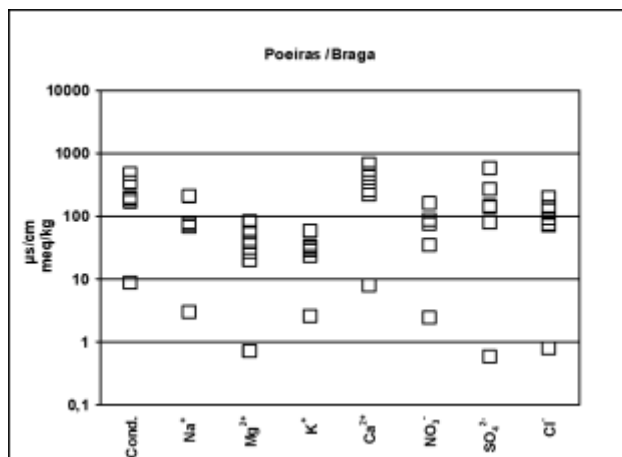


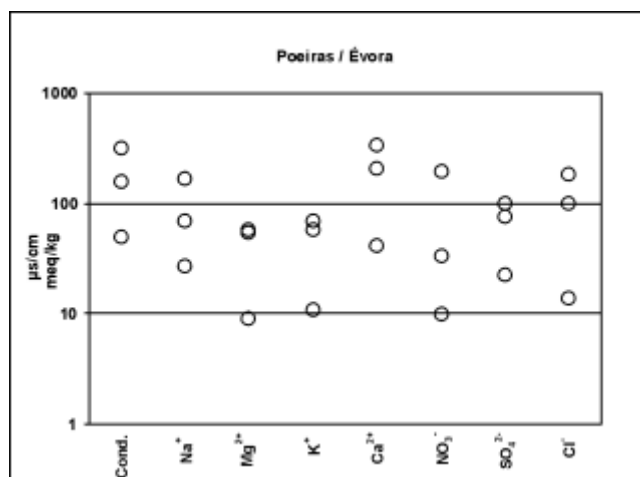
Figura III.5 - Diagramas ternários dos iões principais de amostras de crostas negras de Braga.

No estudo das amostras de poeiras distinguiram-se três grupos: amostras da cidade de Braga, amostras da cidade de Évora e amostras da igreja da Misericórdia (Braga). A separação das amostras da igreja da Misericórdia das outras amostras da cidade de Braga deve-se a este conjunto apresentar características peculiares que, se admite, são devidas ao efeito da abundância de crostas negras neste monumento (Alves & Matias, 2005). Apesar do pequeno número de amostras (resultante sobretudo da dificuldade de colheita destas amostras, nomeadamente das quantidades necessárias para a realização das análises), os resultados dos iões principais (Figura III.6) mostram uma marcada tendência para o predomínio do cálcio entre os catiões principais. As amostras da igreja da Misericórdia mostram também um claro predomínio do sulfato entre os aniões (que, como foi já referido, poderá ser atribuído à contribuições das crostas negras presentes neste edifício). A projecção destes resultados em diagramas ternários dos iões principais (Figura III.7) realça o predomínio do cálcio, entre os catiões, em todas as amostras colhidas.

(a)



(b)



(c)

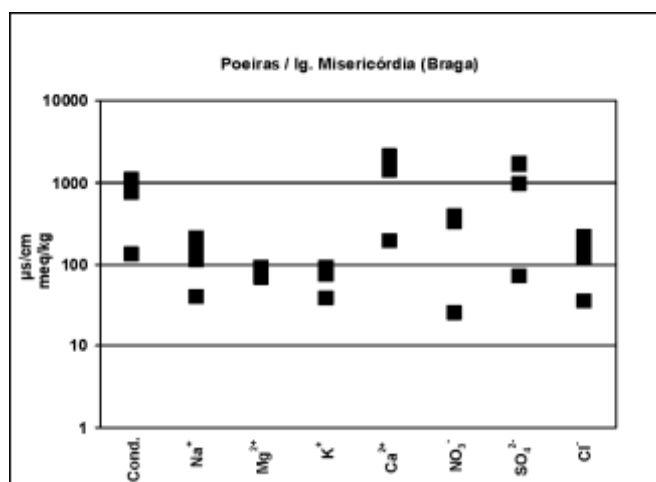


Figura III.6 – Resultados de condutividade eléctrica e dos catiões e aniões principais em amostras de poeiras da cidade de Braga (a) e de Évora (b), assim como o conjunto de amostras colhidas na fachada principal da igreja da Misericórdia (Braga) (c).

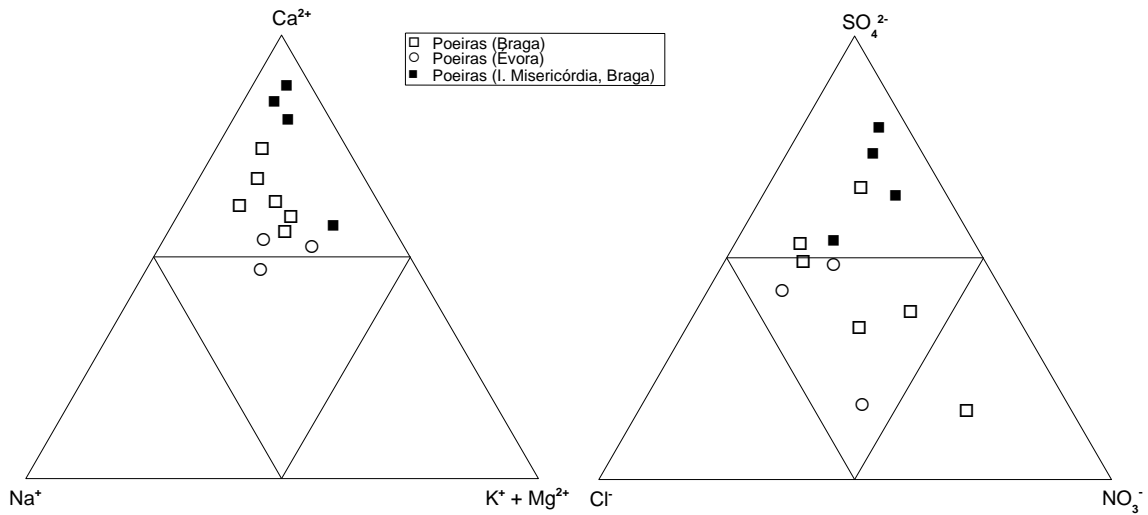
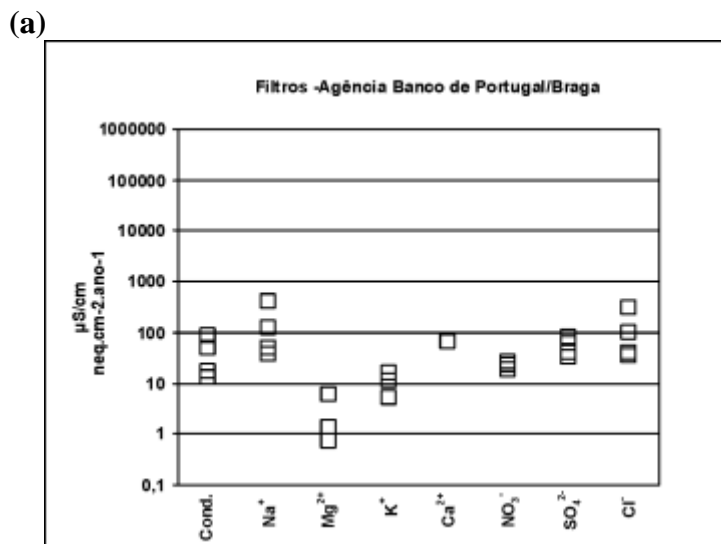
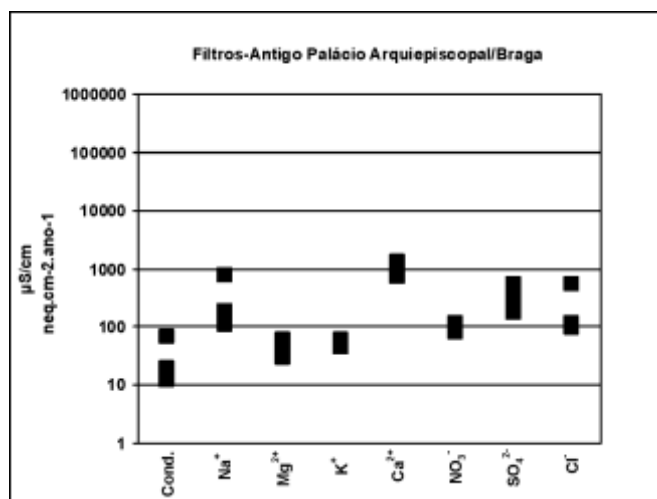


Figura III.7 - Diagramas ternários dos iões principais de amostras de poeiras colhidas em locais de Braga (incluindo um conjunto colhido na igreja da Misericórdia) e de Évora.

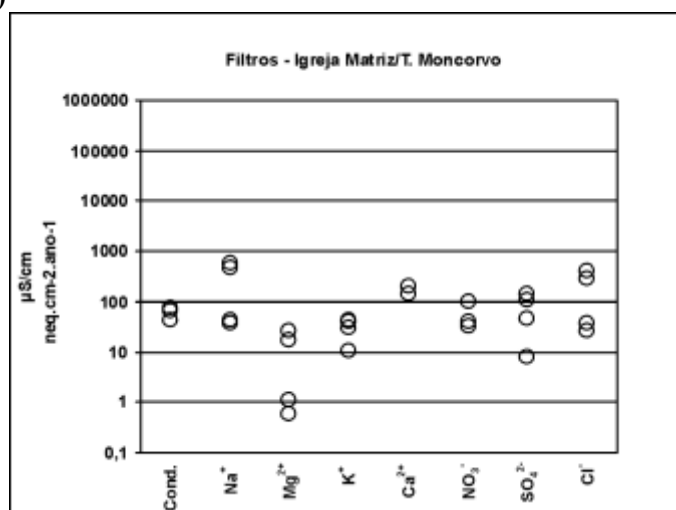
Dos resultados obtidos nas amostras dos filtros (Figura III.8) importa destacar que os teores mais elevados são encontrados nas amostras do antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga e que nestas amostras (a semelhança dos resultados obtidos nos outros tipos de amostras colhidas na cidade de Braga) o cálcio tende a ser o ião com maiores teores e que o sulfato é o anião com intervalo de valores mais elevados. O predomínio do cálcio e do sulfato nas amostras colhidas nos filtros colhidos no antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga é suportado pela projecção nos diagramas ternários dos iões principais (Figura III.9), especialmente no que diz respeito ao cálcio. Apesar das limitações inerentes ao pequeno número de amostras, estes resultados poderão reflectir o efeito da ocorrência de crostas negras na porta principal deste edifício.



(b)



(c)



(d)

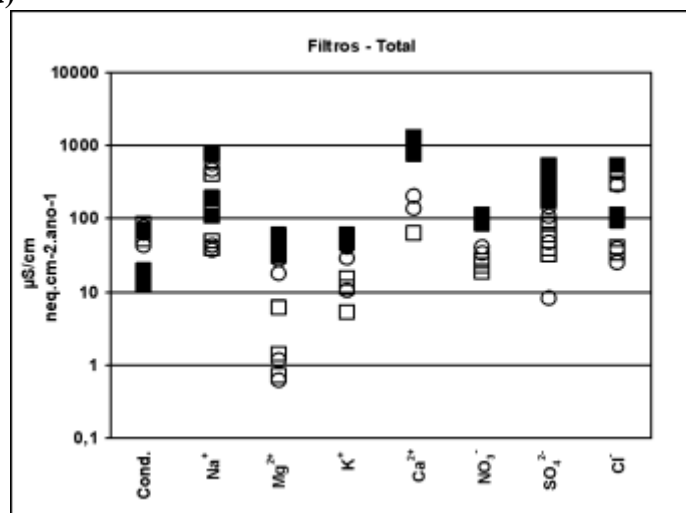


Figura III.8 – Resultados de condutividade eléctrica, catiões e aniões principais em amostras de filtros colocados na Agência do Banco de Portugal em Braga (a), na entrada para o antigo Palácio

Arquiepiscopal no Largo do Paço em Braga (b) e na igreja Matriz de Torre de Moncorvo (c). Em (d) estão projectados os resultados totais obtidos nos locais referidos.

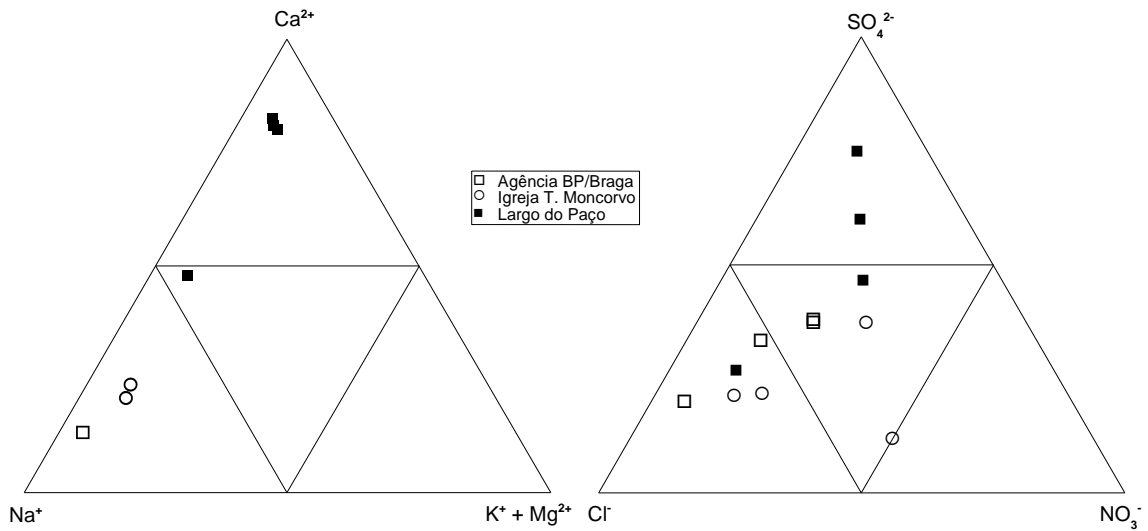
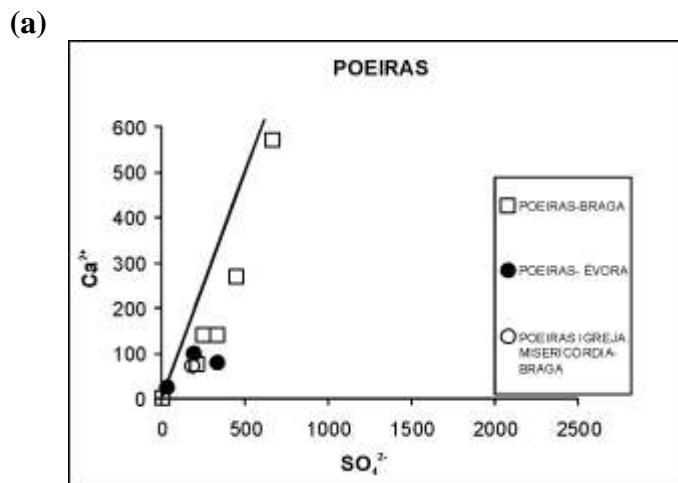


Figura III.9 - Diagramas ternários dos iões principais de amostras de filtros colocados na Agência do Banco de Portugal em Braga, na entrada para o antigo Palácio Arquiepiscopal no Largo do Paço em Braga e na igreja Matriz de Torre de Moncorvo.

Com excepção das amostras de deposição total, existe tendência geral nas amostras de poeiras e filtros (Figura III.10 (a) e (b)) para uma associação entre o sulfato e o cálcio, sendo os teores de cálcio geralmente superiores.



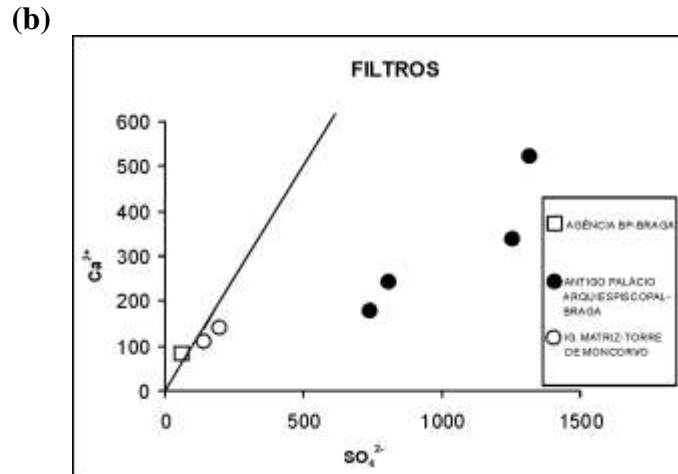
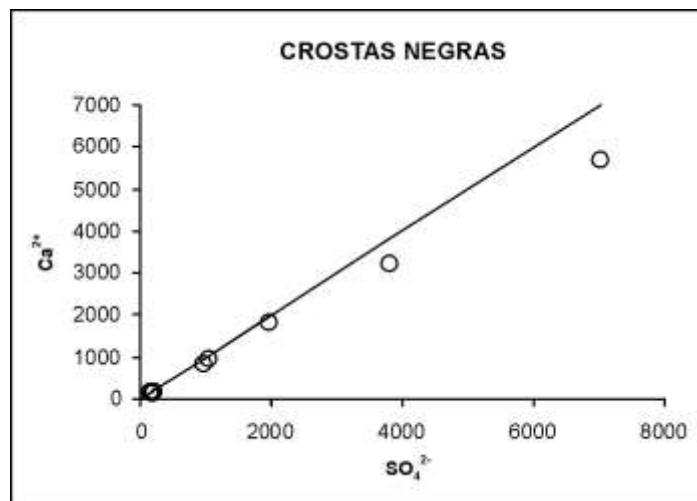


Figura III.10 – Projecção dos valores de SO_4^{2-} e Ca^{2+} em amostras de (a) poeiras e (b) filtros.

Nas amostras de crostas negras e nas amostras de poeiras da Igreja da Misericórdia é possível definir uma boa correlação com declive unitário (ou próximo), traduzindo a abundante formação de gesso (Figura III.11 (a) e (b)).

(a)



(b)

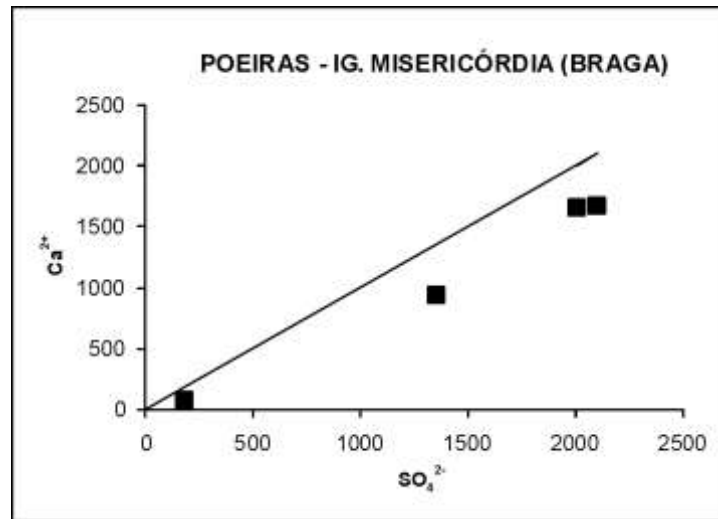


Figura III.11 – Projeção de Ca^{2+} e SO_4^{2-} em amostras de (a) crostas negras e (b) poeiras recolhidas na Igreja da Misericórdia em Braga.

Nas crostas é evidente o predomínio (esperado) do sulfato e do cálcio (em proporções próximas do 1:1). Todavia no diagrama triangular dos aniões (Figura III.3) é possível observar alguma importância do nitrato.

**IV – ESTUDO E ANÁLISE DE
SOLOS URBANOS: ÉVORA E
TORRE DE MONCORVO**



IV.1 – Solos urbanos: conceito e classificação

Tradicionalmente, o solo é definido como, meio natural para o desenvolvimento das plantas terrestres, tal como se formou (solo dito *natural*), ou mais ou menos modificado como resultado da sua utilização pelo Homem, representando uma fase relativamente superficial e instável de um vasto processo geológico (Botelho da Costa, 1999).

Este conceito tem sofrido evoluções e reajustamentos de acordo com a necessidade de classificação de solos que não se enquadram nesta definição. Estão nesta situação os “solos urbanos e industriais”. Para o efeito a FAO tem formado grupos de trabalho específicos designados genericamente *WRB (World Reference Base for Soil Resources)*, referidos seguidamente por *WRB 1998* (Deckers et al., 1998) e *WRB 2006* (Rossiter, 2004) com o objectivo de classificar esse tipo de solos. O *WRB 2006* (Rossiter, 2004) define solo como:

“material não consolidado ou consolidado por pedogénese recente, que se deposita e se distingue da rocha mãe, ou que está subjacente e em continuidade com o pavimento ou água até aos 2 metros de profundidade.”

O grupo de trabalho da *WRB 2006*, divide os solos urbanos, tendo como critério a sua origem, nos seguintes grupos:

(1) – Solos mais ou menos naturais, como os que se encontram fora das áreas urbanas, incluindo solos com alguma interferência urbana, tal como mistura de lixos industriais, mas cujas propriedades são idênticas aos seus congéneres rurais. A influência antrópica está limitada ao cultivo normal do solo. Dos 30 grupos de referência da *WRB 1998*, só um grupo, os Antrossolos, não incluíam este tipo de solos.

(2) – Solos naturais profundamente alterados por actividades agrícolas: jardins localizados em áreas urbanas. Correspondem à maioria dos Antrossolos Hórticos da *WRB 1998*.

(3) – Solos antropicamente alterados a partir de materiais naturais *in situ* por processos como compactação, fragmentação e ajardinamento de terrenos. Classificados como Regossolos na *WRB 1998*.

(4) – Solos de material natural, manipulados fora do local de formação, são frequentemente compactados artificialmente. Classificados como Regossolos na *WRB 1998*.

(5) – Solos formados por materiais manipulados, por definição depositados pelo Homem. As propriedades dos solos são dominadas pelo tipo de material. Classificados como Regossolos na *WRB 1998*.

(6) – Solos onde se localizam lixeiras: entulhos, detritos, escórias e cinzas. Classificados como Regossolos na *WRB 1998*.

(7) – Solos de pavimentos e os seus materiais adjacentes não-consolidados. Estes solos não foram classificados na *WRB 1998*.

Para colmatar lacunas surgidas no trabalho da *WRB 1998* (Deckers et al., 1998) o grupo de trabalho da *WRB 2006* (Rossiter, 2004) propõe a criação de um novo grupo de referência, os Tecnossolos, alterando desta forma a classificação de Regossolos atribuída pelo grupo de trabalho *WRB 1998* para os grupos (3) (4) (5) (6). Neste novo grupo de referência incluem-se “solos cujas propriedades e pedogénese são dominadas pela sua origem artificial como, por exemplo, por transporte”. Os pavimentos que não estavam anteriormente classificados nos grupos de referência existentes são agora incluídos nesta categoria. Anota-se, ainda, que os solos de jardim mantêm a classificação atribuída pelo *WRB 1998*, Antrossolos Horticos.

Para Manta et al (2002) os solos urbanos são conhecidos por terem características peculiares, tais como, estratificação variável e por vezes imprevisível, estrutura pobre, e elevadas concentrações de elementos traço.

IV.2 – Os solos como indicadores de contaminação ambiental

O solo é geralmente caracterizado por uma matriz de partículas sólidas orgânicas e inorgânicas em quantidades variáveis em associação com espaços intersticiais que podem ser ocupados por água ou substâncias gasosas (Birkeland, 1984). Pode assim ser definido como um sistema anisotrópico em que se distinguem as fases sólida, líquida e gasosa (Botelho da Costa, 1999).

Fisicamente um solo caracteriza-se através da análise de propriedades como a cor, textura, estrutura, densidade, porosidade, contudo em água, resistência, temperatura, etc.

Quimicamente um solo é constituído principalmente por óxidos de silício, alumínio e ferro, o que corresponde a 90% do peso seco da fracção inorgânica e por óxidos de cálcio, magnésio, sódio, potássio, titânio, fósforo, manganésio, enxofre e cloro, correspondentes a menos de 10% em peso seco da fracção mineral. A fracção orgânica é constituída maioritariamente por azoto, e teores variáveis de fósforo e enxofre totais (Botelho da Costa, 1999).

Segundo a Agência Ambiental Europeia (AEA, 1999), o solo pode ser considerado um recurso não renovável devido ao tempo necessário à sua formação. Por exemplo, são necessários 500 anos para a formação de 2,5cm de solo em climas húmidos. O solo desempenha ainda funções de natureza ecológica e socio-económica.

As formas mais importantes de degradação química do solo são a perda de nutrientes e de matéria orgânica, a salinização, a alcalinização, a acidificação e a poluição por metais pesados, cujas principais razões são a utilização incorrecta de técnicas agrícolas e a desflorestação (Relatório do Estado do Ambiente, 1999). O *Plano Nacional da Política de Ambiente* (MARN, 1995) discrimina, no que diz respeito à degradação do solo por contaminação, as principais actividades humanas que podem provocar este tipo de degradação, (Tabela IV.1).

A contaminação por metais pesados (principalmente Pb, Cd, As, Hg, Cu, Ni, Co) é muito importante nos solos pois os seus efeitos perduram por mais tempo neste ambiente devido à capacidade da fracção argilosa de adsorver metais (Alloway, 1993).

Os metais pesados em solos urbanos têm sido de extrema utilidade como “marcadores” de poluição ambiental (Kelly et al. 1996; Manta et al., 2002).

Tabela IV.1 – Principais actividades humanas susceptíveis de provocar a degradação do solo por contaminação. (retirado do *Plano Nacional da Política de Ambiente* Ministério do Ambiente e Recursos Naturais, 1995).

<i>Sector</i>	<i>Actividades poluentes</i>
Aglomerados urbanos	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviados resultantes da deposição de resíduos
Indústria	<ul style="list-style-type: none"> • Indústria química • Destilarias e lagares • Indústria de celulose • Indústria de curtumes • Indústria cimenteira • Actividade mineira • Actividade siderúrgica
Energia	<ul style="list-style-type: none"> • Centrais termoeléctricas
Agricultura	<ul style="list-style-type: none"> • Agro-pecuária intensiva (suinicultura) • Sistemas agrícolas intensivos (poluição por pesticidas e adubos) • Sistemas de rega (salinização do solo e excesso de nutrientes)

Existem inúmeros estudos dedicados ao estudo dos efeitos da poluição atmosférica sobre os solos. Em Portugal, e pela área envolvida, podemos citar o estudo de Prudêncio et al., (2000), que analisaram a composição química elementar de solos de superfície do Norte de Portugal (a amostragem incide principalmente no litoral a Norte de Aveiro e algumas amostras em zonas do interior a Norte de Viseu), por INAA, na tentativa de justificar possíveis anomalias na concentração de elementos traço, por discriminação entre contribuições naturais ou antropogénicas. Os resultados obtidos revelaram a existência de concentrações anómalas devido (1) causas naturais, por herança da rocha parental, especialmente o elemento Crómio em Trás-os-Montes, e (2) influencia antrópica, nomeadamente na área Aveiro - Estarreja para elementos como o Crómio e Cobalto associado a elevados valores de Ferro. Concluiu-se ainda que, o conteúdo em Bromo nos solos superficiais diminui do litoral para o interior devido à influência marítima (por deposição húmida). Determinaram-se concentrações excepcionais de Arsénio, Zinco e Tungsténio associadas a um elevado conteúdo em

Ferro, numa amostra colhida na proximidade da localidade de Nogueira do Cravo, que se deve provavelmente aos fornecimentos atmosféricos como resultado da actividade mineira.

Há vários estudos sobre poluição de solos em áreas urbanas. Kelly & Thornton (1996) compararam o conteúdo em metais pesados de solos urbanos superficiais, por análise elementar através de ICP-ES, em duas áreas nos arredores de Londres, uma residencial e outra industrial. Na primeira verificou-se a existência de uma maior concentração de metais pesados nas zonas das habitações e em cruzamentos rodoviários comparando com os valores obtidos em espaços abertos (parques, jardins). A área industrial apresenta solos com um maior grau de contaminação de Zinco do que Chumbo o qual se deve à presença de indústria transformadora de ferro.

Paterson et al (1996) estudaram os solos urbanos como reservatórios de poluentes, comparando-os com os seus congéneres rurais, na localidade escocesa de Aberdeen determinando a sua composição química em 80 locais através da técnica de digestão em aqua-regia para análise por ICP-ES. As várias amostras de solos de zonas com elevada pressão rodoviária apresentam conteúdos elevados de Chumbo (Pb), Zinco (Zn), Bário (Ba), e Cobre (Cu) que se distinguem facilmente dos valores obtidos em áreas ajardinadas da cidade (parques). No entanto a comparação com solos de áreas rurais que evoluíram a partir do mesmo material parental, mostra que quimicamente estes dois grupos têm muito pouco em comum. Os autores concluíram que, mesmo na ausência de indústria dita “pesada”, os solos urbanos apresentam aumentos significativos na concentração de elementos metálicos principalmente Pb, Zn, Cu e Ba. As alterações são mais evidentes em solos de rodovias mas os solos de jardim por toda a cidade também mostram um aumento considerável na concentração destes elementos em comparação com os valores registados para solos rurais similares.

Manta *et al* (2002) analisaram o conteúdo em Vanádio (V), Manganésio (Mn), Cádmio (Cd), Zinco (Zn), Níquel (Ni), Crómio (Cr), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg) e Antimónio (Sb), em 70 amostras de solos superficiais colhidas em áreas verdes na cidade de Palermo, na Sícia em Itália, com três objectivos: (1) avaliar a distribuição destes metais pesados no ambiente urbano; (2) discriminar

contribuições naturais e antrópicas; e (3) identificar possíveis fontes de poluição. Concluíram que elementos como o Pb, Zn, Cu, Sb e Hg são de origem antrópica. Alguns valores elevados de Cd são expressão da influência de fontes poluidoras. Os elementos Co, Ni, V, Cr e Mn surgem por controlo mineralógico, ou seja, são de origem natural reflexo de enriquecimento natural por meteorização e processos pedogenéticos.

Não são abundantes os trabalhos de caracterização dos solos como potenciais fornecedores de sais solúveis responsáveis pela meteorização do património construído. Existem alguns trabalhos sobre os teores de sulfatos nos solos que podem ser prejudiciais às estruturas de betão através do “ataque de sulfatos” (ver uma revisão deste tema em Neville, 2004). Em relação ao estudo dos solos no âmbito da investigação da contaminação dos materiais pétreos em Portugal, podemos referir o trabalho realizado por Barbosa et al. (2003) sobre a aplicação de uma técnica de amostragem da zona não saturada do solo no estudo da deterioração de monumentos na cidade de Braga. Os autores referem que os solos podem funcionar como reservatórios de poluentes que, com a ocorrência de precipitação e ascensão do nível freático, podem migrar e contaminar o património. Quimicamente os catiões dominantes nos solos dos monumentos de Braga estudados são o cálcio e o potássio, resultado que está em concordância com os sais mais frequentemente identificados no monumento por Alves (1997): niter e gesso. Foi ainda apresentado por Moreno et al (2005) um estudo geoquímico de solos urbanos da cidade de Évora (alguns desses dados são considerados neste capítulo). Neste conclui-se que o estudo dos materiais não consolidados de pavimentos nas proximidades dos monumentos pode contribuir para a caracterização das fontes de poluição que afectam o património, realçando o interesse do estudo dos solos urbanos para a investigação das condições de poluição salina por ascensão capilar de soluções.

IV.3 – Localização dos pontos de amostragem

As amostras colhidas na cidade de Évora foram agrupadas em três categorias: **CSE1-10** correspondem a “solo superficial” de pavimentos. As restantes amostras correspondem a “solos urbanos” de jardins, a diferentes profundidades. As amostras **CSE11 – 17**, foram colhidas entre os 0 e 4cm as restantes **CSE11B – 17B** entre os 10 e 20cm (Figura IV.1).

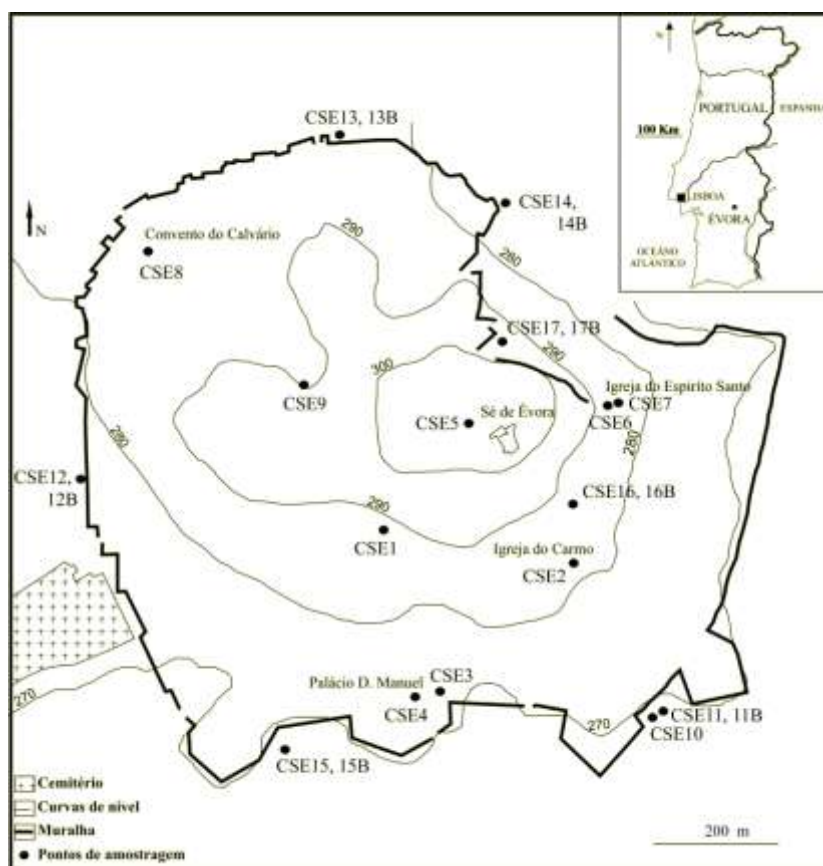


Figura IV.1 – Mapa de localização dos pontos de amostragem de solos na cidade de Évora.

Na vila de Torre de Moncorvo todas as amostras foram colhidas no pavimento circundante à Igreja Matriz de Torre de Moncorvo (Figura IV.2).

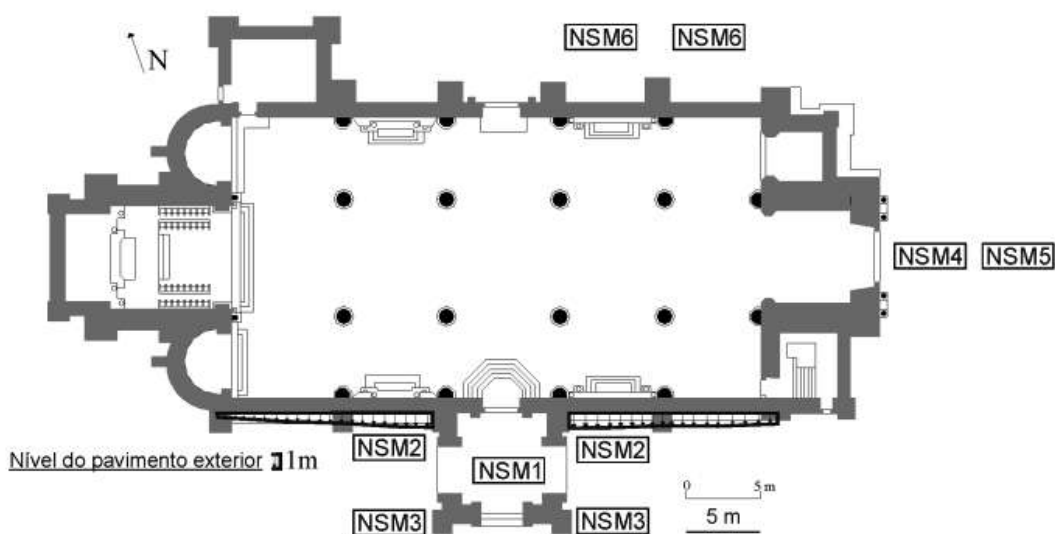


Figura IV.2 – Localização das amostras de solo no pavimento circundante à Igreja Matriz de Torre de Moncorvo.

IV.4. – Avaliação cromática

A cor do solo é uma característica de determinação directa, que pode ser realizada no campo. Apesar de, geralmente, subjectiva, pode fornecer informação relevante acerca da presença ou ausência de certos constituintes do solo. Por exemplo, as cores escuras são usualmente indicativas de grandes quantidades de matéria orgânica, as cores vermelhas são características de solos ricos em óxidos de ferro e os solos de cor azul – acinzentada indicam a presença de ferro na sua forma reduzida (Ellis, 1995). A avaliação cromática das amostras de solo recolhidas foi efectuada através da carta de cores de Munsell utilizando as amostras secas. Esta avaliação consiste no estabelecimento da correspondência das amostras de solo com padrões de cores. O sistema de cores Munsell tem três componentes:

- (a) matiz, que indica a cor predominante;
- (b) valor, medida do grau de brilho da cor (vai do negro ao branco);
- (c) saturação, que indica a medida da intensidade da cor.

A escala de matizes de Munsell incorpora cinco matizes principais, vermelho, amarelo, verde, azul e roxo e ainda cinco matizes intermédios (como por exemplo amarelo-vermelho), de forma que o círculo de matizes, fica dividido em 100 intervalos iguais que se reúnem nos 10 grupos de matizes atrás referidos. Cada um dos grupos é designado por letras que indicam o grupo de matizes respectivos: **R** para vermelho (do inglês red), **Y** para amarelo (yellow), **YR** para amarelo-vermelho ou laranja (yellow-red). Os matizes de cada grupo são identificados por números que vão de 1 a 10. Indicam a posição do matiz no grupo, ou seja, o matiz é identificado pela letra ou letras precedidos de um número compreendido entre 0 e 10. A notação para o valor varia entre 0 (preto absoluto) e 10 (branco absoluto). A saturação também se inicia em 0 (cinzento neutro, branco e negro) e as cores mais fortes conhecidas correspondem a aproximadamente 16 (Botelho da Costa, 1999). A tabela IV.2 apresenta a avaliação cromática baseada na escala de cores de Munsell para as amostras coligidas em Évora e Torre de Moncorvo.

Tabela IV.2 – Avaliação cromática (com base em carta de cores com o referencial de Munsell) para as amostras de solos recolhidas em Moncorvo e Évora.

<i>Amostra</i>	<i>Referencial Munsell</i>	<i>Descrição da cor</i>
CSE1	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
CSE2	10YR 4/2	Castanho acinzentado escuro
CSE3	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
CSE4	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
CSE5	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
CSE6	10YR 4/2	Castanho acinzentado escuro
CSE7	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
CSE8	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
CSE9	N9	Branco mate
CSE10	10YR 4/2	Castanho acinzentado escuro
CSE11 e 11_B	10YR 5/4	Castanho amarelado
CSE12	10YR 4/2	Castanho acinzentado escuro
CSE12_B	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
CSE13 e 13_B	10YR 5/4	Castanho amarelado
CSE14 e 14_B	10YR 4/2	Castanho acinzentado escuro
CSE15 e 15_B	10YR 4/2	Castanho acinzentado escuro
CSE16 e 16_B	10YR 5/4	Castanho amarelado
CSE17 e 17_B	10YR 4/2	Castanho acinzentado escuro
NSM1	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
NSM2	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
NSM3	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
NSM4	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
NSM5	10YR 6/2	Cinzento acastanhado claro
NSM6	10YR 4/2	Castanho acinzentado escuro

Das amostras avaliadas anteriormente pode concluir-se que praticamente na sua totalidade os solos têm uma cor escura o que poderá traduzir a existência de alguma matéria orgânica. A amostra CSE₉ apresenta uma coloração diferente das restantes o que é justificado por o pavimento onde foi colhida ter sido provavelmente aplicado recentemente, podendo conter uma grande quantidade de pó de cimento.

IV.5 – Análise granulométrica

As principais propriedades das partículas minerais do solo num contexto ambiental são tamanho, forma, natureza da superfície, orientação e mineralogia.

A fracção mineral dos solos consiste em partículas que variam muito em tamanho, desde grandes blocos (com vários metros de diâmetro) a seixos (com vários centímetros de diâmetro), até areia, silte e argila (material com diâmetro inferior a 2 mm) (Ellis, 1995). Neste trabalho, para a definição das classes de textura considerou-se este último grupo vulgarmente designado por “terra fina”, que no processo de crivagem se situa abaixo dos 2mm de diâmetro (Botelho da Costa, 1999). Para a determinação da classe textural efectuou-se a análise granulométrica descrita na secção II.3 do capítulo II.

Existem vários sistemas de classificação textural, entre os quais se podem citar o Internacional, do Departamento de Agricultura dos estados Unidos (USDA - *United States Department of Agriculture*) e o sistema standard britânico (Figura IV.3).

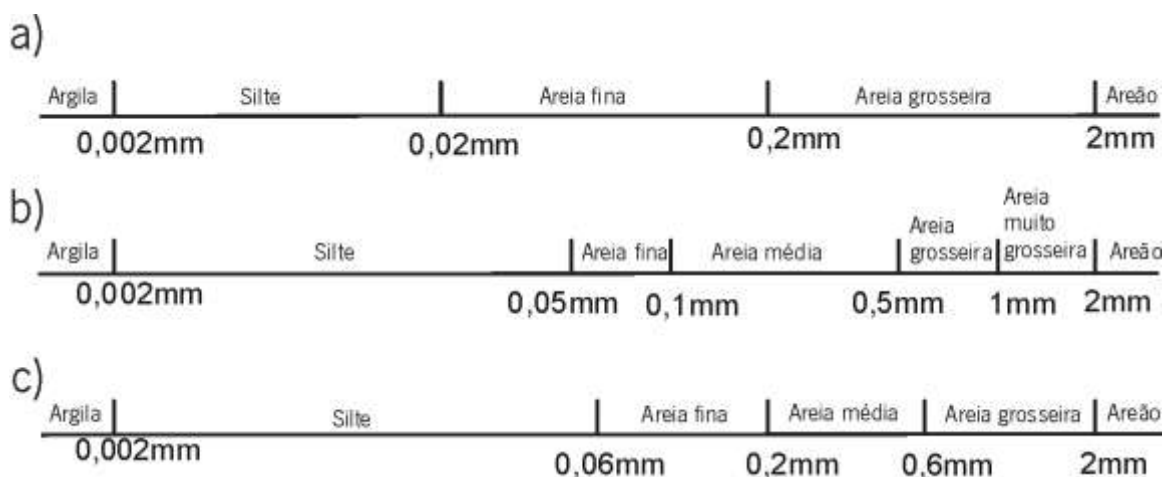


Figura IV.3 – Sistemas de classificação textural da fracção mineral dos solos: **a)** Sistema Internacional; **b)** Sistema USDA; **c)** Sistema standard britânico (adaptado de Birkeland, 1984 e de Ellis, 1995).

No estudo da granulometria das amostras recolhidas optou-se por utilizar o sistema USDA uma vez que é aquele que está associado ao sistema de crivos utilizado

no Laboratório de Sedimentologia do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho.

A classificação textural dos solos é realizada com base nas proporções das fracções areia, silte e argila. Os resultados são posteriormente projectados em diagrama triangular ternário (Figura IV.4), dividido nas classes texturais principais e intermédias de classificação dos solos do sistema USDA.

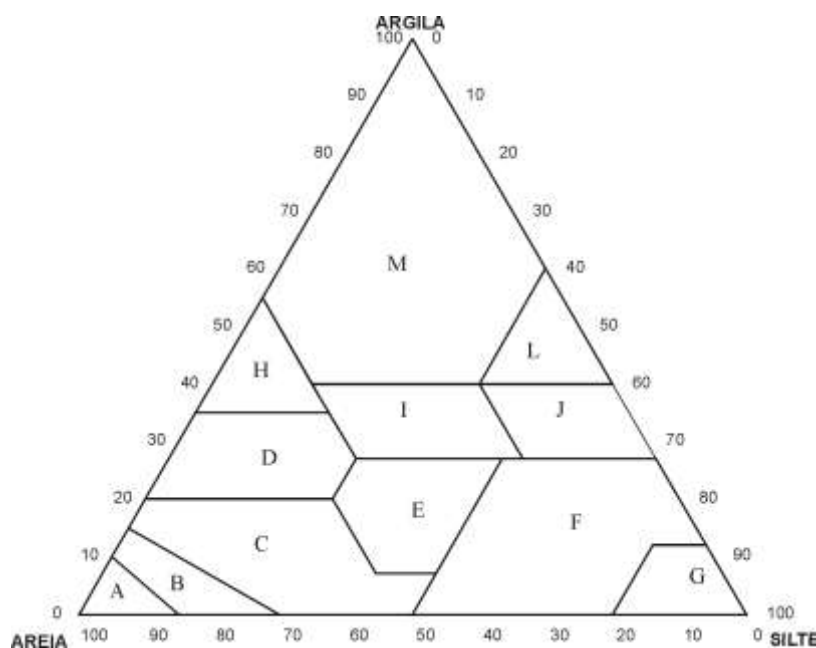


Figura IV.4 – Triângulo ternário de classificação textural dos solos da fracção inferior a 2mm utilizado pelo USDA (modificado de Miller, R. W., 1990). A=arenoso; B=arenoso-franco; C=franco-arenoso; D=areno-argiloso; E=franco; F=argilo-limoso; G=limoso; H=argilo-arenoso; I=franco-argiloso; J=franco argilo-arenoso; L= argilo-limoso; M= argiloso.

Os valores das fracções Areia, Silte e Argila obtidos por análise granulométrica (Tabela IV.3) foram projectados no diagrama do sistema USDA. Os eixos x, y, z, correspondem por ordem às classes texturais areia (0.05-2.0), argila (<0.002) e silte (0.002-0.05).

Tabela IV.3 – Percentagem das fracções S=areia, M=silte e C=argila nas amostras de solos de Moncorvo e Évora.

LOCAL	TIPO DE SOLO URBANO		AMOSTRA	FRACÇÕES (%)			
				Areia	Silte	Argila	
ÉVORA	PAVIMENTOS		CSE1	82,28	15,43	2,29	
			CSE2	68,49	26,25	5,27	
			CSE3	83,46	11,71	4,83	
			CSE4	80,53	17,11	2,36	
			CSE5	84,56	12,17	3,27	
			CSE6	83,84	13,00	3,16	
			CSE7	84,51	13,45	2,04	
			CSE8	90,68	7,69	1,64	
			CSE9	88,16	10,19	1,65	
			CSE10	85,72	12,92	1,36	
	JARDINS	Profundidade 0-4cm		CSE11	94,33	4,00	1,67
				CSE12	86,67	9,87	3,46
				CSE13	80,48	12,15	7,36
				CSE14	69,05	25,73	5,22
				CSE15	60,62	23,82	15,56
				CSE16	66,91	26,80	6,29
				CSE17	65,71	28,08	6,21
	Profundidade 10-20cm		CSE11 _B	90,22	6,12	3,65	
		CSE12 _B	72,96	15,16	11,88		
		CSE13 _B	89,98	6,91	3,11		
		CSE14 _B	68,01	25,44	6,55		
		CSE15 _B	58,45	34,29	7,26		
		CSE16 _B	68,82	21,85	9,33		
		CSE17 _B	65,90	27,71	6,39		
TORRE DE MONCORVO	PAVIMENTOS		NSM2	73,15	23,53	3,32	
			NSM3	71,41	25,48	3,11	
			NSM4	74,32	22,33	3,35	
			NSM5	69,66	25,39	4,94	
			NSM6	68,38	27,59	4,02	

As figuras IV.5 e IV.6 apresentam a classificação textural das amostras de Évora e Torre de Moncorvo, respectivamente.

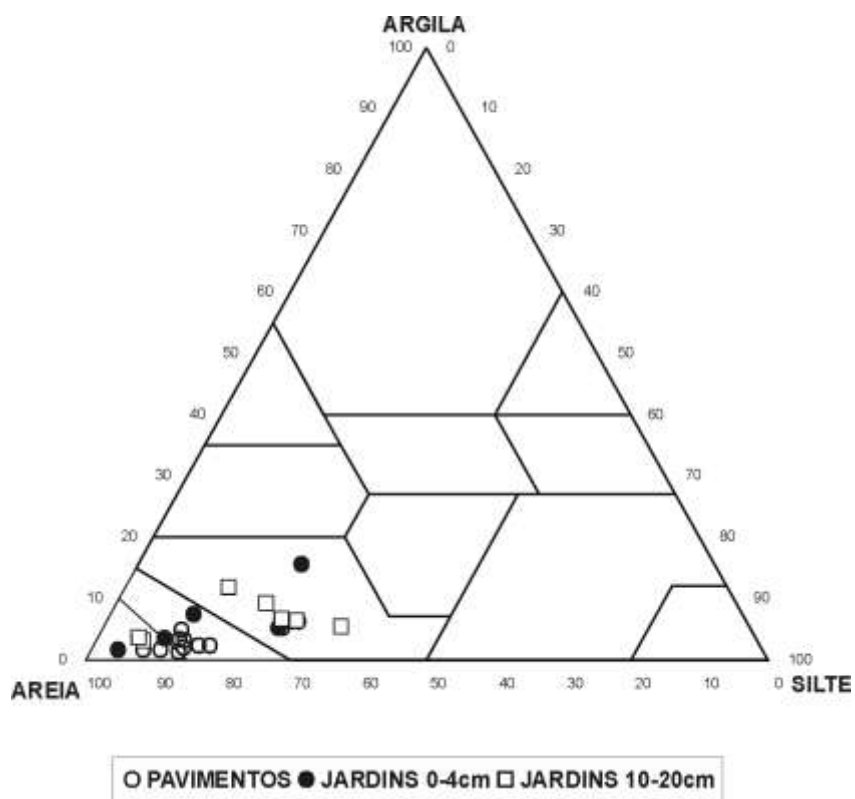


Figura IV.5 – Projecção da proporção entre as fracções areia, silte e argila das amostras da cidade de Évora.

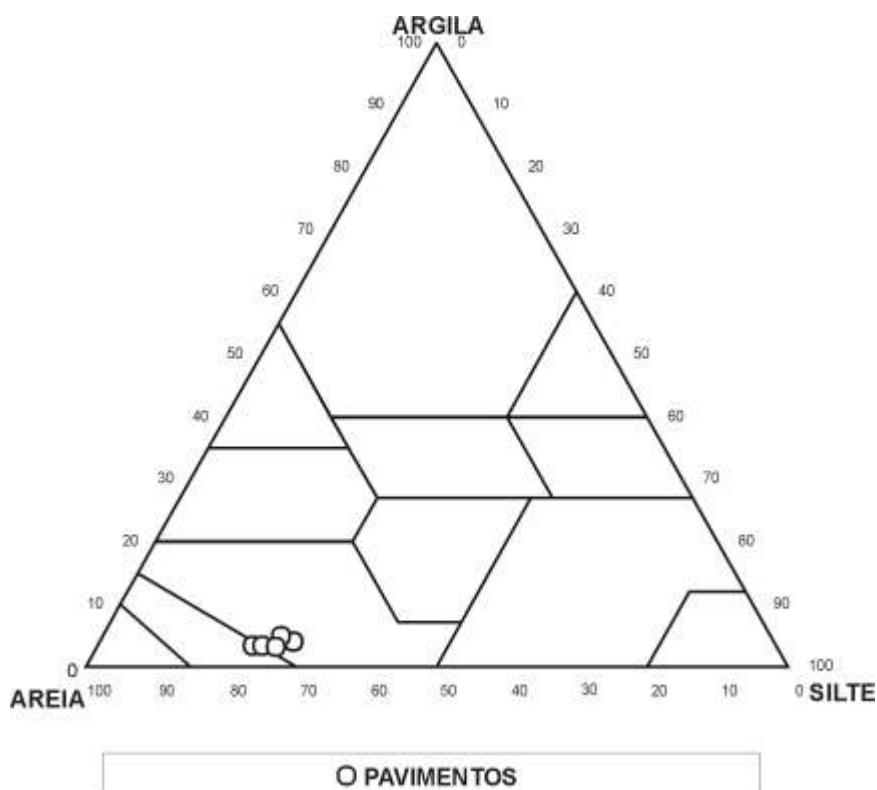


Figura IV.6 – Projecção das proporções entre as fracções areia, silte e argila nos solos do pavimento circundante à Igreja Matriz de Torre Moncorvo.

A tabela IV.3 mostra a predominância da fracção Areia na totalidade das amostras colhidas em Évora. Verifica-se também que nas amostras de jardins a proporção de argila atinge valores superiores do que nas amostras de pavimentos. A figura IV.6 mostra que todas as amostras se classificam unicamente em três classes texturais: solos arenosos, arenoso-francos e franco-arenosos. De salientar que as amostras de pavimentos se situam nas duas classes texturais mais arenosas (arenosos e arenoso-francos).

Os solos colhidos em Torre de Moncorvo classificam-se em duas classes texturais, solos arenoso-francos e franco-arenosos (Figura IV.6), pois pela observação da tabela IV.3 verifica-se que, tal como nos solos de Évora, a fracção Areia é dominante.

IV.6 – Mineralogia dos solos: análise por Difractometria de Raios – X (DRX)

Nesta secção pretende-se fazer uma caracterização genérica da mineralogia, como suporte às análises químicas posteriores, dos solos urbanos de pavimento e jardins das áreas em estudo, com especial relevo para a caracterização dos minerais da fracção inferior 2 micrómetros (μm), onde se encontram os minerais argilosos. Como os solos estudados não se encontram *in situ*, não podem por isso fornecer indicações sobre as condições ambientais da sua formação, a opção de estudo desta fracção está relacionada com o potencial de a mesma concentrar certos elementos que podem funcionar como indicadores ambientais.

IV.6.1 – Minerais argilosos

Os minerais argilosos são filossilicatos de pequenas dimensões, constituídos por conjuntos de folhetos tetraédricos bidimensionais com a composição T_2O_5 , em que T pode ser o ião silício (Si^{4+}), o alumínio (Al^{3+}) ou o ferro (Fe^{3+}). Cada tetraedro está ligado, num mesmo plano, ao tetraedro vizinho por partilha dos três oxigénios basais, o quarto oxigénio está orientado na direcção oposta. As camadas tetraédricas ligam-se a camadas octaédricas no interior da estrutura ou a grupos de catiões coordenados ou independentes (Callière et al., 1982). A classificação aqui adoptada segue a nomenclatura adoptada internacionalmente pela AIPEA (Association Internationale Pour l'étude des Argiles) para a classificação dos minerais argilosos em grupos e sub-grupos (Bailey, 1980). A divisão em grupos tem como critério principal a constituição do folheto. Quando um folheto tetraédrico se liga a um folheto octaédrico, obtemos um mineral argiloso tipo 1:1. Quando a dois folhetos tetraédricos se intercala um folheto octaédrico temos um mineral argiloso tipo 2:1. Entre os folhetos, ou seja, no espaço intercamada, podem ocorrer catiões ou moléculas de água. Existem ainda espécies onde uma outra camada octaédrica se pode situar entre as unidades 2:1, pelo que os minerais deste grupo podem ser descritos como pertencentes ao tipo 2:1:1 (Sparks, 1995).

Os grupos minerais argilosos podem ainda ser divididos em dois sub-grupos, dioctaédricos ou trioctaédricos, dependendo do número de locais ocupados pelos catiões no folheto octaédrico. Se duas das três posições estão preenchidas então o mineral é dioctaédrico. Se as três posições estão ocupadas, diz-se que o mineral argiloso é

trioctaédrico. Os minerais dioctaédricos que normalmente contêm Al^{3+} no folheto octaédrico são característicos de climas húmidos. As estruturas triocaédricas, que frequentemente possuem Mg^{2+} , encontram-se em regiões de ambientes secos (Sparks, 1995).

A grande variedade de espécies minerais argilosas, principalmente do tipo 2:1, resulta das substituições entre catiões na estrutura. No folheto tetraédrico o catião alumínio (Al^{3+}) é usualmente substituído pelo catião silício (Si^{4+}). No folheto octaédrico, os catiões ferro (Fe^{2+}) e (Fe^{3+}), magnésio (Mg^{2+}), níquel (Ni^{2+}), zinco (Zn^{2+}), ou cobre (Cu^{2+}) podem substituir o Al^{3+} .

Os principais grupos de minerais argilosos são: o grupo da Caulinite – Serpentina, grupo das Vermiculites, grupo das Micas, grupo das Esmectites, e o grupo das Clorites (para os nomes dos grupos foi utilizada a terminologia apresentada em Mandarino, 1999).

O grupo Caulinite – Serpentina pertence ao tipo de minerais argilosos 1:1 e compreende as caulinites dioctaédricas e as serpentinas trioctaédricas. O membro mais importante do grupo é a caulinite, com espaçamento basal característico, isto é, a separação entre as camadas, característico de 7Å . O grupo das Vermiculites apresenta um tipo de estrutura 2:1, são principalmente trioctaédricas e possuem um espaçamento basal variável que pode atingir os $14,4\text{Å}$ quando as espécies estão totalmente hidratadas. As Micas são filossilicatos do tipo 2:1, tendo como principais representantes a illite e a glauconite. As espécies minerais do grupo das esmectites são do tipo 2:1 e apresentam expansibilidade, adsorvendo água ou matéria orgânica entre as suas camadas estruturais e também acentuada capacidade de troca catiónica. As principais esmectites são a montemorilonite, a beidelite e a nontronite, que são filossilicatos dioctaédricos, a saponite, a hectorite e a sauconite, são esmectites trioctaédricas (Deer et al., 2000). O espaçamento basal característico é de 10Å . Por último, o grupo das Clorites, minerais do tipo 2:1:1 que, não são mais que minerais argilosos tipo 2:1 com um folheto intercamada de hidróxidos de alumínio ou magnésio com um espaçamento basal de 14Å . As clorites podem ser tri-trioctaédricas, ou seja trioctédricas em ambos os folhetos octaédricos (o folheto octaédrico da camada 2:1 e o folheto de hidróxidos da intercamada octaédrica), ou di-trioctédricas, quando a camada 2:1 é dioctaédrica, e a intercamada de hidróxidos é trioctaédrica.

Devemos ainda referir os minerais argilosos interstratificados. Estes apresentam modelos estruturais variados que correspondem à alternância de camadas de diferente natureza por quebra das ligações dos minerais tipo 2:1 e 1:1 (Sparks, 1995). São exemplos, os interstratificados constituídos por camadas estruturais típicas do grupo da illite intercaladas com outras, de forma regular ou irregular, do grupo da esmectite., os de esmectite ou vermiculite com clorite, e de esmectite com caulinite.

IV.6.2 – Solos de Évora: análise das fracções <2mm e <2µm

As fracções <2mm e <2µm das amostras de solos foram obtidas seguindo as técnicas e métodos já descritos na secção II.3.

Para os minerais presentes nas fracções, fez-se uma estimativa semiquantitativa baseada na relação directa entre a intensidade dos máximos de difracção específicos de cada espécie mineral e os teores das mesmas (Gomes, 1988). Assim adoptou-se uma simbologia de acordo com as percentagens calculadas para cada mineral que foi a seguinte, para valores superiores a 75% (++++); entre 50-75% (+++); entre 25-50% (++); entre 5-25% (+); e para valores inferiores a 5% (tr = traços).

IV.6.2.1 – Pavimentos: fracção <2mm

Para esta fracção (Tabela IV.4) verificou-se que o quartzo é o mineral dominante, excepto na amostra CSE9 onde o seu teor se situa no mesmo intervalo do teor da plagioclase (25-50%). Em todas as amostras o feldspato potássico e a plagioclase estão sempre presentes, com teores semelhantes em seis das oito amostras estudadas. As micas e a anfíbola estão presentes em quantidades vestigiais (<5%) em todas as amostras, com excepção da amostra CSE₉ que se distingue pela ausência de anfíbola e pela presença de calcite com teores situados no intervalo 5 a 25%. Ilmenite, pirite, dolomite, hematite e goethite ocorrem em quantidades traço numa ou duas amostras. Os minerais argilosos, também vestigiais (<5%), estão presentes em cinco das oito amostras estudadas.

A estimativa por DRX dos minerais argilosos está de acordo com os valores calculados (2-3%) por análise granulométrica para a fracção <2 µm.

Tabela IV.4 – Estimativa por DRX da composição mineralógica na fracção <2mm de solo de pavimentos de Évora. Qz= quartzo; Fk= feldspato potássico; Pl= plagioclase; Mic= micas; Anf= anfibola; Ilm= ilmenite; Pi= pirite; Cal= calcite; Dol= dolomite; Arg= minerais argilosos; Hem= hematite; Goe= goethite.

<i>AMOSTRA TOTAL</i>													
<i>Amostra</i>	<i>Qz</i>	<i>Fk</i>	<i>Pl</i>	<i>Mic</i>	<i>Anf</i>	<i>Ilm</i>	<i>Pi</i>	<i>Cal</i>	<i>Dol</i>	<i>Arg</i>	<i>Hem</i>	<i>Goe</i>	
<i>PAVIMENTOS</i>	CSE1	+++	+	+	tr	tr	-	-	-	-	tr	tr	-
	CSE2	+++	+	+	tr	tr	-	-	-	-	tr	tr	-
	CSE3	+++	+	++	tr	tr	tr	-	-	-	-	-	-
	CSE4	+++	+	+	tr	tr	-	tr	-	-	-	-	-
	CSE5	+++	+	+	tr	tr	-	-	tr	-	-	-	-
	CSE7	+++	+	+	tr	tr	-	-	-	tr	tr	-	tr
	CSE9	++	+	++	tr	-	-	-	+	tr	tr	-	-
	CSE10	++++	+	+	tr	tr	-	-	tr	-	tr	-	-

> 75% (++++); 50-75% (+++); 25-50% (++); 5-25% (+); <5% (tr = traços)

IV.6.2.2 – Pavimentos: fracção <2µm

A fracção <2µm (Tabela IV.5) caracteriza-se pela presença de ilite (teores no intervalo 50-75%), caulinite (teores no intervalo 25-50%) e esmectite (teores no intervalo 5-25%). A clorite está presente em duas amostras com teores situados entre 5 e 25% e é vestigial (< 5%) noutras quatro amostras. A goethite ocorre apenas numa amostra e em pequena quantidade (~5%).

Tabela IV.5 – Estimativa por DRX da composição mineralógica da fracção < 2µm de solos de pavimentos de Évora. Il= ilite; Cl= clorite; Esm= esmectite; Cau= caulinite; Goe= goethite.

<i>FRACÇÃO <2µm</i>						
<i>Amostra</i>	<i>Il</i>	<i>Cl</i>	<i>Esm</i>	<i>Cau</i>	<i>Goe</i>	
<i>PAVIMENTOS</i>	CSE1	++	tr	+	++	-
	CSE2	+++	tr	-	++	-
	CSE3	++	tr	+	++	-
	CSE4	+++	-	+	+	-
	CSE5	++	tr	+	++	-
	CSE7	++	-	+	++	+
	CSE9	++	+	+	++	-
	CSE10	+++	+	+	++	-

> 75% (++++); 50-75% (+++); 25-50% (++); 5-25% (+); <5% (tr = traços)

Os padrões de DRX de uma amostra orientada da fracção <2 μ m, submetida a diferentes tratamentos, seca ao ar (difractograma normal), saturada com etileno-glicol (glicol) e aquecida a 490°C (aquecimento 490°C) são apresentados na figura V.7(a), representativa do conjunto de minerais argilosos característicos dos solos de pavimentos de Évora.

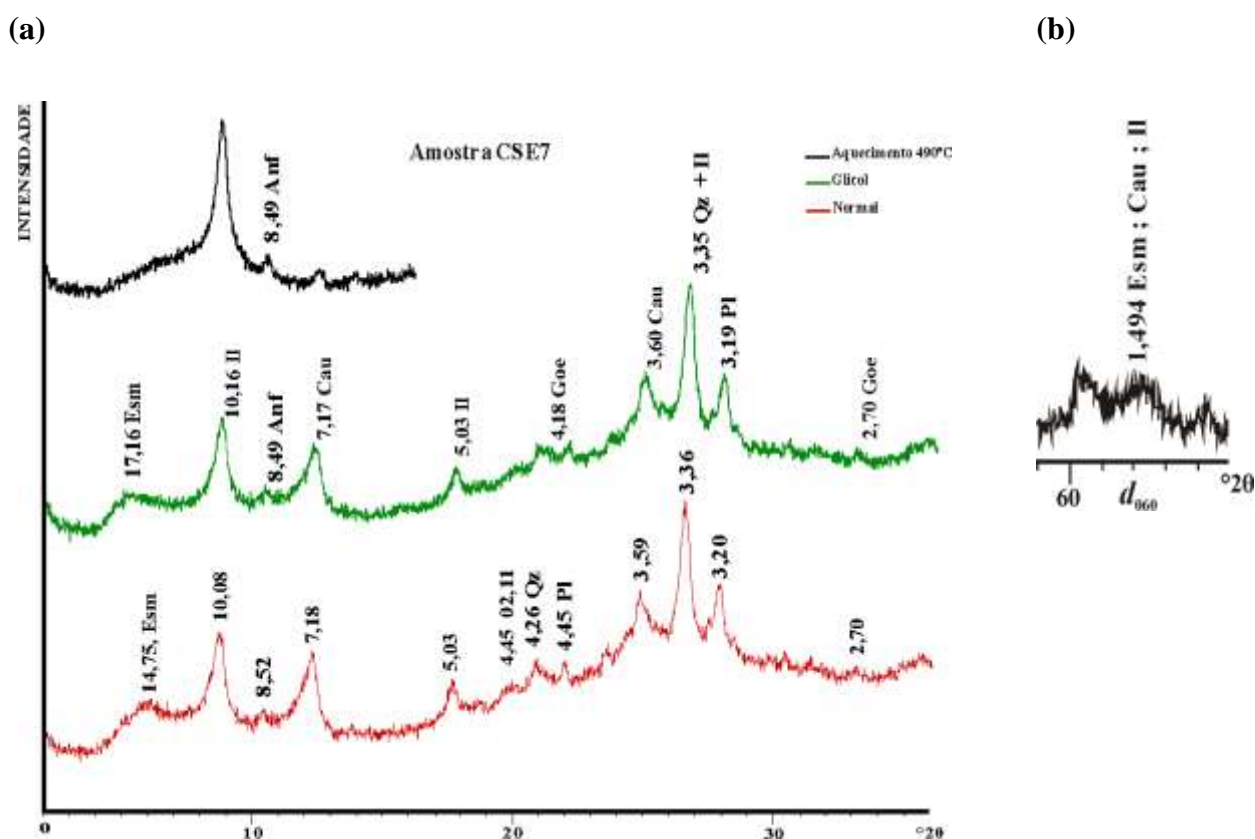


Figura IV.7 – (a) – Difractogramas de DRX da fracção < 2 μ m (orientada) da amostra CSE₇ (solos de pavimento): Esm=esmectite; Il=ilite; Anf=anfíbola; Cau=caulinite; Qz=quartzo; Pl=plagioclase; Goe=goethite. (b) sector do difractograma de DRX da fracção < 2 μ m (não orientada) mostrando a reflexão d_{060} dos minerais argilosos.

As esmectites são caracterizadas por um espaçamento basal a 14,3 – 14,9Å (Figura IV.11(a)) que expande para valores constantes próximos de 17Å após saturação com etileno-glicol. O aquecimento a 490°C provoca o seu colapso para ~10Å. A forma de uma banda alargada, com espaçamento basal próximo de 14Å, sugere um baixo grau de ordem nestas esmectites. A reflexão d_{060} a 1.494Å (Figura IV.7 (b)) mostra o carácter dioctaédrico dos minerais 2:1 (ilites e esmectites) presentes na amostra (Grim, 1968). Aquela reflexão é coincidente, também, com a da caulinite. Para além dos minerais argilosos, característicos dos solos destes pavimentos, ocorrem ainda anfíbola, quartzo e goethite na fracção argilosa (<2 μ m).

IV.6.2.3 – Jardins: fracção <2mm

Nesta fracção, (Tabela IV.6) o quartzo é o mineral dominante, seguido da plagioclase com teores situados, na generalidade das amostras, no intervalo 50-75% e no intervalo 25-50%, respectivamente. O feldspato potássico está presente em muito menor quantidade (<25%) em 11 das 14 amostras estudadas, enquanto que as micas e a anfíbola são vestigiais na maioria das amostras. Calcite, dolomite, ilmenite, hematite e goethite ocorrem em quantidades traço (<5%) e num número reduzido de amostras. A pirite está presente, com baixos teores (<25%), em nove amostras, enquanto que os minerais argilosos são ubíquos, mas em quantidades vestigiais.

Tabela IV.6 – Estimativa por DRX da composição mineralógica na amostra total (fracção <2mm) de solos de jardins de Évora. Qz= quartzo; Fk= feldspato potássico; Pl= plagioclase; Mic= micas; Anf= anfíbola; Ilm= ilmenite; Pi= pirite; Cal= calcite; Dol= dolomite; Arg= minerais argilosos; Hem= hematite; Goe= goethite.

<i>AMOSTRA TOTAL</i>													
<i>Amostra</i>	<i>Qz</i>	<i>Fk</i>	<i>Pl</i>	<i>Mic</i>	<i>Anf</i>	<i>Ilm</i>	<i>Pi</i>	<i>Cal</i>	<i>Dol</i>	<i>Arg</i>	<i>Hem</i>	<i>Goe</i>	
<i>JARDINS 0-4cm</i>	CSE11	+++	-	++	+	tr	-	-	tr	-	tr	tr	-
	CSE12	++	+	++	tr	tr	tr	-	-	-	tr	tr	-
	CSE13	+++	-	++	tr	tr	-	-	tr	-	tr	tr	-
	CSE14	+++	+	++	tr	tr	-	tr	-	-	tr	-	-
	CSE15	++	-	++	tr	+	-	+	-	-	tr	-	-
	CSE16	+++	+	++	tr	tr	tr	tr	-	tr	tr	-	-
	CSE17	+++	+	++	tr	tr	-	tr	-	-	tr	-	-
<i>JARDINS 10-20cm</i>	CSE11B	+++	+	++	+	tr	-	tr	-	-	tr	-	tr
	CSE12B	+++	+	+	tr	+	tr	tr	-	-	tr	-	-
	CSE13B	+++	+	+	tr	tr	-	-	-	-	tr	-	-
	CSE14B	+++	+	+	tr	tr	-	tr	-	-	tr	-	-
	CSE15B	++	+	++	tr	tr	-	tr	tr	tr	tr	-	-
	CSE16B	+++	+	++	tr	tr	tr	tr	tr	-	tr	-	-
	CSE17B	+++	+	++	tr	tr	-	-	-	-	tr	tr	-

>75% (++++); 50-75% (+++); 25-50% (++); 5-25% (+); <5% (tr = traços)

IV.6.2.4 – Jardins: fracção <2 µm

Na fracção <2µm (Tabela IV.7) a caulinite é o mineral argiloso dominante, com teores situados quer no intervalo de 25-50%, quer no intervalo de 50-75%. A ilite está presente em todas as amostras e a esmectite também, mas em menor quantidade, sendo vestigial apenas em duas amostras. A goethite ocorre em pequenas quantidades ($\leq 9\%$) em 11 das 14 amostras estudadas.

Tabela V.7 – Estimativa por DRX da composição mineralógica na fracção <2µm de solos de jardins de Évora. Qz= quartzo; Fk= Feldspato potássico; Pl= plagioclase; Mic= micas; Cal= calcite; Goe= goethite; Ilm= ilmenite; Dol= dolomite; Anf= anfíbola; Min.Arg.= minerais argilosos.

		<i>FRACÇÃO <2µm</i>					
		<i>Amostra</i>	<i>Il</i>	<i>Cl</i>	<i>Esm</i>	<i>Cau</i>	<i>Goe</i>
<i>JARDINS 0-4cm</i>	CSE11	++	-	+	+++	tr	
	CSE12	++	-	+	+++	-	
	CSE13	++	-	+	+++	tr	
	CSE14	++	-	tr	+++	+	
	CSE15	+	-	+	++++	tr	
	CSE16	+	-	++	++	+	
	CSE17	+++	-	tr	++	-	
<i>JARDINS 10-20cm</i>	CSE11B	++	-	+	+++	tr	
	CSE12B	+	-	++	++	-	
	CSE13B	+	-	+	+++	+	
	CSE14B	+++	-	+	++	tr	
	CSE15B	++	-	++	++	tr	
	CSE16B	++	-	++	++	+	
	CSE17B	++	-	+	++	+	

>75% (++++); 50-75% (+++); 25-50% (++); 5-25% (+); <5% (tr = traços)

Na figura IV.8 são apresentados os padrões de DRX dos minerais presentes na fracção <2µm da amostra CSE15B (preparação orientada). A presença de uma intensa reflexão a 15,2Å no difractograma normal e a série de reflexões basais a 17,17Å, 8,56Å, 5,66Å, 4,23Å, 3,36Å e 2,82Å, após saturação com etileno glicol, assim como o colapso da estrutura cristalina para 10Å após aquecimento a 490°C, comprovam a identificação de uma esmectite. O padrão de DRX não orientado da fracção <2µm mostra a banda de difracção 06, 33 (de acordo com o índice de Miller) a 1,493Å (Figura IV.9). Tal como

nesta amostra, as esmectites das restantes outras apresentam o espaçamento da reflexão d_{060} a 1.49-1.50Å, o que indica o carácter dioctaédrico de todas as esmectites.

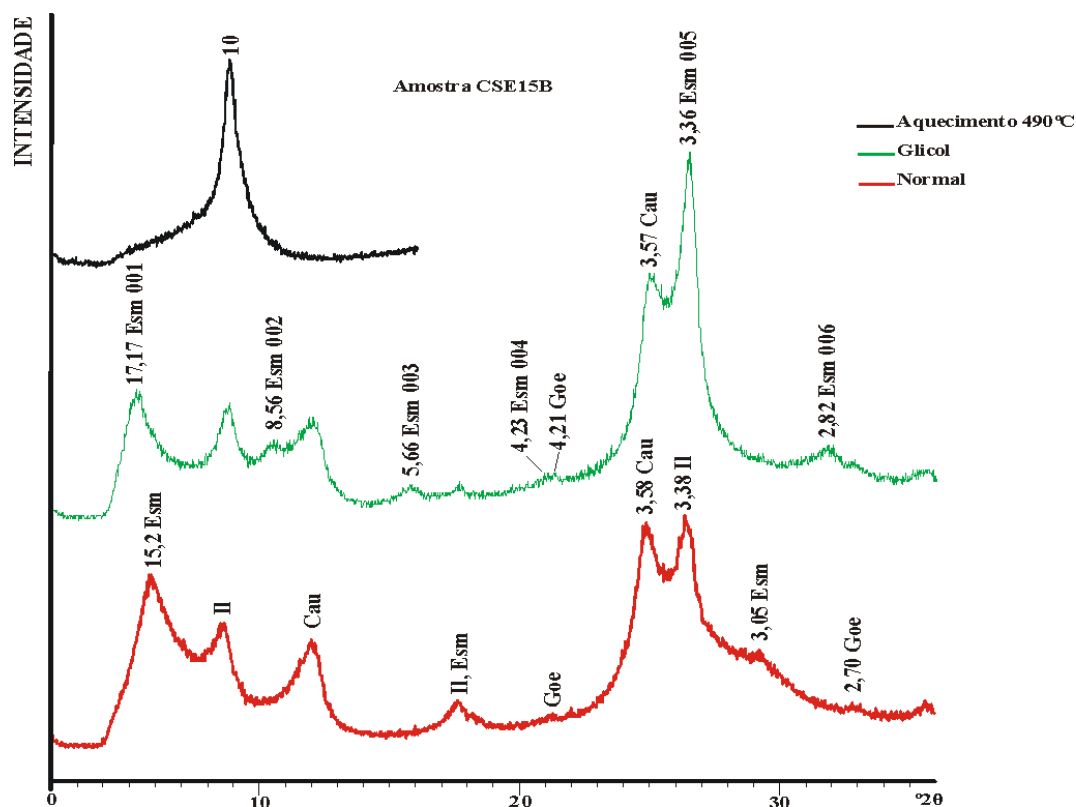


Figura IV.8 – Difractogramas de DRX da $f < 2 \mu\text{m}$ (orientada) da amostra CSE15B (solo de jardim). Esm=esmectite; Il=ilite; Cau=caulinite; Goe=goethite.

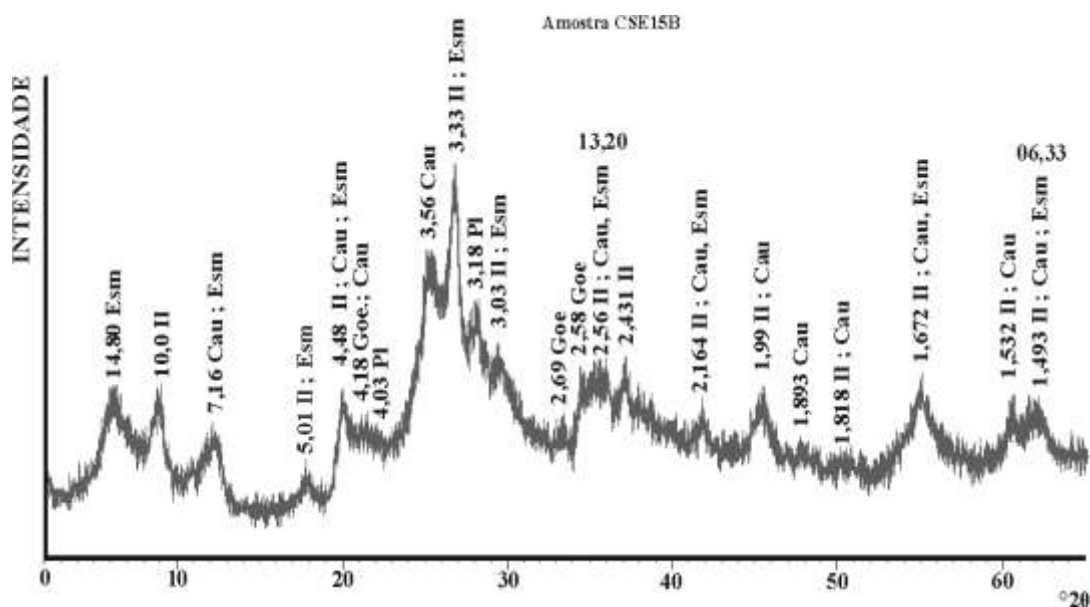


Figura IV.9 – Difractograma de DRX da fracção $< 2 \mu\text{m}$ (não orientada) da amostra CSE15B. Esm=esmectite; Il=ilite; Cau=caulinite; Goe=goethite

A forma das reflexões basais a 7,16Å e 3,56Å e das bandas hk da caulinite (Brindley G.W. & Brown G., 1980) indicam o seu baixo grau de ordem. A ilite caracteriza-se

pelas reflexões basais 001 (10Å) e 003 (3,33Å) agudas e simétricas (Figuras IV.8 e IV.9).

A goethite foi identificada pelas suas reflexões mais importantes a 4,18Å e 2,69Å (Figura IV.9).

IV.6.3. – Solos de Torre de Moncorvo: análise das fracções <2mm e <2µm

Os resultados da composição mineralógica e estimativas por análise de DRX da amostra total e da fracção <2µm das amostras de solos urbanos de pavimentos colhidos em Torre de Moncorvo são apresentados na tabela IV.8.

IV.6.3.1 – Pavimentos: fracção <2mm

Nesta fracção, o quartzo é o mineral dominante em todas as amostras com teores, geralmente, no intervalo 50-75% e mesmo superiores a 75% e está associado a quantidades menores de plagioclase (situadas no intervalo 25-50%) e feldspato potássico (situadas no intervalo 5-25 %). As micas, os minerais argilosos, a calcite e a goethite ocorrem em quantidades vestigiais, em quase todas as amostras.

IV.6.3.2 – Pavimentos: fracção <2 µm

A fracção <2µm contem: teores de caulinite, situados nos intervalos 25-50% e 50-75% (com teores superiores a 75% apenas numa amostra); ilite presente em todas as amostras com teores situados no intervalo 25-50%; clorite vestigial em metade das amostras estudadas; interestratificados irregulares clorite-esmectite (C-E) e clorite-vermiculite (C-V), bem como esmectites presentes nalgumas amostras com teores variando entre 5-25%; interestratificado ilite-esmectite (I-E) vestigial, numa só amostra e goethite também vestigial na maioria das amostras. Em duas delas, a goethite está presente com teores situados no intervalo 5-25%.

Tabela IV.8 – Estimativa por DRX da composição mineralógica de solos de pavimentos de Torre de Moncorvo na amostra total e na fracção <2µm. Qz= quartzo; Fk= feldspato potássico; Pl= plagioclase; Mic= micas; Arg.= minerais argilosos; Cal= calcite; Goe= goethite; Il= ilite; Esm= esmectite; Cau= caulinite; C-E; C-V; I-E= interstratificados irregulares 10-14Å

		AMOSTRA TOTAL							FRACÇÃO <2µm						
	Amostra	Qz	Fk	Pl	Mic	Cal	Arg	Goe	Il	Cl	C-E	I-E	Esm	Caul	Goe
											C-V				
PAVIMENTOS	NSM1	++++	+	+	tr	-	tr	tr	+	-	-	-	tr	++++	+
	NSM2	+++	+	+	tr	tr	tr	tr	++	-	+	-	+	+++	tr
	NSM3	++++	+	+	tr	-	tr	tr	++	-	-	-	+	+++	tr
	NSM4	+++	+	+	tr	tr	tr	tr	++	tr	-	-	+	++	tr
	NSM5	+++	+	++	tr	tr	tr	tr	++	tr	+	-	+	+++	+
	NSM6	+++	+	++	tr	tr	tr	tr	++	tr	+	tr	tr	++	tr

> 75% (++++); 50-75% (+++); 25-50% (++); 5-25% (+); <5% (tr = traços)

Na figura IV.10a-b são apresentados difractogramas de preparações orientadas da fracção <2µm, representativos das amostras estudadas. A ilite mostra as suas reflexões basais características, simétricas e centradas a 10Å e 5Å. A forma e a intensidade destas reflexões não variam nas diferentes amostras. O par de reflexões basais centrado a 7Å e 3,58Å indica a presença de caulinite. As reflexões atribuídas à caulinite caracterizam-se, em geral, por reflexões agudas e simétricas (Figura IV.10(a) – (b)), indicando a sua boa cristalinidade. Contrariamente, os difractogramas do lado dos pequenos ângulos 2θ mostram uma banda alargada entre 12Å e 14Å nas preparações secas ao ar (difractograma normal, figura IV.10 (a)). Os espaçamentos basais próximos de 14Å expandem para 17-18Å quando as amostras são saturadas com etileno glicol e colapsam para 10Å após aquecimento a 490°C. Este comportamento indica a possível presença de interstratificados irregulares expansivos I-E (Figura IV.10a) e de esmectite (Figura 1b), com baixo grau de ordem estrutural. A reflexão a ~12Å nos difractogramas das amostras aquecidas a 490°C pode indicar a presença de interstratificados C-E e, ainda, C-V (Figura IV.14(a) – (b)). No entanto, as quantidades vestigiais destes minerais 2:1 e a forma de bandas largas, para baixos valores de 2θ, dificultam a sua identificação. A clorite foi identificada por uma reflexão a 4,72Å no difractograma da amostra seca ao ar, valor que não expande depois do tratamento com etileno glicol e, ainda, por um espaçamento a 7,13Å após aquecimento a 490°C (Figura IV.10(a)). A goethite identificou-se pelas suas duas reflexões mais importantes a 4.18Å e 2.69-2.70Å (Figura IV.10(a) – (b)). A forma e a intensidade destas reflexões indicam a presença de goethite desordenada.

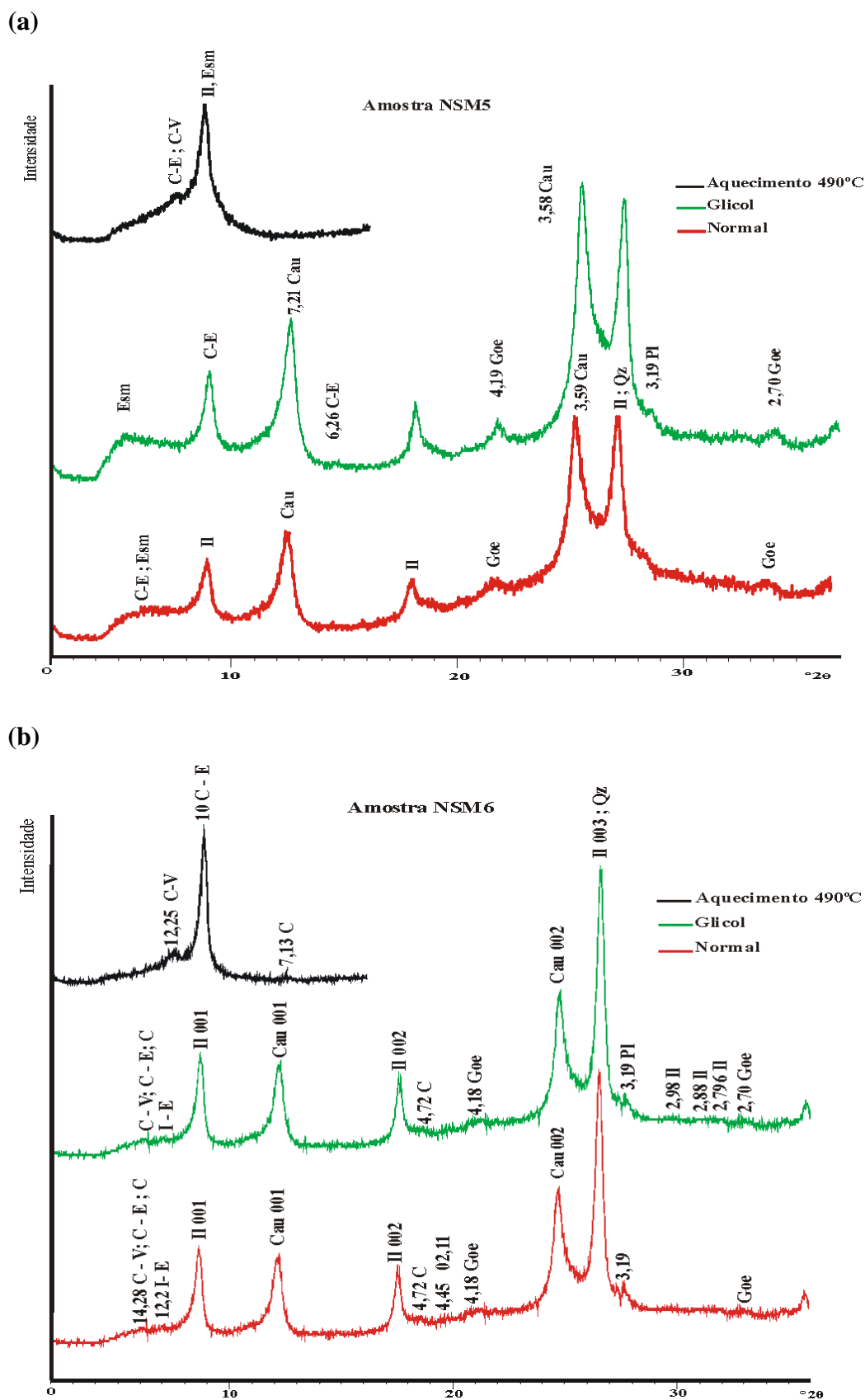


Figura IV.10 – Difractogramas de DRX da fracção < 2 µm (orientada) da amostra NSM5 (a) e NSM6 (b). Esm=esmectite; Il=ilite; Cau=caulinite; C= clorite; Goe=goethite; C-E=interstratificados clorite-esmectite.

IV.7 – Caracterização geoquímica

IV.7.1 – Amostra total

Os resultados obtidos pela técnica de INAA e os parâmetros estatísticos elementares em relação aos grupos de amostras consideradas para o estudo dos elementos Terras Raras apresentam-se na tabela IV.9.

Tabela IV.9 – Resultados e parâmetros estatísticos dos valores obtidos por INAA da amostra total nos quatro grupos de amostras estudados: (a) pavimentos de Évora; (b) jardins de Évora (0-4 cm); (c) jardins de Évora (10-20 cm); (d) pavimentos de Torre de Moncorvo. Valores dos óxidos em % e os elementos em ppm.

(a)

Pavimentos de Évora		%			ppm																										
		N2O	K2O	Fe2O3T	Sc	Cr	Mn	Co	Zn	Ga	As	Br	Rb	Zr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Th	U
CSE-1		3,16	2,02	2,36	5,35	26,3	341	5,84	146	n.d.	2,99	2,61	78,6	129	1,41	4,2	301	15,3	29,9	14,5	2,47	0,71	0,38	2,05	1,16	0,16	3,43	0,99	n.d.	4,66	2,4
CSE-2		3,46	2,33	2,86	6,35	38,4	392	6,29	211	13,7	6,68	15,8	97,1	109	1,93	5,25	431	20,3	38,2	17,7	3,13	0,76	0,47	1,73	1,36	0,19	3,1	0,78	n.d.	7,01	2,01
CSE-3		3,24	1,83	3,12	6,89	27,5	441	5,83	147	23,1	3,62	5,39	63	191	1,96	2,65	335	13,9	26,5	14,3	2,61	0,96	0,41	1,84	1,33	0,2	5,14	0,66	n.d.	3,5	1,68
CSE-4		3,94	2,6	1	2,67	8,01	151	1,96	2,8	n.d.	1,54	1,53	81,4	45,5	1,08	2,8	372	8,53	14,3	6,69	1,29	0,64	0,14	0,675	0,61	0,093	1,22	0,24	n.d.	2,39	0,83
CSE-5		3,63	1,92	2,52	5,47	36,2	396	4,99	130	25,3	2,32	5,85	74,9	108	1,76	3,73	326	21,8	40,8	18,5	3,33	0,76	0,51	1,33	1,67	0,23	3,39	0,66	n.d.	7,33	1,67
CSE-6		3,14	1,81	3,16	7,37	55,1	365	7,25	162	12	5,3	4,55	56,3	132	2,81	2,67	365	22	40,9	21,4	3,69	0,79	0,48	2,34	1,54	0,21	3,57	1,08	1,61	6,85	1,67
CSE-7		4,27	2,41	2,45	4,7	35,5	202	4,56	189	20,7	6,92	3,71	76,6	105	2,3	2,77	583	14,2	25,7	12	2,3	0,84	0,37	1,02	1,08	0,16	2,79	0,49	n.d.	4,4	1,62
CSE-8		3,94	1,76	2,62	6,53	25	394	5,75	93,2	21,2	2,18	2,2	67,5	124	2,13	3,3	322	13	24,4	12,2	2,26	0,87	0,35	2,04	1,01	0,17	3,07	0,53	n.d.	3,56	1,34
CSE-9		4,56	2,81	2	4,4	14	338	4,35	57,5	n.d.	1,75	n.d.	114	95,1	0,55	6,05	267	20	38,3	18,6	3,14	0,71	0,42	2,04	1,12	0,17	3,07	0,83	2,25	7,15	2,88
CSE-10		2,51	2,53	1,47	3,48	19,6	207	3,28	103	7,71	1,35	2,02	75,8	109	2,52	2,43	426	12,7	25,3	12,3	2,09	0,55	0,22	1,51	0,83	0,12	2,56	0,62	n.d.	4,43	1,21
perc 25		3,18	1,85	2,09	4,48	20,95	239,75	4,40	95,65	12,85	1,86	2,20	69,35	105,75	1,50	2,70	323,00	13,23	25,40	12,23	2,27	0,71	0,36	1,38	1,03	0,16	2,86	0,55	1,77	3,77	1,41
média		3,59	2,20	2,36	5,32	28,56	322,70	5,01	124,15	17,67	3,47	4,85	78,52	114,76	1,85	3,59	372,80	16,17	30,43	14,82	2,63	0,76	0,38	1,66	1,17	0,17	3,13	0,69	1,93	5,13	1,73
desv.pad		0,61	0,38	0,69	1,52	13,50	99,47	1,55	62,17	6,54	2,11	4,38	16,64	36,19	0,68	1,23	90,07	4,57	8,82	4,31	0,71	0,12	0,12	0,52	0,32	0,04	0,97	0,25	0,45	1,80	0,59
perc 75		3,94	2,50	2,80	6,49	36,03	393,50	5,84	158,25	22,15	4,88	5,39	80,70	127,75	2,26	4,08	412,50	20,23	38,28	18,30	3,14	0,83	0,46	2,04	1,35	0,20	3,42	0,82	2,09	6,97	1,93

(b)

Jardins de Évora 0 - 4cm		%			ppm																										
		Na2O	K2O	Fe2O3T	Sc	Cr	Mn	Co	Zn	Ga	As	Br	Rb	Zr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Th	U
CSE-11		3,73	2,28	5,48	14,1	77,7	717	13,5	95,3	n.d.	6,67	2,2	81,4	152	0,54	4,92	421	27,9	56,3	26,4	4,86	1,25	0,69	4,85	2,2	0,34	4,57	0,72	n.d.	8,41	2,53
CSE-12		4,07	1,49	4,79	14,5	54,2	629	15,2	89,9	27,4	2,08	3,26	67,7	185	0,83	4,31	236	18,6	38,7	22	4,22	1,32	0,64	3,15	1,88	0,28	4,68	0,71	n.d.	3,8	1,08
CSE-13		3,32	2,01	5,48	13,8	83,8	549	14	109	19,1	7,61	24,5	82,8	183	0,62	8,12	301	34,4	65,1	33,5	5,6	1,24	0,77	3,16	2,38	0,38	5,15	0,93	n.d.	10,8	2,36
CSE-14		3,03	1,84	4,59	11,3	64,5	641	12,1	99,5	20,6	5,73	19,2	68,4	136	1,24	5,26	320	21,2	40,8	22,1	3,57	1,05	0,57	3,31	1,89	0,29	3,72	0,64	2,04	5,55	1,52
CSE-15		3,29	1,49	6,64	18,2	66,2	952	18,6	103	30,7	4,07	13	66,5	188	0,51	5,51	290	20,4	41,3	25,2	4,41	1,56	0,71	2,88	2,05	0,38	5,09	0,85	2,61	3,81	1,38
CSE-16		3,46	1,77	6,26	16,2	91,2	882	16,6	108	30,9	7,69	5,85	69,2	267	0,5	5,45	439	27,9	51,9	25,2	4,64	1,49	0,68	2,98	2,4	0,44	6,92	0,8	n.d.	6,47	1,94
CSE-17		2,77	1,63	4,57	11,5	62	743	11,8	133	21,5	23,6	23,2	86,3	162	0,79	4,13	357	22,5	43,3	20,2	3,48	1,08	0,59	3,26	1,63	0,33	4,29	0,74	n.d.	7,43	1,6
perc 25		3,16	1,56	4,69	12,65	63,25	635	12,8	97,4	20,83	4,9	4,555	68,05	157	0,53	4,615	295,5	20,8	41,05	22,05	3,9	1,16	0,62	3,065	1,89	0,31	4,43	0,72	2,18	4,68	1,45
média		3,381	1,79	5,40143	14,23	71,37	730,43	14,54	105,39	25,03	8,207	13,03	74,614	181,86	0,72	5,386	337,71	24,7	48,2	24,94	4,4	1,28	0,66	3,37	2,06	0,349	4,92	0,77	2,33	6,61	1,77
desv.pad		0,43	0,29	0,81722	2,448	13,19	143,53	2,449	13,93	5,282	7,08	4,464	8,4773	42,204	0,27	1,321	72,86	5,588	9,845	4,373	0,74	0,19	0,07	0,67	0,28	0,056	1,01	0,1	0,4	2,53	0,53
perc 75		3,764	2,04	6,298	16,4	84,54	889	16,8	111,4	30,75	9,281	23,33	83,15	195,9	0,87	5,771	422,8	28,55	57,18	27,11	4,93	1,5	0,72	3,464	2,38	0,386	5,33	0,86	2,52	8,65	2,38

(c)

Jardins de Évora 10 - 20cm		%			ppm																										
		Na2O	K2O	Fe2O3T	Sc	Cr	Mn	Co	Zn	Ga	As	Br	Rb	Zr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Th	U
CSE-11B		3,68	2,37	5,67	14,6	80,4	676	13,9	96,4	24,9	6,27	3,07	85	181	0,35	5,18	370	25,4	47,3	23,5	4,22	1,3	0,67	3,79	2,41	0,41	4,77	0,8	2,56	7,13	2,06
CSE-12B		3,68	1,45	5,59	16,5	67,4	675	17,7	126	24,5	2,13	3,5	73,7	204	0,47	4,87	266	17,7	38,3	23	4,54	1,42	0,6	3,98	1,98	0,35	5,48	0,74	3,95	3,95	1,19
CSE-13B		3,48	1,94	6,44	16,7	103	596	18,1	107	26,5	9,93	3,84	86,8	169	0,47	9,08	384	31,1	62,9	32	5,01	1,39	0,73	4,67	2,4	0,38	5,12	0,95	2,4	9,16	2,25
CSE-14B		3,32	2,12	4,71	12,9	68,2	623	12,1	103	11,5	4,61	9,03	78,6	205	0,62	4,51	362	29,5	60,4	29,7	5,05	1,21	0,74	3,43	2,17	0,31	5,48	0,87	1,97	13,2	2,19
CSE-15B		3,47	1,63	7,01	18,7	70	952	19	115	29,8	4,43	8,37	73	243	0,76	5,78	393	21,8	42,2	23,8	4,46	1,71	0,74	2,45	2,07	0,39	5,25	1,21	n.d.	4,2	1,24
CSE-16B		3,26	1,3	5,92	14,9	82,4	759	15,7	103	24,1	5,92	5,47	69,8	140	0,51	5,16	386	22,7	45,6	23,9	4,14	1,34	0,56	3,39	2,04	0,31	4,61	0,62	2,4	5,9	1,63
CSE-17B		3,1	1,72	5,26	12,9	70	836	13,5	135	20,2	5,06	15,6	78,2	182	0,63	4,78	443	26,8	48	25,3	4,16	1,2	0,62	2,98	2,27	0,36	5,24	0,75	2,13	7,66	1,82
perc 25		3,29	1,54	5,425	13,75	69,1	649	13,7	103	22,15	4,52	3,67	73,35	175	0,47	4,825	366	22,25	43,9	23,65	4,19	1,26	0,61	3,185	2,06	0,33	4,95	0,75	2,2	5,05	1,44
média		3,427	1,79	5,8	15,31	77,34	731	15,71	112,2	23,07	5,479	6,983	77,871	189,14	0,54	5,623	372	25	49,24	25,89	4,51	1,37	0,67	3,527	2,19	0,359	5,14	0,85	2,57	7,31	1,77
desv.pad		0,216	0,38	0,75595	2,126	12,8	126,95	2,636	13,929	5,854	2,376	4,472	6,2909	32,432	0,14	1,576	53,482	4,649	9,119	3,526	0,38	0,17	0,07	0,715	0,17	0,038	0,33	0,19	0,71	3,19	0,43
perc 75		3,68	2,15	6,497	16,9	84,46	847,6	18,19	126,9	26,83	6,636	9,687	85,18	208,8	0,64	6,11	398	29,66	60,65	29,93	5,01	1,45	0,74	4,049	2,4	0,392	5,48	0,98	2,91	9,56	2,22

(d)

Pavimentos de Moncorvo		%			ppm																										
		N2O	K2O	Fe2O3T	Sc	Cr	Mn	Co	Zn	Ga	As	Br	Rb	Zr	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Dy	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Th	U
NSM-1		2,91	3,35	2,97	5,04	28	329	6,19	472	14,5	43,9	5,79	284	107	1,36	30,5	665	20	44,8	18,8	3,44	0,61	0,52	2,42	1,65	0,21	4,25	2,85	5,51	6,78	6,98
NSM-2		2,85	3,68	2,64	4,53	21,6	320	5,43	132	15,3	20	4,89	288	77,5	1,41	29,3	267	19,3	38,8	20	3,82	0,73	0,62	2,23	1,68	0,17	3,19	2,66	8,13	7,26	6,54
NSM-3		2,78	3,44	2,98	5,34	29,4	316	6,57	232	14,6	29,4	7,56	291	84,5	2,14	31,3	346	21	41,4	20,9	3,83	0,65	0,51	2,61	1,56	0,22	3,28	3,05	6,77	7,58	6,54
NSM-4		3,53	3,88	2,63	4,77	25,8	276	4,78	173	n.d.	26,1	5,61	342	65,36	1,54	35,8	287	18,8	34,8	17,5	3,74	0,58	0,5	2,7	1,59	0,18	3,04	3,35	5,61	6,71	8
NSM-5		2,97	3,46	2,98	4,62	24,8	295	5,46	159	13,4	28,7	5,08	300	105	2	37,4	198	22,3	45,1	21,2	3,75	0,63	0,51	2,52	1,67	0,18	3,32	3,1	5,26	7,35	4,13
NSM-6		3,14	3,46	2,89	5,43	30,9	294	5,19	163	14,4	28,1	7,27	318	86,7	1,97	34,6	200	19,7	40	19,9	3,8	0,59	0,58	1,56	1,91	0,24	3,34	3,46	5,33	7,29	5,71
perc 25		2,865	3,45	2,70	4,66	25,05	294,25	5,25	160,00	14,40	26,60	5,21	288,75	79,25	1,44	30,70	216,75	19,40	39,10	19,08	3,74	0,60	0,51	2,28	1,61	0,18	3,21	2,90	5,38	6,90	5,92
média		3,03	3,55	2,85	4,96	26,75	305,00	5,60	221,83	14,44	29,37	6,03	303,83	87,68	1,74	33,15	327,17	20,18	40,82	19,72	3,73	0,63	0,54	2,34	1,68	0,20	3,40	3,08	6,10	7,16	6,32
desv.pad		0,27	0,20	0,17	0,38	3,38	19,92	0,66	126,93	0,68	7,90	1,12	22,27	16,04	0,34	3,24	174,69	1,27	3,89	1,38	0,15	0,05	0,05	0,42	0,12	0,03	0,43	0,30	1,14	0,34	1,31
perc 75		3,098	3,63	2,98	5,27	29,05	319,00	6,01	217,25	14,60	29,23	6,90	313,50	100,43	1,99	35,50	331,25	20,75	43,95	20,68	3,82	0,65	0,57	2,59	1,68	0,22	3,34	3,29	6,48	7,34	6,87

A análise estatística, utilizando o programa *Statistica* (*Statsoft*, versão AX 6.0, 2003), em particular métodos de análise grupal, foi aplicada à composição química da amostra total de pavimentos de Évora e de Torre de Moncorvo, bem como de jardins de Évora, usando os elementos químicos normalizados ao escândio (Sc) (elemento conservativo) como variáveis. A utilização da razão entre os teores dos elementos químicos de cada amostra e o respectivo teor de Sc diminui o efeito de diluição dos elementos traço devido a diferentes proporções de quartzo nas diferentes amostras, para além de medir o grau de concentração / poluição dos elementos químicos (Villaescusa-Celaya et al., 2000; Liaghati et al., 2003; Conrad and Chisholm-Brause, 2004). Esta análise estatística permitiu agrupar e distinguir claramente os diferentes tipos de amostras. A normalização ao Sc foi utilizada a fim de se poder comparar amostras de solos de diferentes locais geográficos e composições.

Na figura IV.11 apresenta-se o fenograma resultante da análise grupal usando o método aglomerativo UPGMA (“Unweighted Pair-Group Method using arithmetic Averages”) e como coeficiente de semelhança o coeficiente de correlação de Pearson. Verifica-se que as amostras se agrupam por tipo de solos e localidade, e que os pavimentos de Évora estão mais correlacionados com os de Moncorvo do que com os solos de jardim daquela cidade.

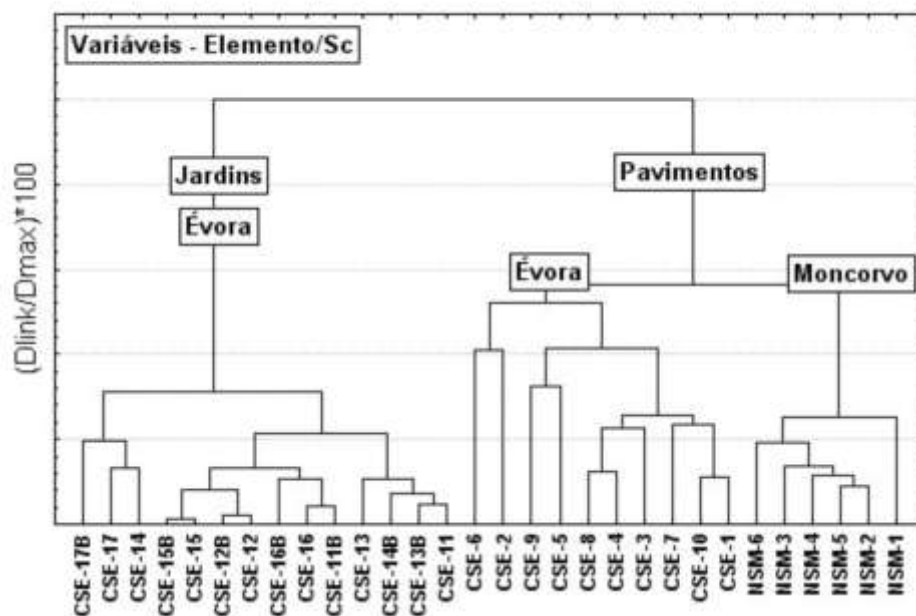


Figura IV.11 – Fenograma resultante da análise grupal pelo método hierárquico aglomerativo.

Recorrendo-se ao método K-means obtém-se um resultado semelhante, podendo-se ver neste caso, quais as variáveis que contribuem para os agrupamentos e suas diferenciações (Figura IV.12). Verifica-se que nos pavimentos, os elementos estudados se encontram em geral mais concentrados relativamente ao Sc. As principais diferenças encontradas nos pavimentos das duas localidades são essencialmente teores (normalizados ao Sc) mais elevados em Moncorvo de potássio (K), ferro (Fe), cobalto (Co), zinco (Zn), arsénio (As), rubídio (Rb), cáscio (Cs), elementos terras raras (excepto európio (Eu)), háfnio (Hf), tântalo (Ta), tório (Th) e urânio (U). Note-se ainda que os resultados para manganês (Mn), antimónio (Sb) e bário (Ba) são semelhantes para os pavimentos das duas cidades. Os resultados obtidos para o crómio (Cr) são semelhantes nos três grupos.

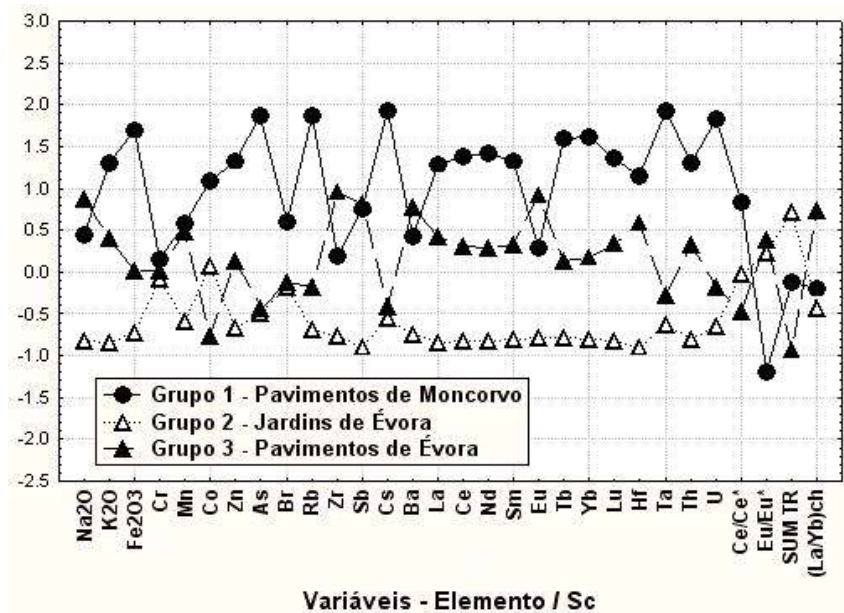


Figura IV.12 – Diferenças nas médias entre os grupos obtidas para a amostra total de solos de pavimentos de Moncorvo e solos de pavimentos e de jardins de Évora, aplicando o método aglomerativo das K-médias. $Ce/Ce^* = 3xCe/0.88 / (2*La/0.33 + Nd/0.6)$; $Eu/Eu^* = 3xEu/0.069 / (2*Nd/0.181 + Tb/0.047)$; SUM TR= somatório da concentração das terras raras; $(La/Yb)_{ch} = (La/0.33)/(Yb/0.2)$; ch – meteoritos condrícticos (teores das terras raras de Haskin et al, 1971).

As curvas de distribuição das terras raras (TR) relativamente aos condritos (Haskin et al., 1971) nos pavimentos de Évora e de Moncorvo apresentam-se na figura IV.13, onde se pode ver uma anomalia negativa de Eu e teores de TR pesadas (TRP) mais elevados nas amostras de Moncorvo. Em Évora, os teores de TR são em geral mais baixos e existe uma maior concentração de Eu, e onde podemos ainda encontrar anomalias positivas deste elemento.

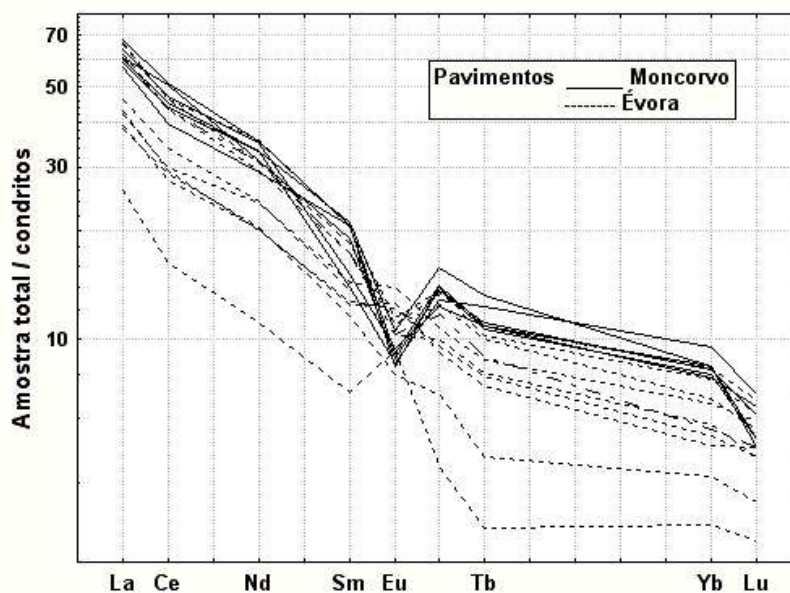


Figura IV.13 – Curvas de distribuição das terras raras relativas aos meteoritos condrícticos para as amostras de pavimentos de Moncorvo e Évora.

Os solos de jardim de Évora apresentam teores mais elevados de TR do que os pavimentos analisados desta cidade (Figura IV.14).

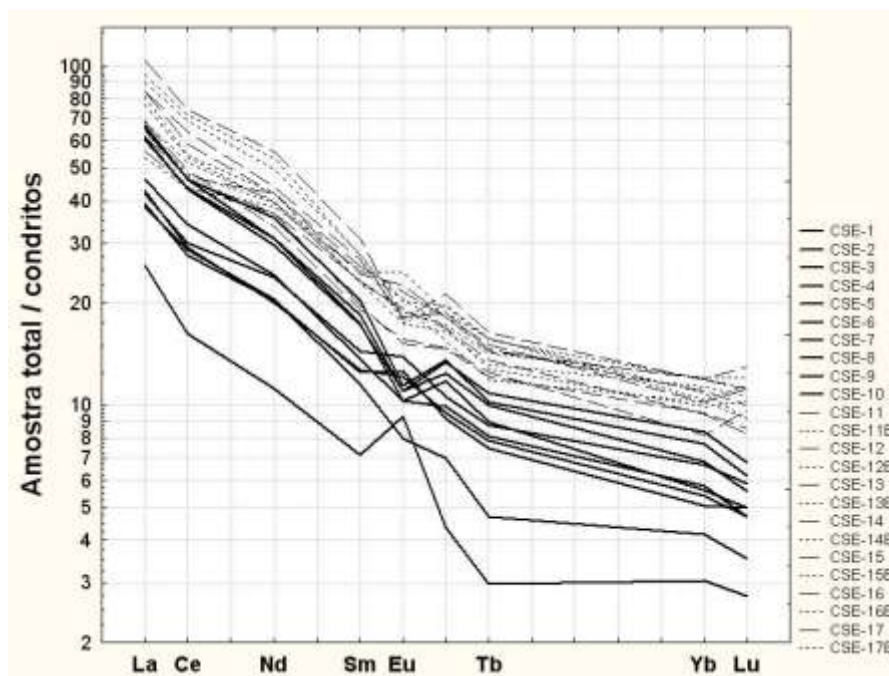


Figura IV.14 – Curvas de distribuição das terras raras relativas aos meteoritos condritos para as amostras de pavimentos e jardins de Évora.

IV.7.2 - Évora – Pavimentos

IV.7.2.1 - Terras raras: fracção < 63 μm e fracção < 2 μm .

Os perfis de TR nas fracções <63 μm e <2 μm relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora estudados estão representados na figura IV.15. Observa-se em todas as amostras uma anomalia negativa de Eu, por vezes muito acentuada. Na fracção <2 μm , observa-se uma diferenciação entre TRL e TRP. Verifica-se ainda, por vezes, a existência de anomalia positiva de Ce.

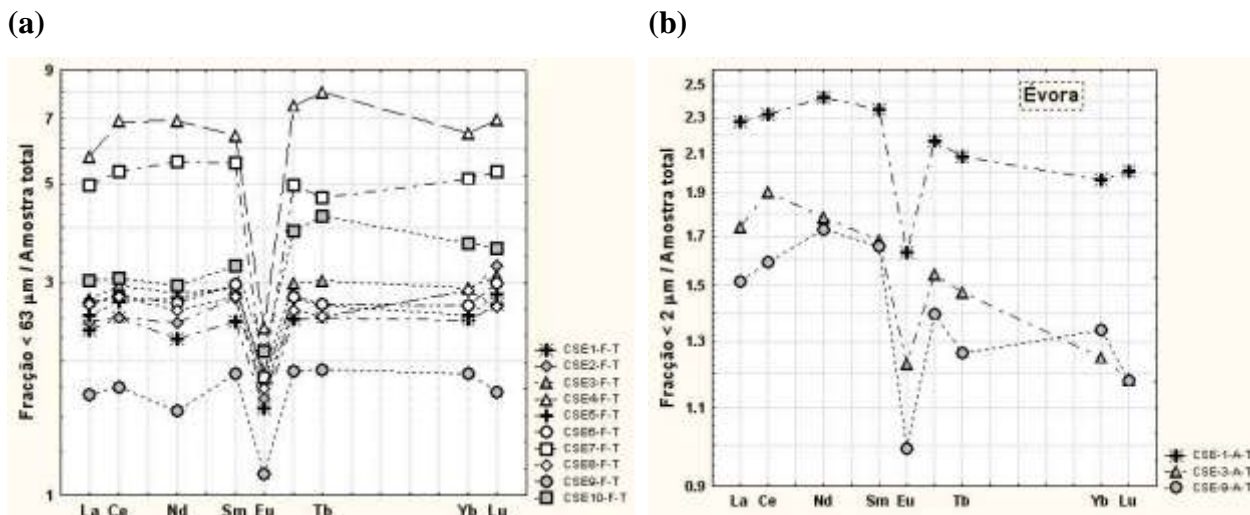


Figura IV.15 – Curvas de distribuição de TR na fracção <math>< 63 \mu\text{m}</math> (a) e na fracção <math>< 2 \mu\text{m}</math> (b) relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora.

IV.7.2.2 - Terras raras: fracção solúvel.

Na figura IV.16 estão representadas as curvas de distribuição das TR na fracção solúvel relativas à amostra total dos pavimentos de Évora. As amostras CSE-2 e CSE-9 destacam-se por possuírem teores de TR menores do que as restantes (com excepção do Eu na amostra CSE-2), e no primeiro caso pela existência de uma anomalia positiva muito acentuada de Eu. Com excepção da amostra CSE-4, que apresenta uma anomalia negativa de Eu tal como as fracções <math>< 63 \mu\text{m}</math> e <math>< 2 \mu\text{m}</math> (ver Figura IV.15), verifica-se que a fracção solúvel dos pavimentos de Évora possui em geral pequenas anomalias de Eu (com excepção de CSE-2, que possui uma acentuada anomalia de Eu), e uma pequena anomalia positiva de Ce.

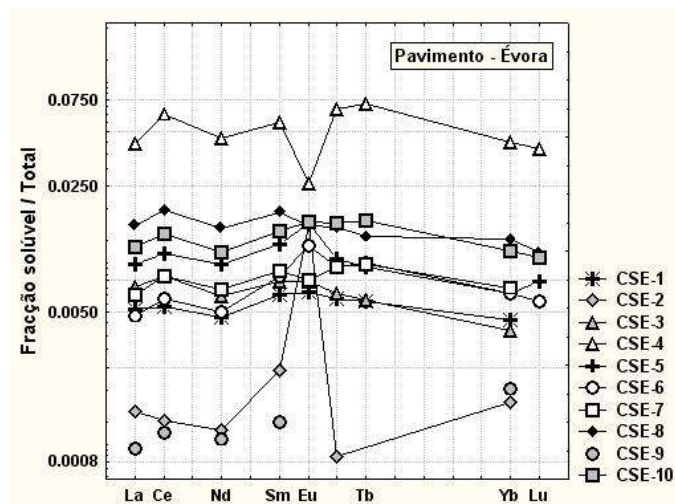


Figura IV.16 – Curvas de distribuição de TR na fracção solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora.

IV.7.2.3 - Outros elementos: fracção <math><63\mu\text{m}</math> e fracção <math><2\mu\text{m}</math>.

As razões entre os teores dos elementos químicos na fracção <math><63\mu\text{m}</math> e na fracção <math><2\mu\text{m}</math> e a respectiva amostra total dos pavimentos de Évora representam-se na figura IV.17. Observa-se uma maior concentração da maioria dos elementos na fracção <math><2\mu\text{m}</math>, em especial o antimónio. São excepções o sódio, o zircónio, e o háfnio. O potássio, o manganês e o bário são da mesma ordem de grandeza nas duas fracções.

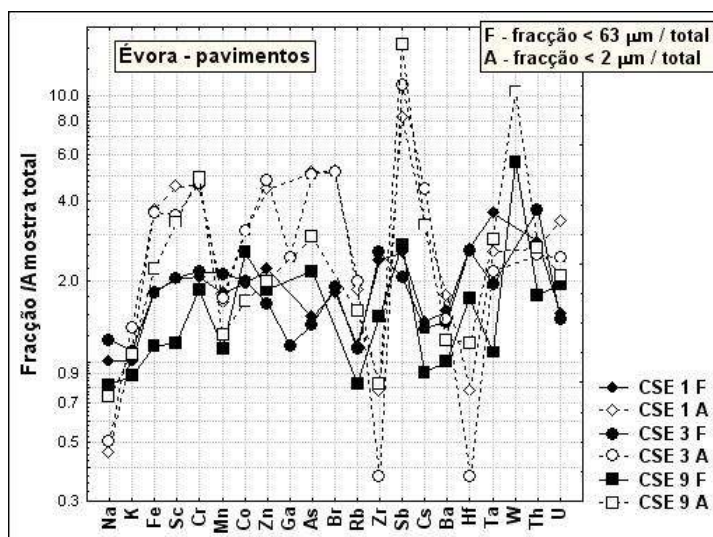


Figura IV.17 – Concentração de elementos químicos na fracção <math><63\mu\text{m}</math> e na fracção <math><2\mu\text{m}</math> relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora.

IV.7.2.4 - Outros elementos: fracção solúvel.

Os teores dos elementos menores e traço na fracção solúvel relativamente à respectiva amostra total dos pavimentos de Évora apresentam-se na figura IV.18. Verifica-se que os elementos menos concentrados na fracção solúvel são o tântalo, háfnio, zircónio. Os elementos mais concentrados na fracção solúvel são o bromo, o antimónio e o arsénio. Observa-se ainda uma concentração elevada dos elementos estudados na amostra CSE-4 quando comparada com as restantes, em particular no caso do zinco, do manganês e do cobalto.

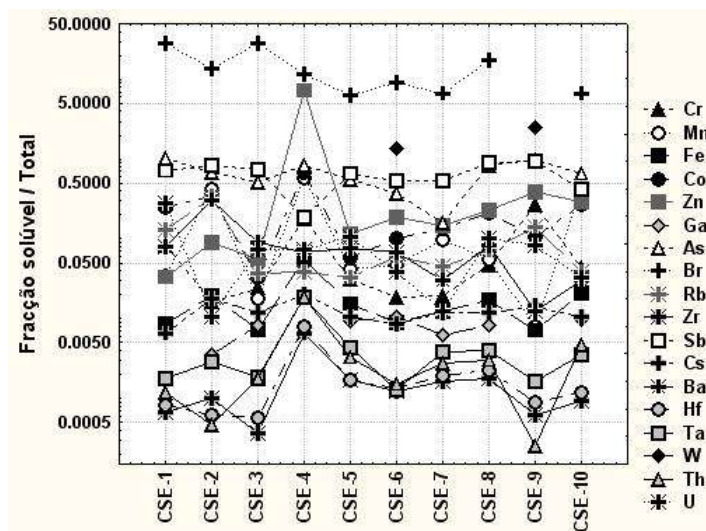


Figura IV.18 – Concentração de elementos químicos na fração solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora.

IV.7.3 – Évora – Jardins

IV.7.3.1 – Terras raras: Fração $<63\mu\text{m}$ e fração $<2\mu\text{m}$.

A comparação dos perfis de TR na fração $<63\mu\text{m}$ das amostras de jardim superficiais (entre os 0-4cm) e de profundidade (entre os 10-20cm) com as respectivas frações $<2\mu\text{m}$, representada na figura IV.19 mostra que os teores de TR diminuem com o tamanho das partículas. Verifica-se também que há uma diminuição relativa de Ce, passando-se de anomalia positiva deste elemento a anomalia negativa, e ainda que ocorre uma concentração de Eu, com a passagem de anomalia negativa acentuada para pequenas anomalias deste elemento, sendo por vezes positivas na fração mais fina.

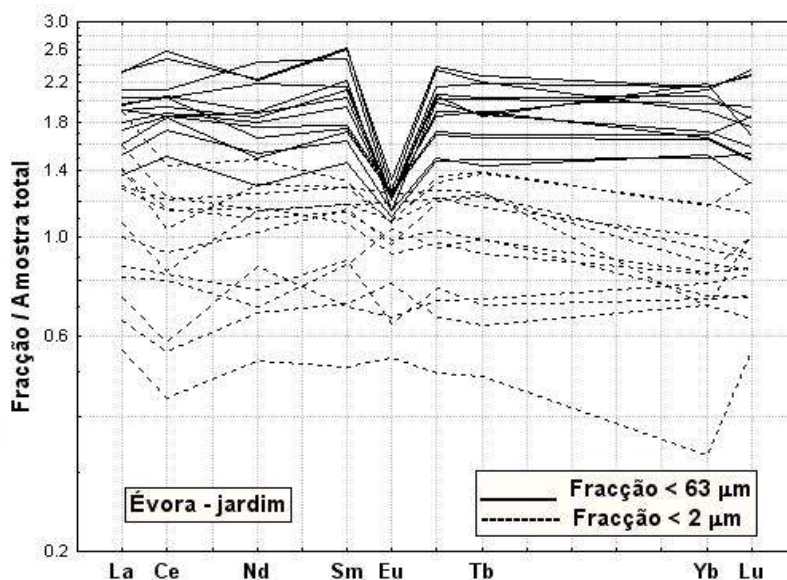


Figura IV.19 – Curvas de distribuição de TR na fracção <63µm e na fracção <2µm relativamente à amostra total dos solos de jardim de Évora.

IV.7.3.2 – Terras raras: fracção solúvel.

Na fracção solúvel não se observa em geral diferenciação entre TRL e TRP (Figura IV.20). Em algumas amostras existem pequenas anomalias positivas de Ce e de Eu.

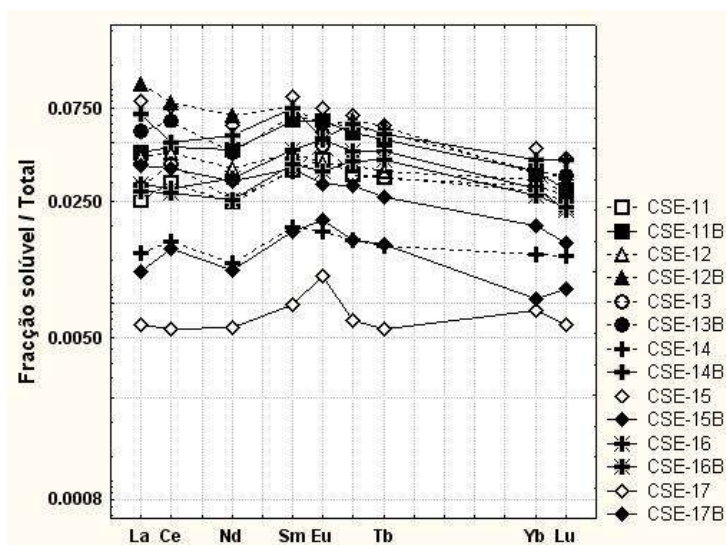


Figura IV.20 – Curvas de distribuição de TR na fracção solúvel relativamente à amostra total dos solos de jardim (amostras até 4 cm e entre 10 e 20cm) de Évora.

IV.7.3.3 – Outros elementos: fracção <math><63\mu\text{m}</math> e fracção <math><2\mu\text{m}</math>.

Em relação aos outros elementos analisados nas duas fracções das amostras superficiais (Figura IV.21) verifica-se que os teores são da mesma ordem de grandeza relativamente à amostra total, excepto, o sódio, o zircónio e o háfnio, que apresentam teores significativamente mais baixos na fracção <math><2\mu\text{m}</math>. É nesta fracção que se concentram o ferro o escândio e o crómio, bem como o bromo para a maioria das amostras estudadas.

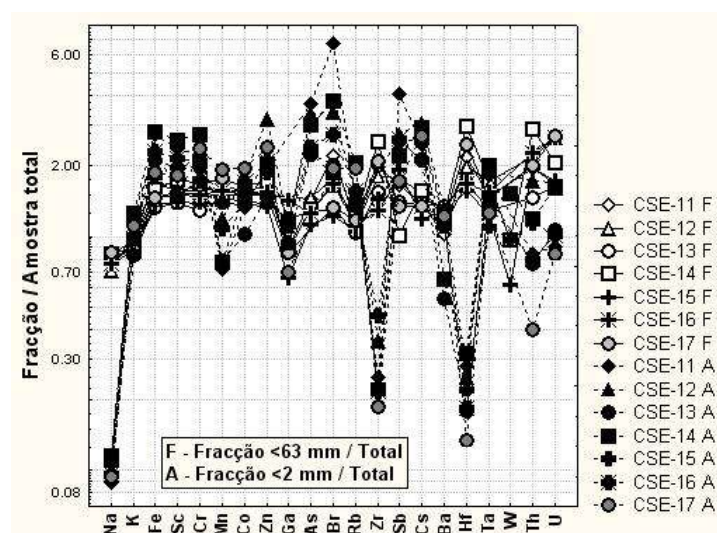


Figura IV.21. Concentração de elementos químicos na fracção <math><63\mu\text{m}</math> e na fracção <math><2\mu\text{m}</math> relativamente à amostra total dos solos superficiais de jardins de Évora.

IV.7.3.4 – Outros elementos: fracção solúvel.

Na fracção solúvel dos solos de jardim verifica-se que não existe grande diferença de comportamento da superfície para o nível mais profundo (Figura. IV.22). Entre os elementos analisados, o háfnio o zircónio o tântalo e o tório são os elementos que apresentam concentrações mais baixas na fracção solúvel, enquanto o bromo, o arsénio e o antimónio são os que têm teores mais elevados na fracção solúvel comparativamente com a amostra total.

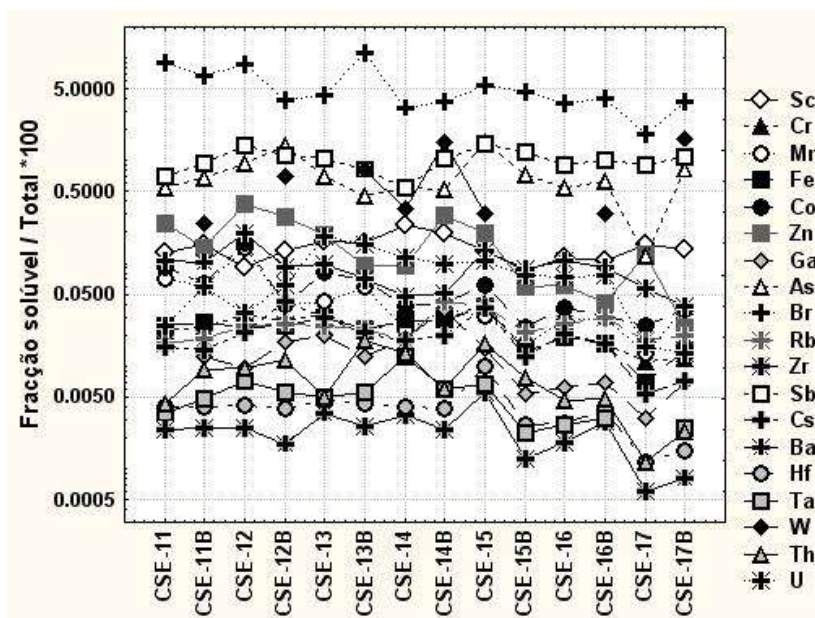


Figura IV.22 – Concentração de elementos químicos na fração solúvel relativamente à amostra total dos solos superficiais de jardins de Évora.

IV.7.4 – Moncorvo – Pavimentos

IV.7.4.1 – Terras raras: fracção <63 μ m e fracção <2 μ m.

Os perfis de terras raras (TR) na fracção <63 μ m e na fracção <2 μ m relativamente à respectiva amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo mostram-se na figura IV.23. Verifica-se que na fracção <63 μ m não ocorre diferenciação significativa entre TR leves (TRL) e TR pesadas (TRP) e que, em geral, existe anomalia negativa de Ce. Os perfis de TR da fracção <2 μ m distinguem-se por possuírem anomalia positiva de Eu em todas as amostras e maior diferenciação entre TRL e TRP, em especial no que se refere ao itérbio. Além disso, a fracção <2 μ m é mais rica em TR do que a fracção <63 μ m na maioria das amostras.

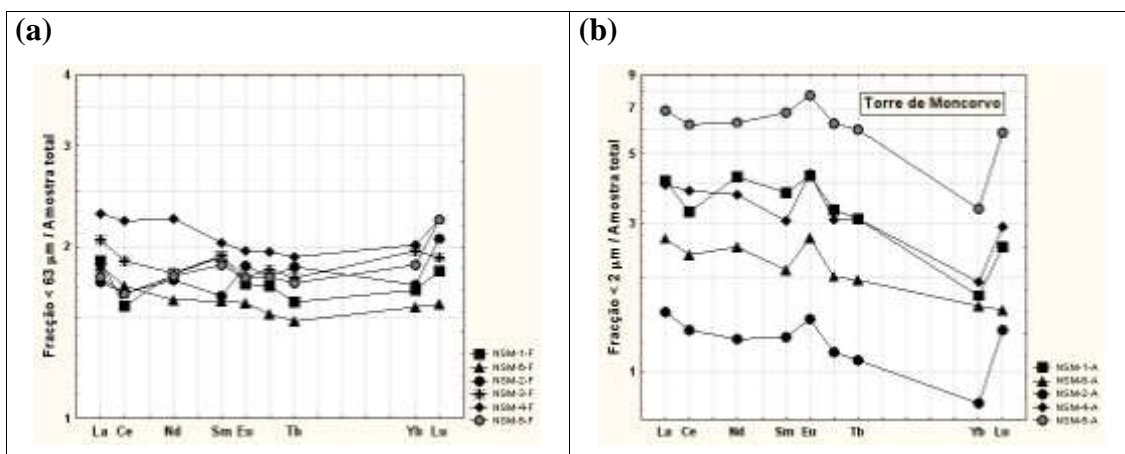


Figura IV.23 – Curvas de distribuição de TR na fracção <math>< 63 \mu\text{m}</math> (a) e na fracção <math>< 2 \mu\text{m}</math> (b) relativamente à amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo.

IV.7.4.2 – Terras raras: fracção solúvel.

Na figura IV.24 apresentam-se as curvas de distribuição das TR na fracção solúvel relativas à amostra total. Observa-se uma anomalia de Eu mais acentuada do que na fracção <math>< 2 \mu\text{m}</math> (ver Figura IV.23 (b)). A amostra NSM-2 apresenta os teores mais baixos de TR. Nas amostras com menores teores de TR, observa-se anomalia negativa de Ce.

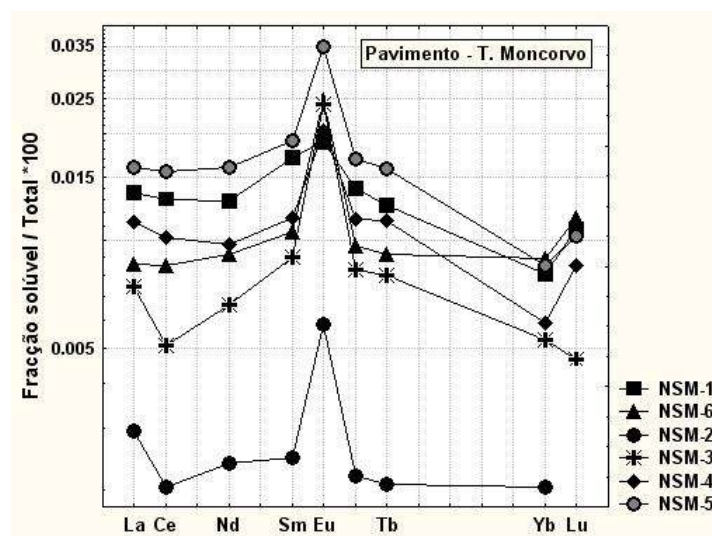


Figura IV.24 – Curvas de distribuição de TR na fracção solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo.

IV.7.4.3 - Outros elementos: fracção <math><63\mu\text{m}</math> e fracção <math><2\mu\text{m}</math>.

As razões entre os teores dos elementos químicos na fracção <math><63\mu\text{m}</math> e na fracção <math><2\mu\text{m}</math> e a respectiva amostra total de pavimentos da Torre de Moncorvo representam-se na figura IV.25, onde se pode ver que existe uma concentração da maioria dos elementos na fracção <math><2\mu\text{m}</math>, com excepção do zircónio, háfnio e em particular o sódio, que apresentam valores mais elevados na fracção <math><63\mu\text{m}</math>.

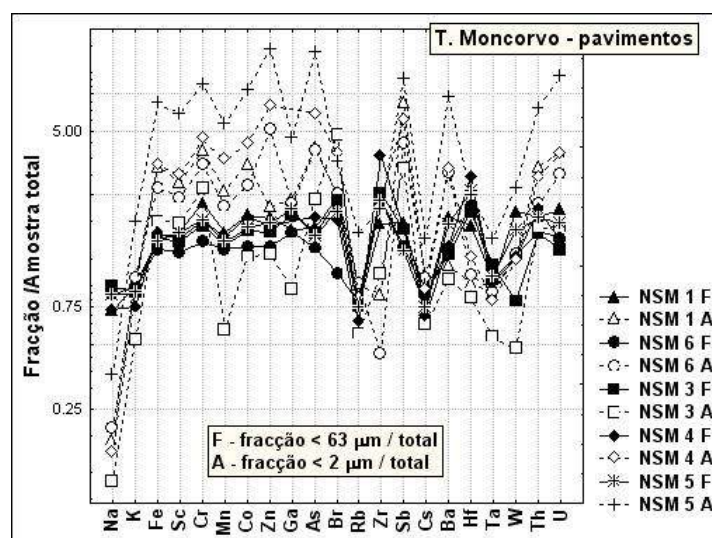


Figura IV.25 - Concentração de elementos químicos na fracção <math><63\mu\text{m}</math> e na fracção <math><2\mu\text{m}</math> relativamente à amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo.

IV.7.4.4 - Outros elementos: fracção solúvel.

Atendendo às razões entre os teores dos elementos menores e traço na fracção solúvel e a respectiva amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo, verifica-se que os elementos menos concentrados na fracção solúvel são o tântalo, tório, háfnio e zircónio (Figura IV.26). Os elementos mais concentrados nesta fracção são o bromo (em todas as amostras) e, na maioria das amostras, o antimónio, arsénio e manganês. Note-se ainda que no caso da amostra NSM-6 existe uma maior concentração na fracção solúvel de manganês, zinco, cobalto e bário.

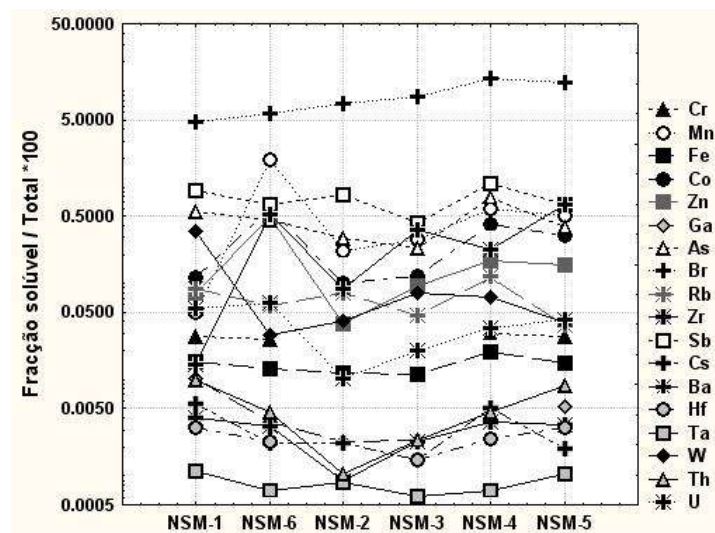


Figura IV.26 – Concentração de elementos químicos na fração solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos da Torre de Moncorvo.

IV.7.5 – Discussão dos resultados

IV.7.5.1 – A distribuição das Terras raras nas amostras de pavimentos de Évora e de Torre de Moncorvo.

Na amostra total de pavimentos as TR nos pavimentos de Torre de Moncorvo diferenciam-se dos de Évora por apresentarem teores mais elevados acompanhados, de uma anomalia negativa acentuada de Eu. Este comportamento pode ser explicado pela natureza granítica dos blocos aplicados na construção dos pavimentos.

Nos pavimentos de Évora, o comportamento das TR difere do de Moncorvo principalmente na existência de uma anomalia negativa de Eu tanto na fracção <63 como na <2 μ m. Na fracção solúvel dos pavimentos de Évora não ocorre em geral diferenciação significativa entre TRL e TRP, o que poderá ser justificado pelas diferenças geogénicas (tipo de rochas etc.).

Nos solos de pavimento de Torre de Moncorvo, verifica-se que, com a diminuição do tamanho dos grãos (entre a fracção <63 μ m e <2 μ m) ocorre um aumento da concentração de Eu, o que pode ser explicado pela existência de feldspatos nas fracções mais finas. Além disso há uma concentração das TRL relativamente às TRP, que não se observou em Évora, o que se deve provavelmente ao facto das TRP

formarem complexos solúveis mais estáveis do que as TRL e assim serem mais facilmente lixiviadas.

IV.7.5.2 - A distribuição de outros elementos nas amostras de pavimentos Évora e de Torre de Moncorvo

No que se refere aos teores dos restantes elementos químicos estudados, na fracção $<63\mu\text{m}$ e na fracção $<2\mu\text{m}$ relativamente à respectiva amostra total de pavimentos de Évora e Torre de Moncorvo verifica-se existir uma concentração da maioria dos elementos na fracção $<2\mu\text{m}$, com excepção do zircónio, háfnio e, em particular, o sódio (Figura IV.26). O facto destes elementos se encontrarem na fracção $<63\mu\text{m}$ pode ser justificado pela presença de sódio nos feldspatos alcalinos e o zircónio e o háfnio no zircão, que em geral ocorre como inclusão nas biotites. Note-se que o manganês e o cobalto estão mais concentrados na fracção $<2\mu\text{m}$ de Moncorvo comparativamente com Évora. O teor médio dos minerais argilosos, onde o Mn e o Co podem estar adsorvidos é mais elevado em Moncorvo do que em Évora (o teor de minerais argilosos é vestigial).

Na fracção solúvel relativamente à amostra total dos pavimentos de Évora bem como nos de Torre de Moncorvo, verifica-se que os elementos menos mobilizados são o háfnio, zircónio, tântalo e tório (Figura IV.22 e IV.26), o que está de acordo com o carácter residual destes elementos, encontrando-se entre os mais imóveis em ambientes da superfície terrestre. Os elementos mais concentrados na fracção solúvel são o bromo, o antimónio e o arsénio.

Entre as amostras estudadas de Évora e de Torre de Moncorvo, destacam-se as CSE-4 e a NSM-6 pelo facto de na fracção solúvel existir uma maior concentração relativa de Mn, Zn e Co, comparativamente com as restantes amostras.

Na figura IV.27 apresentam-se as distribuições dos elementos pelas três fracções analisadas das amostras CSE-4 e NSM-6. Verifica-se que na fracção solúvel existe uma maior variação na concentração dos elementos químicos relativamente à amostra total, e que o manganês, o cobalto e o zinco apresentam os valores elevados, da mesma ordem de grandeza que os elementos que se encontram, em geral, na fracção solúvel (As, Br, Sb). Note-se que entre os elementos estudados, o Sc é dos elementos que apresentam os valores mais baixos na fracção solúvel nos solos de pavimento (em geral abaixo do

limite de detecção do método analítico), o que seria expectável dado o seu carácter residual.

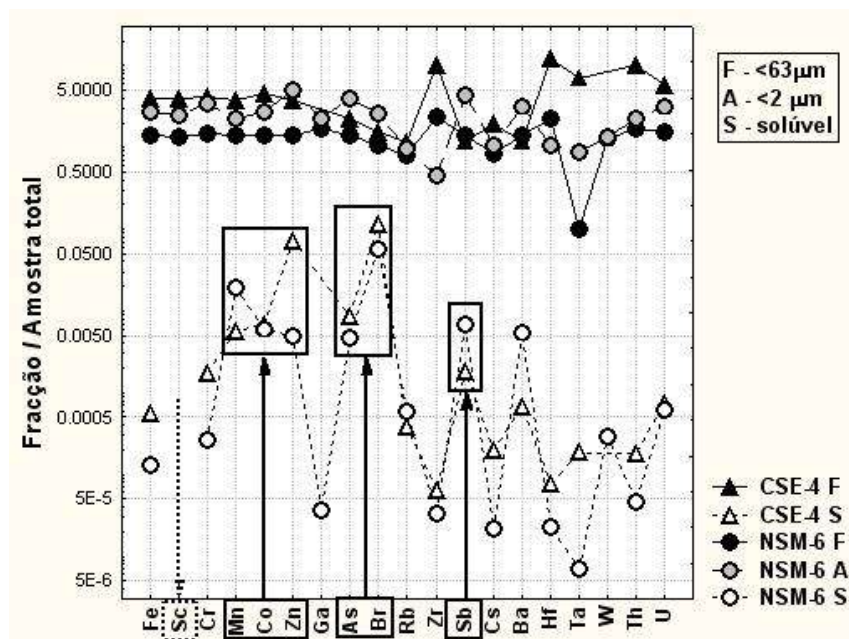


Figura IV.27 – Distribuição dos elementos na fracção <63 µm, na fracção <2 µm e na fracção solúvel relativamente à amostra total das amostras NSM-6 e CSE-4 referentes a pavimentos da Torre de Moncorvo e de Évora.

IV.7.5.3 – Pavimentos e jardins – Évora e de Torre de Moncorvo

As diferenças encontradas na distribuição dos elementos na fracção <63µm e na fracção <2µm das amostras de jardim de Évora são em geral semelhantes mas menos acentuadas às encontradas nos pavimentos (Figura IV.17, IV.21 e IV.25). Refira-se ainda que na fracção solúvel dos solos de jardim não se encontraram diferenças significativas de comportamento dos elementos em profundidade.

Na figura IV.28 mostram-se as variações dos teores dos elementos que estão, em geral, mais concentrados na fracção solúvel relativamente ao total (bromo, antimónio e arsénio), bem como de manganês, cobalto e zinco, em pavimentos e jardins. Note-se que estes elementos são considerados potencialmente poluentes (Forstener and Wittman, 1983). Ao compararmos os pavimentos das duas localidades, destaca-se a tendência para uma maior concentração do manganês na fracção solúvel das amostras de Torre de Moncorvo. No que se refere às amostras de jardins de Évora, observam-se

valores superiores para antimónio, e menores para bromo, cobalto e manganês. Não se encontram diferenças significativas quanto à distribuição do zinco.

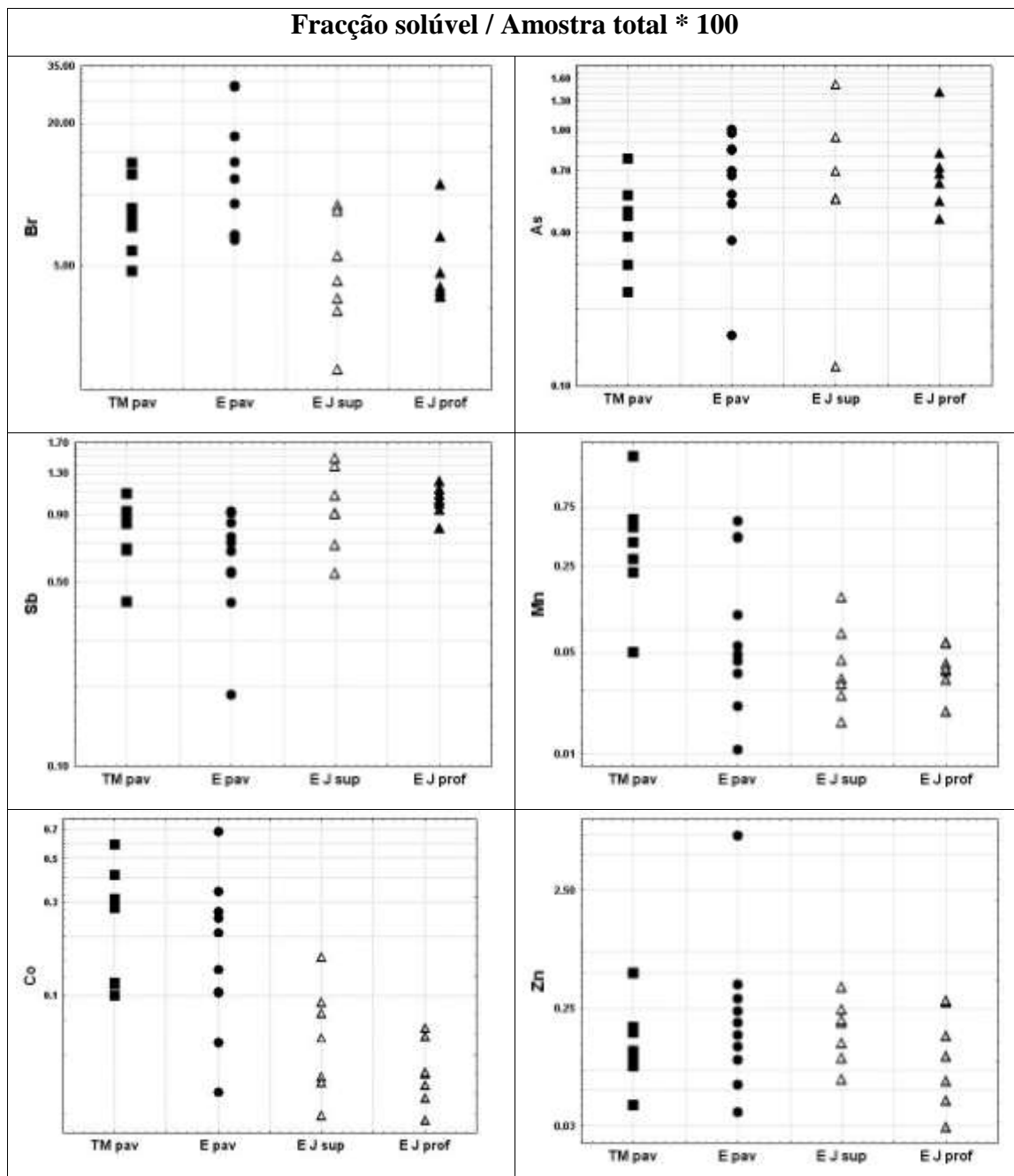


Figura IV.28 – Concentração de elementos químicos na fracção solúvel relativos à amostra total nas amostras de pavimentos da Torre de Moncorvo (TM pav), de pavimentos de Évora (E pav), de jardins de Évora (E J) superficiais (sup) e em profundidade (prof).

Nas amostras de jardins de Évora observa-se uma maior variabilidade da distribuição dos elementos químicos em particular as TR, o que muito provavelmente reflecte as várias proveniências dos materiais constituintes daqueles solos.

IV.8 – Análise de iões principais no extracto solúvel em água

Os resultados da análise da fracção solúvel e algumas medidas estatísticas são apresentados na tabela IV.10.

Tabela IV.10 – Resultados e parâmetros estatísticos dos valores obtidos por INAA da amostra total nos três grupos de amostras estudados: (a) pavimentos de Évora; (b) jardins de Évora (0-4 cm); c) jardins de Évora (10-20cm); (d) pavimentos de Torre de Moncorvo.

(a)

	Condutividade Eléctrica	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻
CSE1	260,8	5,4	3,7	15,0	3,5	4,9	6,7	10,1	0,60
CSE2	1444,0	80,5	8,7	52,9	19,2	92,8	58,8	9,7	1,22
CSE3	136,9	3,9	1,4	7,6	2,8	3,6	4,8	4,3	0,23
CSE4	140,1	1,7	2,3	7,0	3,2	1,2	0,2	0,8	n.d.
CSE5	101,0	1,1	0,8	5,8	1,3	1,0	1,6	1,2	0,17
CSE6	161,6	2,6	1,3	7,9	1,4	2,3	3,9	1,8	0,34
CSE7	110,1	1,6	1,0	5,1	1,0	1,5	3,2	0,6	0,59
CSE8	148,2	4,2	2,4	7,4	2,0	4,5	3,7	3,1	0,73
CSE9	202,7	8,0	2,8	10,9	0,9	3,5	2,4	10,6	n.d.
CSE10	82,6	1,1	1,0	4,1	1,4	0,7	0,2	0,7	0,37
P25	116,8	1,6	1,1	6,1	1,3	1,3	1,8	0,9	0,32
Média	264,1	10,1	2,4	11,8	3,5	10,7	7,9	4,0	0,51
DesvPad	394,5	23,4	2,3	14,0	5,3	27,3	17,0	4,1	0,32
P75	192,4	5,1	2,7	10,1	3,1	4,3	4,6	8,4	0,63

(b)

	Condutividade Eléctrica	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻
CSE11	104,1	2,9	0,7	4,9	2,8	1,2	1,5	1,0	0,73
CSE12	117,0	1,2	2,2	8,0	1,8	1,5	0,4	0,7	1,67
CSE13	254,7	22,8	0,2	4,5	4,8	9,2	1,8	6,1	0,43
CSE14	171,1	9,6	0,4	3,7	3,8	2,8	3,0	1,4	0,15
CSE15	126,4	15,0	0,3	3,5	1,8	3,3	0,6	2,8	0,43
CSE16	105,6	2,8	0,4	5,5	2,2	0,9	1,2	0,8	0,52
CSE17	123,8	5,0	0,2	6,4	2,5	1,9	3,0	1,4	1,46
P25	111,3	2,9	0,3	4,1	2,0	1,3	0,9	0,9	0,43
Média	143,2	8,5	0,6	5,2	2,8	3,0	1,6	2,0	0,77
DesvPad	54,0	7,9	0,7	1,6	1,1	2,9	1,0	1,9	0,57
P75	148,8	12,3	0,6	6,0	3,3	3,0	2,4	2,1	1,09

(c)

	Condutividade Eléctrica	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻
CSE11B	96,7	2,0	0,5	5,4	2,7	1,1	0,7	1,2	0,44
CSE12B	53,4	0,4	0,2	5,5	0,9	0,1	0,1	0,2	0,63
CSE13B	133,6	11,0	0,2	3,6	4,1	6,1	0,2	2,4	0,07
CSE14B	140,8	5,1	0,8	5,1	4,3	4,6	0,6	1,8	0,51
CSE15B	124,5	3,0	0,6	6,1	2,9	2,9	0,5	1,2	0,19
CSE16B	108,1	2,5	0,3	6,1	2,1	1,9	0,8	1,0	0,35
CSE17B	112,6	3,0	0,1	6,7	1,9	2,1	0,7	1,3	1,28
P25	102,4	2,2	0,2	5,3	2,0	1,5	0,3	1,1	0,27
Média	110,0	3,9	0,4	5,5	2,7	2,7	0,5	1,3	0,50
DesvPad	29,2	3,5	0,2	1,0	1,2	2,1	0,3	0,7	0,40
P75	129,1	4,1	0,5	6,1	3,5	3,8	0,7	1,5	0,57

(d)

	Condutividade Eléctrica	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ²⁻
NSM1	157,9	2,8	2,7	5,0	0,9	1,5	4,5	1,5	0,31
NSM2	426,6	2,4	3,7	19,6	5,0	2,6	30,6	1,9	1,58
NSM3	572,0	5,9	4,7	30,2	5,6	5,3	37,2	2,6	1,72
NSM4	485,6	2,0	2,9	26,4	3,9	1,8	31,6	2,8	0,76
NSM5	869,2	20,1	8,5	31,8	6,1	14,2	53,5	6,2	1,82
NSM6	291,6	2,0	2,8	15,6	2,4	2,2	17,1	1,8	0,93
P25	325,4	2,1	2,8	16,6	2,8	1,9	20,4	1,9	0,81
Média	467,2	5,9	4,2	21,4	4,0	4,6	29,1	2,8	1,19
DesvPad	245,4	7,1	2,2	10,2	2,0	4,9	16,9	1,7	0,61
P75	550,4	5,1	4,5	29,3	5,5	4,6	35,8	2,7	1,68

As medições de condutividade eléctrica (Figura IV.29) mostram uma certa tendência para valores superiores nas amostras de pavimento de Torre de Moncorvo, enquanto, nas amostras de Évora as amostras superficiais (pavimentos e amostras superficiais de jardins) tendem a ter valores algo superiores aos valores das amostras mais profundas dos jardins.

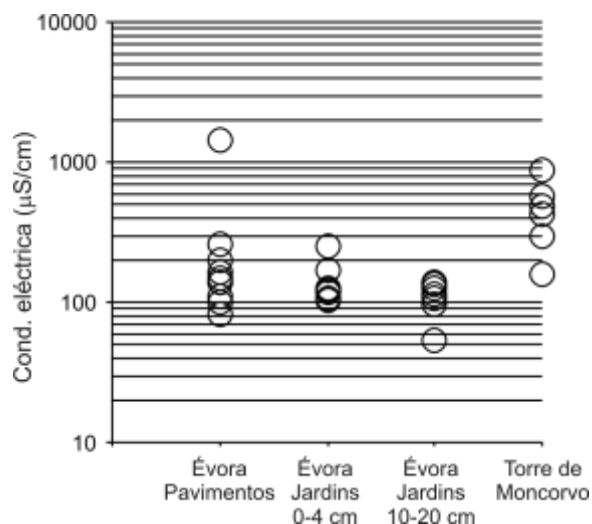
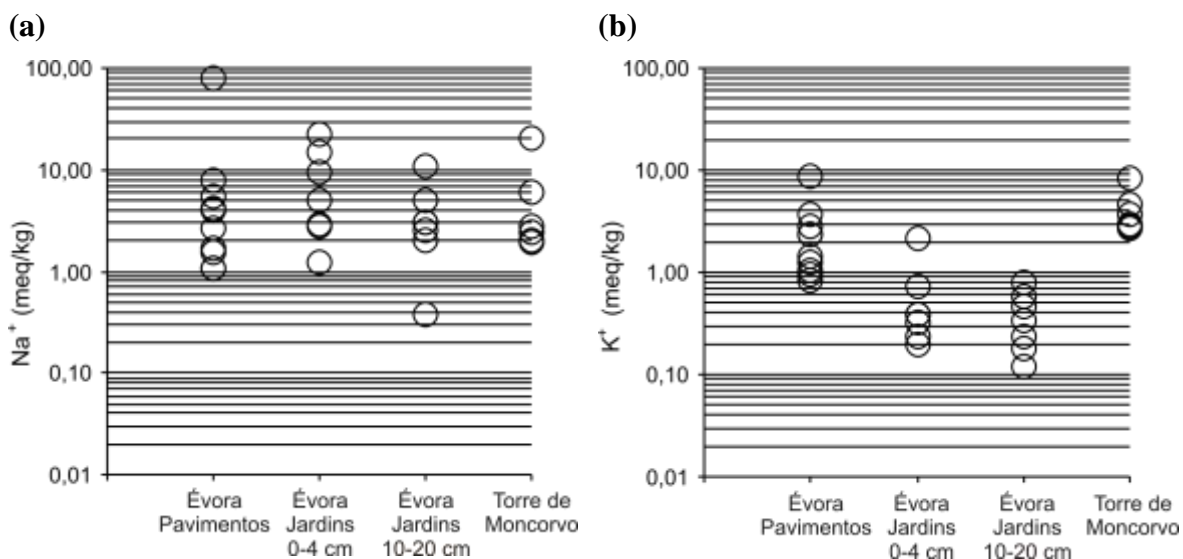


Figura IV.29 – Projecção dos resultados da condutividade eléctrica nas amostras de solos.

Em relação aos catiões (Figura IV.30) os intervalos de dispersão dos grupos de amostras considerados em geral sobrepõem-se. Todavia, parece existir uma certa diferenciação nos valores de potássio (Figura IV.30b) e, também, de cálcio (Figura IV.30c), com uma tendência para valores superiores nas amostras de pavimentos e entre estas amostras existe alguma tendência para valores superiores nas amostras de Torre de Moncorvo.



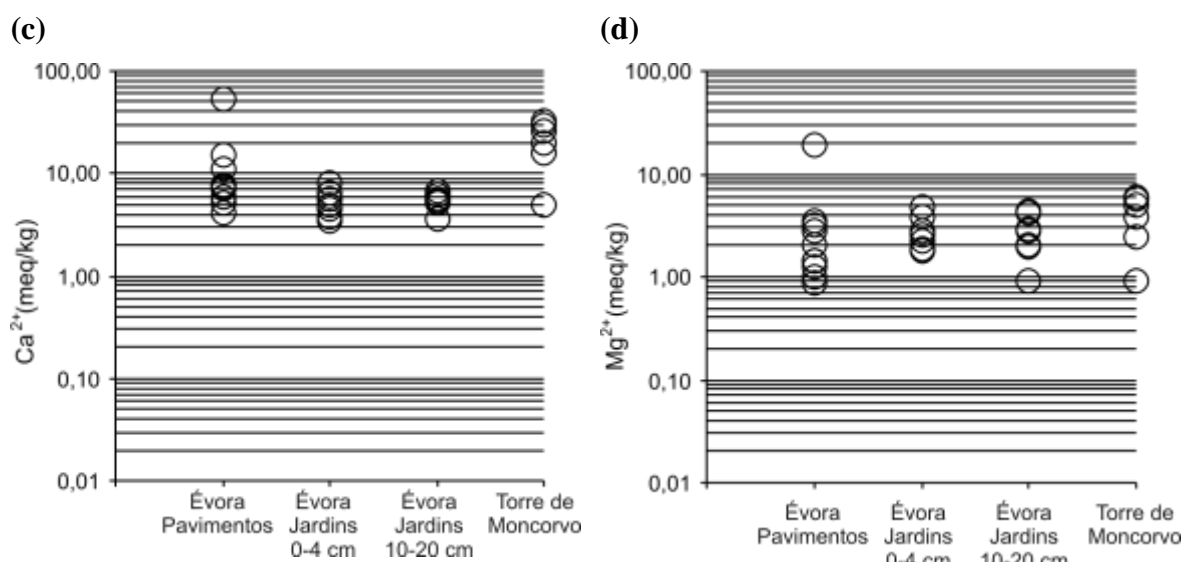
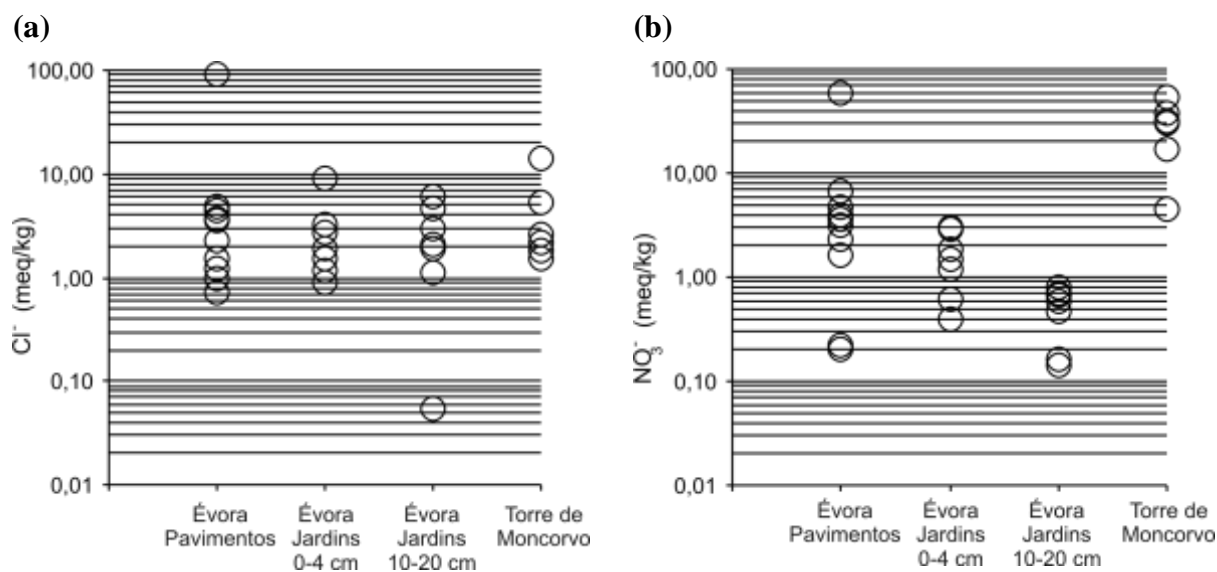


Figura IV.30 – Projecção dos resultados dos cátions nas amostras de solos: a) Na⁺; b) K⁺ c) Ca²⁺ e d) Mg²⁺

Os resultados dos aniões (Figura IV.31) também são, geralmente, semelhantes nos diferentes grupos, mas parece existir nos resultados alguma tendência das amostras superficiais para valores mais elevados de nitrato (Figura IV.31b) e dentro destas as amostras de pavimentos de Torre de Moncorvo tendem para valores superiores aos das amostras de pavimentos de Évora, que, por sua vez, parecem ter alguma tendência para valores superiores aos das amostras superiores de jardins.



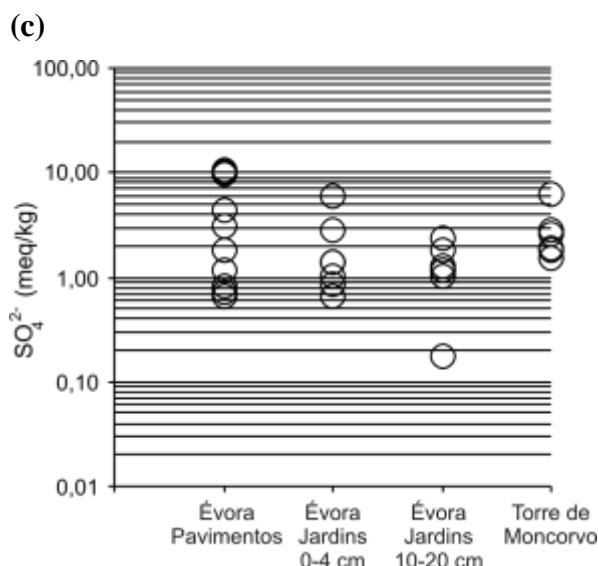


Figura IV.31 – Projecção dos resultados dos aniões nas amostras de solos: (a) cloreto; (b) nitrato; (c) sulfato.

No conjunto das amostras dos pavimentos de Évora, destaca-se a amostra CSE - 2, que se separa frequentemente das restantes amostras deste conjunto (esta amostra CSE - 2 foi colhida no adro da igreja do Carmo, local com elevada frequência de columbídeos, observando-se evidências macroscópicas dos dejectos destas aves no pavimento do adro). O elevado valor desta amostra implica que o valor da média é superior valor do percentil 75 no conjunto das amostras dos pavimentos para a maioria dos parâmetros analisados (as excepções são o potássio, o sulfato e o fosfato). Note-se que comparado com o resultado imediatamente inferior, este resultado de CSE - 2 é mais do que uma ordem de grandeza superior nos valores de cloreto, perto de uma ordem de grandeza superior no sódio e no nitrato e aproximadamente cinco vezes superior no que diz respeito à condutividade eléctrica e ao teor em magnésio. Seguindo os critérios expostos em Murteira (1993), esta amostra pode ser considerada um outlier severo para a generalidade dos parâmetros analisados (com excepção do sulfato e do fosfato). Após transformação logarítmica dos valores originais, o resultado de CSE - 2 continua a ser um outlier severo no conjunto de valores de condutividade eléctrica e é outlier moderado para a generalidade dos restantes parâmetros analisados (as excepções são o sulfato e o fosfato).

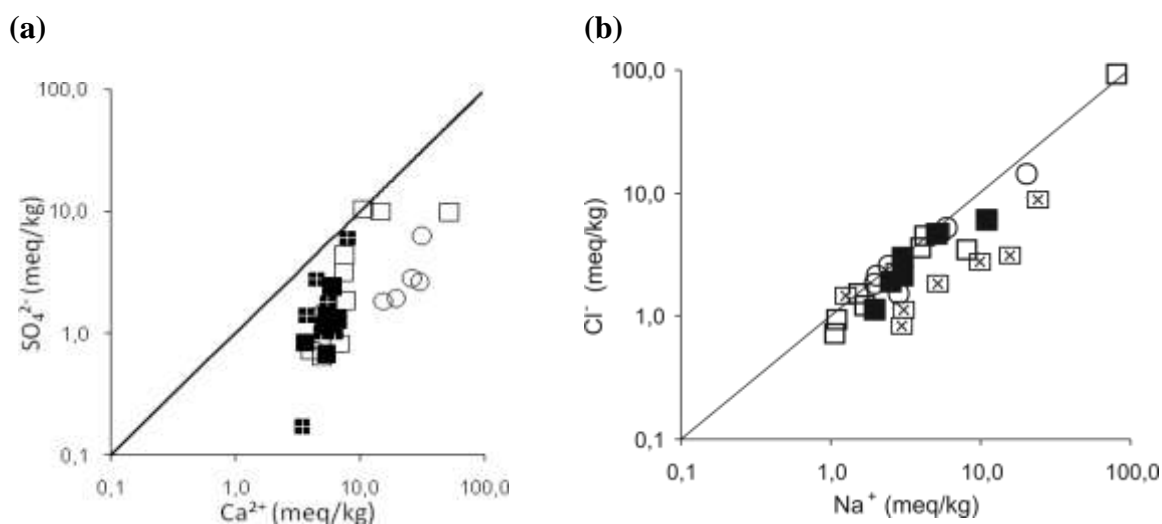
Para melhor comparação dos resultados dos dois grupos colhidos nos jardins de Évora foi estudado, para cada local, o valor do quociente entre o valor obtido na amostra mais superficial e o valor obtido na amostra mais profunda (Tabela IV.11). É visível que existe alguma variabilidade, sendo claro que as amostras mais superficiais

apresentam, para todos os locais de amostragem, valores superiores de condutividade eléctrica, sódio e nitrato.

Tabela IV.11 – Quocientes obtidos para a condutividade eléctrica e os cátions e aniões principais nas amostras de jardins da cidade de Évora (valores em meq).

Quocientes	Condutividade Eléctrica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{2-}
CSE11/11B	1,1	1,453	1,594	0,910	1,033	1,036	2,165	0,882	1,667
CSE12/12B	2,2	3,282	9,070	1,441	2,046	27,278	2,870	3,878	2,636
CSE13/13B	1,9	2,067	1,291	1,247	1,171	1,499	11,489	2,535	6,462
CSE14/14B	1,2	1,880	0,481	0,725	0,885	0,597	5,146	0,790	0,291
CSE15/15B	1,0	4,957	0,563	0,568	0,613	1,115	1,272	2,347	2,227
CSE16/16B	1,0	1,137	1,152	0,902	1,068	0,458	1,485	0,835	1,488
CSE17/17B	1,1	1,648	1,665	0,955	1,316	0,915	4,314	1,089	1,134

Tendo em consideração os resultados obtidos e os estudos de efluorescências desenvolvidos por Antunes & Alves (2003) e em Antunes *et al.* (2003), nomeadamente a presença de gesso, niter e halite, são apresentados (Figura IV.32) e discutidos os diagramas de dispersão sulfato-cálcio, nitrato-potássio e cloreto-sódio. Dada a abundância de fases magnesianas em Évora, é também estudada o gráfico magnésio-cálcio.



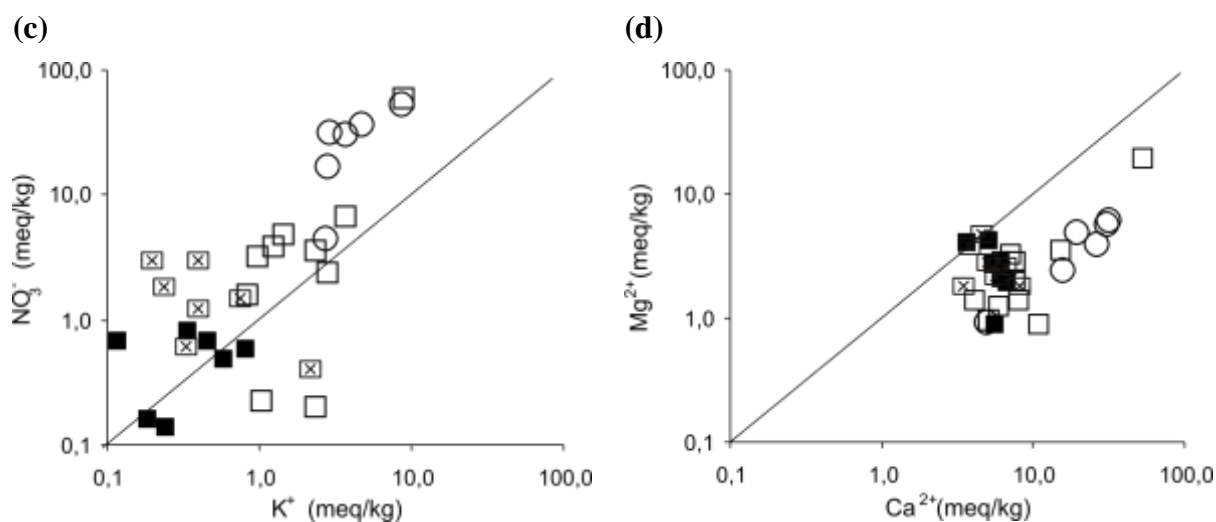


Figura IV.32 – Diagramas de dispersão (a) sulfato-cálcio; (b) cloreto-sódio; (c) nitrato-potássio e (d) magnésio-cálcio.

No que diz respeito à relação entre sulfato e cálcio (Figura IV.32 (a)) observa-se a predominância do cálcio em relação ao sulfato, sendo essa predominância mais notória nas amostras de pavimentos de Torre de Moncorvo.

A projecção de valores de cloreto contra sódio (Figura IV.30 (b)) mostra resultados próximos da linha de igualdade, se bem que com uma tendência geral para valores de sódio superiores aos valores de cloreto, tendência essa que é mais notória nas amostras superficiais de jardins de Évora.

Na projecção dos valores de nitrato contra os valores de potássio (Figura IV.32 (c)) observa-se que, na maioria das amostras, os valores de nitrato são algo superiores aos valores de potássio (isso ocorre em todas as amostras de pavimentos de Torre de Moncorvo e na quase totalidade, com uma única excepção, das amostras superficiais de jardins de Évora).

A projecção de valores de magnésio contra os resultados do cálcio (Figura IV.32 (d)) mostra que em geral os valores de cálcio são superiores aos valores de magnésio, sendo, contudo, essa diferenciação menos acentuada nas amostras de jardins de Évora. As amostras de Torre de Moncorvo apresentam uma boa associação entre estes dois cátions (a regressão curvilínea com a função potência apresenta um $R^2=0,93$).

Seguindo o tratamento habitualmente feito nestes estudos (ver, por exemplo, Alves & Sequeira Braga, 2000; Moreno et al., 2006), estudou-se a projecção dos

resultados em diagramas triangulares $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ e $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^-$ (Figura IV.33).

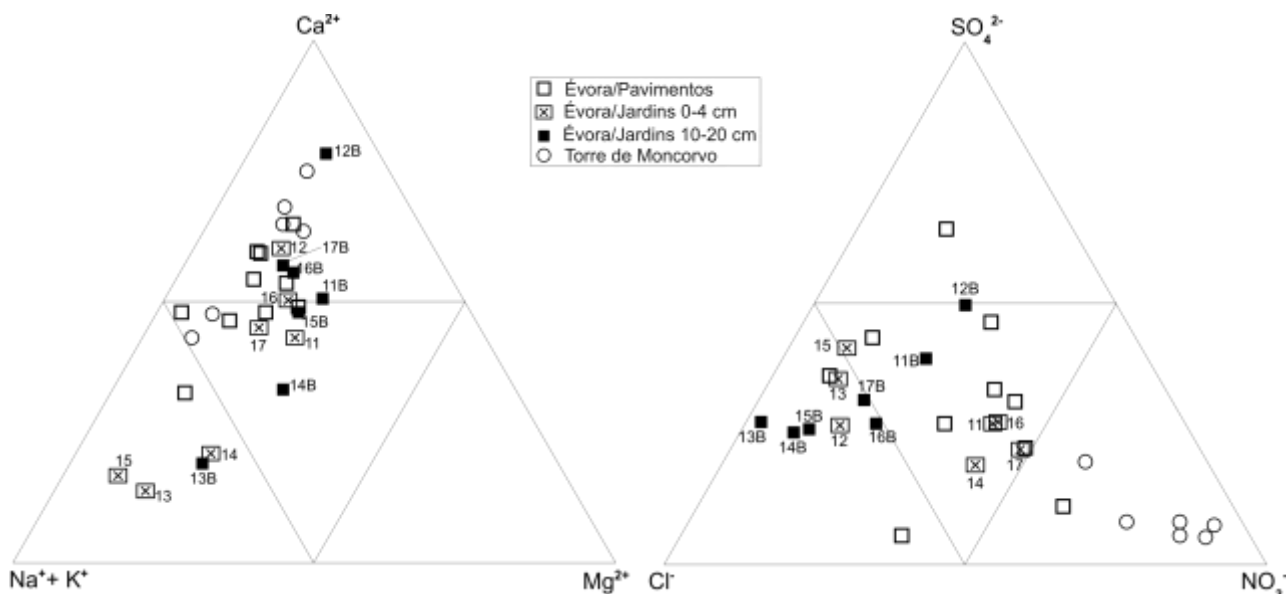


Figura IV.33 – Projecção dos resultados de cátions aniões e em diagramas triangulares $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ e $\text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^-$.

No diagrama dos cátions é observável que o cálcio predomina na maioria das amostras de pavimentos de Torre de Moncorvo (como referido por Moreno *et al.*, 2006), enquanto nas amostras de Évora a nuvem de dispersão estende-se entre os pólos de $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ e de Ca^{2+} . Apesar de, em geral, os valores do pólo do magnésio corresponderem aos valores mais baixos neste diagrama, é possível notar que as amostras de jardins de Évora apresentam proporções de magnésio geralmente superiores às proporções das amostras de pavimentos de Torre de Moncorvo e de Évora. Neste diagrama é ainda possível destacar uma tendência de diferenciação entre os dois grupos de amostras de jardins considerados em Évora (no diagrama da figura IV.31 estão assinaladas as referências das amostras de jardins com os respectivos números), que consiste em que, para qualquer local específico de amostragem, o valor da proporção de cálcio é superior na amostra mais profunda desse local.

O nitrato predomina em todas as amostras de pavimentos de Torre de Moncorvo, sendo sempre mais de 50% do conjunto dos aniões considerados neste diagrama triangular (curiosamente nas amostras de Évora os valores de nitrato estão geralmente, com uma única exceção, abaixo dos 50% do conjunto dos aniões considerados). As

amostras de pavimentos e de Évora dispõem-se numa nuvem de dispersão em torno do centro do diagrama. O cloreto e o nitrato predominam nas amostras superficiais dos jardins de Évora, enquanto nas amostras mais profundas desses jardins o cloreto é predominante na maioria das amostras com uma percentagem superior aos 50 % (na maioria dos locais de amostragem em jardins de Évora a proporção de nitrato diminui da amostra superficial para a amostra mais profunda).

**V – GEOQUÍMICA ISOTÓPICA: ANÁLISE ISOTÓPICA
 $\delta^{34}\text{S}$ E A SUA IMPORTÂNCIA COMO MARCADORES
DE FONTES DE ENXOFRE**



V.1 – Introdução

Os sais solúveis são de todos os agentes de meteorização os mais frequentes no património histórico/arquitectónico. São na sua grande maioria, sulfatos de sódio (Na_2SO_4), de cálcio (CaSO_4) e de magnésio (MgSO_4), presentes em varias patologias, entre as quais se destacam as crostas negras, placas e escamas de blocos graníticos, poeiras depositadas sobre o granito, e as eflorescências. A ocorrência deste tipo de contaminação no património arquitectónico mostra uma diversidade de características geoquímicas, indicadoras das potenciais fontes de poluição: precipitação atmosférica húmida e seca, águas do solo e subterrâneas, dejectos orgânicos e os próprios materiais de construção onde se incluem, entre outros, granitos, argamassas, tijolos (Alves, 1997; Alves & Sequeira Braga, 2000; Alves et al., 2003),

V.2 – Utilização de isótopos estáveis

A utilização de métodos geoquímicos baseados na análise de isótopos estáveis tem sido, nos últimos anos, de aplicação generalizada dentro de muitas áreas de investigação, inclusive, no estudo da deterioração de materiais utilizados em edificações, principalmente, de natureza histórica (Nord et al. (2001); Klemm & Siedel (2002)). A análise de isótopos estáveis tem o potencial de indicar, entre outra informação, a fonte de agentes de deterioração (Iden & Hagelia, 2003). O recurso a isótopos de enxofre parece ser uma ferramenta útil à caracterização de várias fontes de enxofre em ambiente quer natural quer antropogénico, relevantes para o aparecimento de formações salinas em edifícios, principalmente, monumentos históricos. Os sais de sulfato são o principal factor de deterioração de materiais de construção, tais como a pedra natural, argamassas, rebocos e tijolos (Klemm & Siedel, 2002). Apesar da relação global entre deposição seca e húmida do enxofre, e entre a formação de sais de sulfatos e os danos nos materiais de construção parece ser evidente, a interpretação detalhada das causas dos danos num edifício específico é mais difícil. Os processos relevantes podem ser: (1) deposição seca de enxofre; (2) chuva; (3) água de escorrência; (4) interacção química da água com vários, antigos e recentes, materiais de construção ou humidade com as possíveis influências do solo e águas subterrâneas. (Siedel & Klemm, 1999). Apesar da poluição ambiental ser apontada como a principal fonte da formação de sais de sulfatos em monumentos históricos na Europa Central, são necessárias

investigações mais detalhadas sobre as razões de formação de sais em edifícios específicos e sobre as fontes e vias de transporte desses sais (Klemm & Siedel, 2002). Em casos particulares, as fontes de sais de sulfatos podem ser de origens diferentes e não só de origem antropogénica. Como possíveis fontes de enxofre podemos considerar (Rösch & Schwarz, 1993):

- O sulfato e dióxido de enxofre (SO₂) na atmosfera;
- Sulfato no solo;
- Sulfato presente em aditivos (como por exemplo aditivos de gesso em camadas de tinta);
- Sulfato presente nos materiais de construção;
- Sulfato em águas subterrâneas, precipitação ou água do mar.

Os isótopos estáveis podem fornecer uma indicação das fontes de enxofre e as vias percorridas pelo mesmo. A composição isotópica do enxofre pode ser então utilizada como “assinatura” para identificar essas fontes (Siedel & Klemm, 1999).

Todos os isótopos de enxofre são estáveis. Este possui quatro - ³²S, ³³S, ³⁴S e ³⁶S cujas abundâncias relativas são, respectivamente, 95,02%, 0,75%, 4,21% e 0,02% (Klemm & Siedel, 2002). A variação natural de ocorrência, na relação dos isótopos estáveis de enxofre (³⁴S/³²S), é calculada e exprime-se relativamente a um padrão (CDT – *Canyon del Diablo Troilite*) utilizando a notação “delta” (δ³⁴S) em permilagem (‰) de acordo com a seguinte equação:

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}}{\text{sample}} / \frac{{}^{34}\text{S}/{}^{32}\text{S}}{\text{standard}} - 1 \right) \times 1000$$

O enriquecimento ou empobrecimento das amostras relativamente ao padrão indicado, resultam em valores de δ³⁴S positivos ou negativos respectivamente. As variações na relação ³⁴S/³²S surgem como resultado do fraccionamento isotópico em reacções químicas e biológicas do enxofre. Os valores de δ³⁴S que ocorrem naturalmente na atmosfera resultam de uma mistura de aerossol marinho, sulfitos biogénicos voláteis em zonas continentais (por exemplo dimetilssulfito), água do mar e emissões gasosas a partir da crosta terrestre tal como erupções vulcânicas.

A poluição atmosférica combinada com os efeitos climáticos pode provocar deterioração severa em materiais expostos, incluindo fachadas e objectos em pedra, como cruzeiros, fontes e figuras escultóricas. A acção deteriorante também afecta outro

tipo de materiais de construção como argamassas, cimentos, pinturas. Vários estudos reflectem a importância da análise de isótopos estáveis, nomeadamente o $\delta^{34}\text{S}$ como marcador da presença de enxofre ou sulfatos nestes materiais, ou seja, permitem distinguir diferentes fontes de poluição ou de que forma as substâncias são transportadas e posteriormente depositadas sobre os materiais-tipo analisados. Muitos destes estudos foram levados a cabo em vários locais do mundo, sobre o sulfato presente na pedra alterada do património construído, seja ele civil, militar ou religioso, fornecendo assim uma excelente base de dados para uma análise comparativa de resultados, sintetizados na tabela V.1 e V.2

Tabela V.1.– Valores de $\delta^{34}\text{S}$ (‰) presente em diferentes fontes ambientais

Referência	País	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Observações	
Herut et al.(1995)	Israel	0,0 a 15,3	Onze amostras de águas de chuva (resultados obtidos entre 1982 e 1989)	
Resultados citados por Herut et al (1995)				
Sugawara et al.	<1949	Japão	+3,2 a 15,6	Água da chuva
Ostlund	1957-58	Suécia	+3,2 a +7,3	Água da chuva
Mituzani & Rafter	1968	Nova Zelândia	-1,5 a +19,4	Água da chuva
Cortecchi & Longinelli	1968-69	Itália	-2,5 a +4,1	Água da chuva
Holt et al.	1970	EUA	+1 a +11	Água da chuva
Grey & Jensen	1971	EUA	-1,5 a +10,2	Água da chuva
Nriagu & Coker	1973-75	EUA	+1,0 a +9,0	Água da chuva
Wakshal & Nielsen	1974-75	Israel	+4,5 a +14,3	Água da chuva
Nriagu et al.	1982-86	Canada	-1,0 a 9,0	Água da chuva
Resultados citados por Klemm & Siedel (2002)				
Klemm & Siedel (2002)	Alemanha	+2 a +10	Crostras e sais em monumentos	
Resultados citados por Klemm & Siedel (2002)				
Dequasie & Grey	1970	EUA	-1,96 a +6,9 (a) -0,68 a +2,96 (b)	(a) Água da chuva (b) SO ₂ atmosférico
Longinelli & Bartelloni	1978	Itália	-0,2 a +8,3	Água da chuva
Buzek & Sramek	1985	Checoslováquia	+5,1 ¹	Água da chuva
Rolland et al.	1989	Alemanha	+2,9 a +4,4	Água da chuva
Torfs et al.	1997	Bélgica	-0,9 a +4,2 (a) -11,5 a -0,6 (b)	(a) Água da chuva (b) SO ₂ atmosférico
Jäger et al.	1989	Alemanha	-6,5 a -0,5	SO ₂ atmosférico

¹ Valor médio

Tabela V.2– Valores de $\delta^{34}\text{S}$ (‰) presente em amostras de patologias de diferentes origens

Referência	País	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Observações	
Nord et al. (2001)	Vários na Europa	+2,3 a +6,6	Onze amostras de objectos alterados de cobre/bronze	
Resultados citados por Nord et al. (2001)				
Longinelli & Bartelloni	1978	Itália	+5 ¹	Crostas em edifícios
Buzek & Sramek	1985	Praga	+1,9 a +4,5	Crostas em 18 monumentos históricos
Pye & Schiavon	1989	Reino Unido	+3,5 a +7	Argamassas deterioradas

Referência	País	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	Observações	
Klemm & Siedel (2002)	Alemanha	+2 a +10	Crostas e sais em monumentos	
Sanjurjo, J. (2005)	Espanha	+1,58 a +7,02	Crostas em edifícios	
Resultados citados por Klemm & Siedel (2002)				
Dequaise & Grey	1970	EUA	-0,6 a +1,8	Crostas em edifícios
Nord & Tronner	1995	Suécia	+6 a +14	Crostas em edifícios
Torfs et al.	1997	Bélgica	-8,3 a +0,8	Crostas em edifícios

¹ Valor médio

Os primeiros estudos de caso em edifícios levados a cabo por Pye & Schiavon (1989), Rösch e Schwarz (1993), Nord e Tronner (1995), tal como as investigações em fontes de poluição atmosférica e as suas interações com a superfície dos edifícios de Dequaise & Grey (1970), Longinelli & Bartelloni (1978), Buzek e Šramek (1985) e Torfs et al. (1997), entre outros, mostraram que as análises da composição isotópica do enxofre usada como assinatura podem fornecer informações valiosas neste campo (Klemm & Siedel, 2002). Mais recentemente o trabalho de Jorge Sanjurjo (2005) que apresenta valores de idênticos aos obtidos por Klemm & Siedel, (2002) e Nord e Tronner (1995).

Nord et al. (2001) destacam, na Suécia a ocorrência de uma pequena variação na composição isotópica do enxofre ($\delta^{34}\text{S}$) contida na precipitação (chuva e/ou neve), situada entre +4 – +6‰. Esta compilação de resultados permitiu a estes autores a comparação com os de fenómenos de corrosão atmosférica, obtidos em objectos de bronze e cobre. As análises isotópicas de 11 amostras revelaram resultados entre +2,3 a +6,6‰, com um $\delta^{34}\text{S}$ médio de +4,7±1,2‰, que quando comparados com aqueles publicados por Krouse & Grinenko (1991) para o estudo do sulfato dissolvido na

precipitação no continente europeu, sugere fortemente a origem do sulfato existente nas amostras no enxofre presente na atmosfera poluída.

Panettiere et al. (2000) realizou durante um ano em Bolonha - Itália, a análise de iões maiores em solução e dos isótopos de enxofre no sulfato dissolvido, em amostras de água de precipitação diária e mensal. Constataram que a composição isotópica do enxofre no sulfato é sistematicamente positiva com uma média de valores $\delta^{34}\text{S}$ de $+3,6 \pm 1,6\%$ para a precipitação individual ($n=40$) e $+2,8 \pm 1,4\%$ ($n=12$) na precipitação mensal. Concluíram que as composições isotópicas são interpretadas em termos da contribuição dominante do enxofre a partir de fontes principalmente antropogénicas e contribuições secundárias de fontes biogénicas e marinhas. Estima-se que o sulfato resultante da poluição atmosférica tem um valor de $\delta^{34}\text{S}$ que varia de $+2,5$ a $4,5\%$ ao passo que um distinto $\delta^{34}\text{S}$ de $-4,5\%$ ou mais baixo indica um sulfato resultante da oxidação de gases de origem biogénica.

Estudos de isótopos estáveis de enxofre foram também realizados utilizando como amostra em análise líquenes (Wadleigh, 2003). Os líquenes são uma associação simbiótica de dois organismos, um fotobionte – algas verdes e em alguns casos cianobactérias – e um micobionte – fungo – que em conjunto formam o micélio (ou talos). Estes são organismos perenes e de vida longa que absorvem e retêm todas as substâncias que entram em contacto com o micélio. São extremamente úteis como biomonitores do enxofre atmosférico e de outras substâncias presentes na atmosfera terrestre. Quanto maior a concentração de enxofre atmosférico, maior a concentração no líquen, maiores os danos produzidos no micélio. Pode então determinar-se o impacto da poluição atmosférica de um determinado local. Mas os líquenes também são agentes de meteorização de rochas, conduzindo a fragmentação, dissolução e precipitação de minerais (Lee, 2000).

Os sulfatos presentes na atmosfera são poluentes iónicos que podem contribuir para a deterioração de diversos de materiais de construção aplicados no património arquitectónico, incluindo granitos, através da formação, entre outras, de patologias erosivas (que provocam a erosão da superfície) e crostas negras. Estes sulfatos podem eventualmente resultar da acumulação de várias fontes de poluição que estão a actuar ou actuaram no decorrer do tempo e em que as suas características podem ter modificado ao longo do tempo de acção. De entre os principais processos de contaminação e posterior deterioração dos materiais do património construído podem-se referir a

ascensão capilar de soluções a partir do substrato onde assentam as construções e a deposição/infiltração de fornecimentos externos, principalmente atmosféricos (Vilela et al., 2005).

Em algumas circunstâncias, três mecanismos físicos podem também contribuir para a deterioração:

1. Stresse gerado pela cristalização de sais a partir de uma solução saturada ou supersaturada;
2. Stresse gerado pela expansão térmica dos cristais salinos;
3. Stresse provocado quando alguns sais sofrem um aumento do volume durante a hidratação.

A importância relativa de cada um destes mecanismos é dependente da natureza dos sais presentes, flutuações na temperatura ambiente e humidade, e nas características físicas do material que está a sofrer o ataque salino. Para avaliar a probabilidade ou causa do ataque salino é por isso, importante identificar o tipo, concentração e origem dos sulfatos que podem entrar em contacto com a estrutura (Pye & Schiavon, 1989)

V.3 – Estudos isotópicos em monumentos e edificações de Braga

A determinação da origem dos sulfatos presentes nas patologias dos monumentos e edificações de Braga é um dos objectivos deste estudo. É feita através da proporção de dois dos isótopos estáveis enxofre, como já foi referido na secção V.2 se exprime em valores de $\delta^{34}\text{S}$.

Para esta análise, recolheram-se vários tipos de amostras: tais como crostas negras, poeiras atmosféricas, placas e escamas de blocos graníticos, eflorescências salinas e líquenes. A sua localização está assinalada na figura V.1.

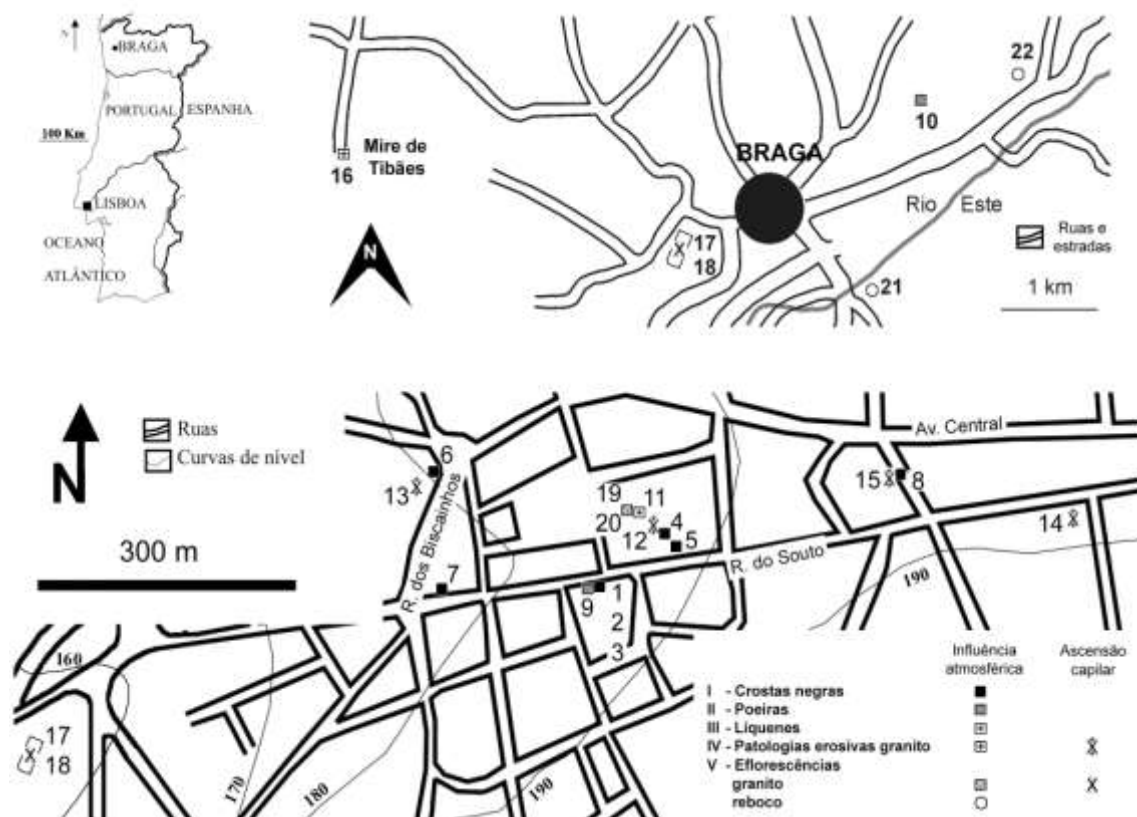


Figura V.1 – Localização das amostras de patologias submetidas a análise de isótopos de enxofre em Mire de Tibães e na cidade de Braga.

Colheram-se amostras em diferentes tipos de materiais conforme é seguidamente descrito (os números indicados nas sub-seções seguintes corresponde ao número apresentado na Fig. V.1).

V.3.1 Crostas negras

As crostas negras são um tipo de patologia que pode ocorrer em diferentes tipos de materiais porosos, resultantes de fixação de partículas atmosféricas por agregados de gesso (ver capítulo I) e que foram também alvo de estudo no capítulo III (relativo às contribuições atmosféricas). Amostras de crostas negras foram colhidas nos seguintes locais de Braga:

- Igreja da Misericórdia

Foram colhidas três amostras (amostras **II-I3**) na fachada principal desta igreja (orientada para norte (Figura. V.2)).

(a)



(b)



Figura V.2 – (a) Fachada principal da Igreja da Misericórdia. (b) Pormenor da patologia (crostas negras) observada e analisada na Igreja da Misericórdia.

- Antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga

A amostragem incidiu sobre as fachadas do corpo renascentista (Figura. V.3), na fachada principal, virada a sul (amostra **I4**) e na fachada lateral virada a este (amostra **I5**).

(a)



(b)



Figura V.3 – (a) Fachada principal do corpo renascentista; (b) Fachada lateral.

- Antigo Palácio dos Biscainhos

Neste antigo Palácio do séc. XVII, antiga habitação de uma família nobre do Norte de Portugal, colheu-se uma amostra de crostas negras (amostra **I6**) na extremidade nordeste da fachada lateral, que dá para a Rua dos Biscainhos (Figura V.4).

(a)



(b)



Figura V.4 – (a) Fachada principal do antigo Palácio dos Biscainhos; (b) Presença de crostas negras na fachada.

- Casa na Praça Velha

Crosta negra (amostra **I7**) colhida na fachada de uma casa situada na proximidade do Arco da Porta Nova (Figura V.5). A fachada principal encontra-se virada para Sul com dois escudos superiores abaixo da cornija (onde ocorrem as crostas negras).

(a)



(b)



Figura V.5 – (a) Casa Brasonada; (b) Pormenor das crostas negras em habitação antiga.

- Arcada da Praça da República

Amostra de crosta negra (amostra **I8**) colhida nos arcos que dão acesso à Igreja da Lapa (Figura V.6).



Figura V.6 – Igreja da Lapa

Para além destas amostras na cidade de Braga, foi possível colher uma amostra de crostas negras na cidade de Évora, na arcada da Praça do Giraldo (amostra **IE1**).

V.3.2 – Depósitos de poeiras atmosféricas

Admitindo-se que poderiam contribuir para a discussão da assinatura isotópica da poluição atmosférica, colheram-se duas amostras de depósitos de poeiras:

- Fachada principal da igreja da Misericórdia (amostra **I9**)
- Parque de estacionamento de superfície, abrigado, de um estabelecimento comercial da cidade de Braga (amostra **I10**).

V.3.3 - Líquenes

Os líquenes são considerados biomonitorios das condições ambientais devido à sua sensibilidade à poluição atmosférica (Ahmadjian, V., 1993) e têm sido utilizados para tentar caracterizar a assinatura isotópica do enxofre na atmosfera já referido por Krouse (1977). A amostra estudada (amostra **I11**) foi colhida nas ameias do corpo Medieval do antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga Antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga (Figura V.7). Posteriormente foi enviada para o Centro de Ecologia e Biologia

Vegetal da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. A identificação feita pelo Dr. Pedro Pinho, revelou a existência de uma única espécie, a *Parmelia tiliacea*.

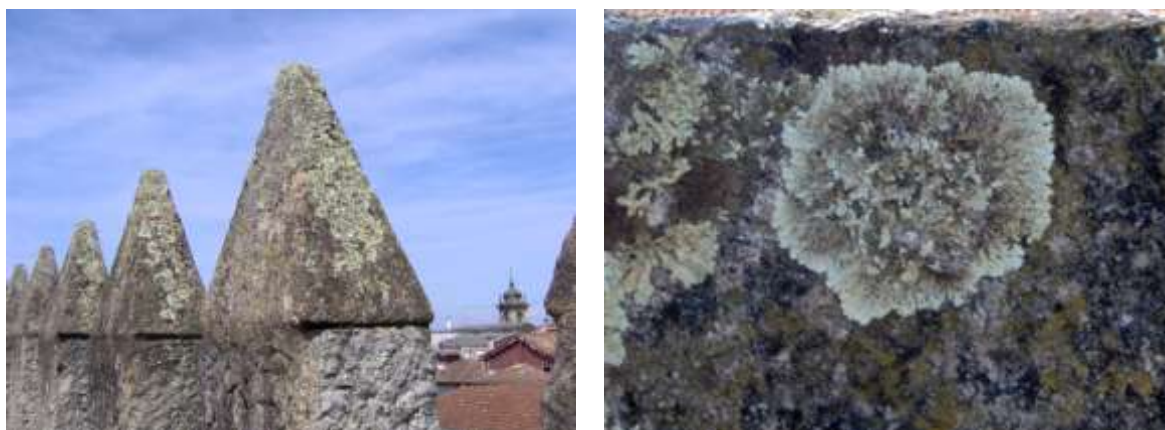


Figura V.7 – Líquenes encontrados nas ameias do corpo medieval do antigo Palácio Arquiepiscopal.

Devido à pequena quantidade de sulfato solúvel que esta amostra apresentava foi necessário fazer a análise de isótopos de enxofre na amostra total.

V.3.4 – Patologias erosivas (placas e escamas) em blocos graníticos

As amostras deste tipo de patologias foram colhidas maioritariamente em locais que apresentam uma distribuição em altura indicativa da influência da ascensão capilar de soluções. Nos locais amostrados foram detectadas eflorescências salinas com características mineralógicas que sugerem a contribuição de contaminação orgânica (Alves & Sequeira Braga, 2000; Matias & Alves, 2001). Alves & Sequeira Braga (2000), nos estudos desenvolvidos no antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga e no antigo Palácio dos Biscainhos (dois dos monumentos amostrados para análise de isótopos de enxofre), detectaram a presença frequente de gesso na superfície de destacamento de placas e escamas associadas com ascensão capilar, resultados que sugeriram a presença frequente deste sulfato neste tipo de aspecto erosivo.

Colheram-se amostras de placas e escamas em zonas com evidências do efeito de ascensão de soluções por capilaridade nos seguintes locais:

- Interior do Palácio Arquiepiscopal de Braga, no átrio de entrada da ala onde está instalada a Reitoria da Universidade do Minho (amostra **I12**)
- Interior do antigo Palácio dos Biscainhos (amostra **I13**)
- Claustro do antigo Convento dos Congregados (amostra **I14**)

- Fachada da capela de Nossa Senhora da Lapa (amostra **I15**). Esta fachada encontra-se abrigada pela Arcada da Praça da República.

Foram colhidas também três amostras de patologias erosivas em zonas com evidências de ascensão capilar de soluções na igreja Matriz de Torre de Moncorvo (amostras **IM1**, escamas no alpendre principal virado a este; **IM2**, portal sul; **IM3**, portal norte). Os estudos desenvolvidos na caracterização salina destes locais (Moreno e tal., 2006) sugerem características geoquímicas semelhantes às encontradas nos edifícios estudados em Braga.

Estas patologias erosivas também ocorrem associadas com a infiltração de soluções pluviais e foram colhidas duas amostras deste tipo para comparação nos seguintes locais:

- Cruzeiro de Tibães (amostra **I16**) nas proximidades da cidade de Braga (ver Figura V.1);
- Galilé (zona abrigada) da igreja Matriz de Torre de Moncorvo (amostra **IM4**).

V.3.5 - Eflorescências

Amostras de eflorescências com a característica comum de serem predominantemente constituídas por thenardite (Na_2SO_4), podendo conter outros sais como aftitalite, $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, gesso, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, singenite, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e trona, $\text{Na}_3(\text{CO}_3)(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Todas estas amostras de eflorescências foram colhidas em locais interiores. Este grupo inclui:

- Eflorescências associadas com padrões de ascensão capilar de soluções em blocos graníticos do antigo edifício da Estação de Comboios de Braga (amostras **I17** e **I18**.) (Figura V.8).
- Eflorescências (cujas características mineralógicas são referidas em Alves & Sequeira Braga, 2000) colhidas em locais afectados por infiltrações de precipitação atmosférica, tendo por substratos janelas graníticas no interior do antigo Palácio Arquiepiscopal de Braga (amostras **I19** e **I20**)
- Eflorescências em rebocos interiores de duas edificações recentes afectados por infiltrações pluviais, sendo uma delas colhida num edifício da R. Carlos Teixeira

(amostra **I21**) e a outra colhida no armazém de amostras do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho no campus de Gualtar (amostra **I22**).



Figura V.8 – Estação dos Comboios (edifício antigo)

V.4 – Apresentação e interpretação de resultados

Os resultados das análises de $\delta^{34}\text{S}$ de acordo com as patologias estudadas constam das tabelas V.3-V.6 e projectados na figura V.10.

Tabela V.3 – Tabela com a média e o desvio padrão dos valores da análise de isótopos estáveis $\delta^{34}\text{S}$ obtidos em amostras de crostas negras, depósitos de poeiras atmosféricas e líquenes (considera-se que todas estas amostras representam influência atmosférica).

Amostra	ÉVORA	BRAGA										
	IE1	CROSTAS NEGRAS								POEIRAS		LÍQUENES
		I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	I10	I11
$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	4,41	1,62	2,16	2,57	3,86	5,1	1,12	1,65	1,72	0,79	5,97	5,41
Desvio padrão	0,04	0,17	0,21	0,19	0,07	0,05	0,08	0,15	0,27	0,09	0,39	0,14

Tabela V.4 – Tabela com a média e o desvio padrão dos valores da análise de isótopos estáveis $\delta^{34}\text{S}$ obtidos em amostras de patologias erosivas em blocos graníticos. Considera-se que estas amostras representam a influência de soluções por ascensão capilar, com excepção das amostras I16 e IM4 que se admite resultam de infiltrações de soluções de origem atmosférica.

Amostra	BRAGA					TORRE DE MONCORVO			
	I12	I13	I14	I15	I16	IM1	IM2	IM3	IM4
$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	12,78	12,7	12,68	10,9	1,21	13,33	12,77	12,62	13,81
Desvio padrão	0,2	0,48	0,06	0,13	0,02	0,163	-----	0,29	0,33

Tabela V.5 – Tabela com a média e o desvio padrão dos valores da análise de isótopos estáveis $\delta^{34}\text{S}$ obtidos em amostras de eflorescências. As amostras I17 e I18 representam a influência de soluções por ascensão capilar, as amostras I19 e I20 representam a influência de infiltrações de soluções de origem atmosférica e as amostras I21 e I22 são amostras colhidas em rebocos.

	BRAGA					
Amostra	I17	I18	I19	I20	I21	I22
$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	9,30	10,69	0,79	1,07	7,62	12,98
Desvio padrão	0,17	0,08	0	0,22	0,16	0,14

Os resultados de $\delta^{34}\text{S}$ são projectados na figura V.9, onde são representados em diferentes linhas horizontais os tipos de amostras colhidas, sendo utilizados símbolos diferentes para distinguir as amostras para as quais se admite, uma importante contribuição atmosférica, das amostras para as quais se admite a contribuição de soluções ascendentes por capilaridade a partir do substrato das construções. Distinguem-se ainda, dentro das eflorescências de thenardite associadas com infiltrações de fornecimentos atmosféricos, aquelas que ocorrem em rebocos, uma vez que os resultados isotópicos claramente as distinguem das outras amostras associadas com a precipitação atmosférica.

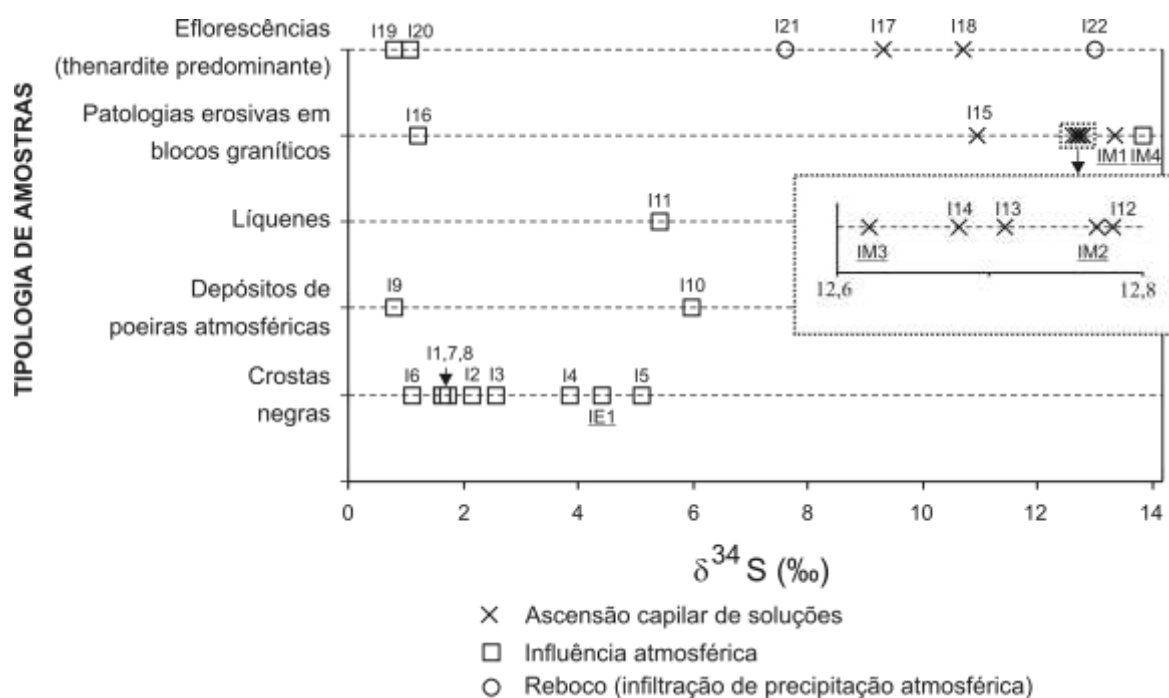


Figura. V.9 – Resultados de $\delta^{34}\text{S}$ em sulfatos em amostras colhidas em edifícios de Braga (I1-I22), Évora (IE1) e Torre de Moncorvo (IM1-IM4). As referências das amostras de Évora e de Torre de Moncorvo são colocadas abaixo da projecção do valor das amostras (e sublinhadas) para uma melhor distinção das amostras de Braga.

No conjunto de amostras das patologias erosivas de blocos graníticos (linha **IV** da figura V.9) distinguem-se claramente as amostras associadas com a ascensão de soluções por capilaridade (**I12 a I15**) da amostra associada com a infiltração de precipitação atmosférica colhida no cruzeiro de Tibães (**I16**). A amostra da fachada da Igreja de Nossa Senhora da Lapa (**I15**) foi colhida num espaço abrigado mais aberto, podendo por isso ser afectada por contribuições da precipitação atmosférica, o que poderá explicar a sua separação (para valores de $\delta^{34}\text{S}$ mais baixos) em relação ao grupo de amostras colhidas no interior de edifícios (**I12 a I14**). Apesar de se situar a alguma distância da cidade de Braga a amostra recolhida em Tibães (**I16**) apresenta um valor semelhante aos das amostras associadas com contribuições atmosféricas colhidas nessa cidade. A amostra **IM4**, apesar ter sido colhida em zona associada à influência atmosférica apresenta valores idênticos àqueles das amostras associadas à ascensão capilar.

Nas amostras de eflorescências de thenardite (linha **V**), os resultados separam claramente as amostras associadas com a ascensão capilar de soluções das amostras associadas com a infiltração de chuva em janelas graníticas (**I19 e I20**) sugerindo que os sulfatos destas últimas poderão estar associadas com fornecimentos atmosféricos.

Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ das amostras de eflorescências de thenardite em rebocos (**I21 e I22**) são mais elevados do que os das outras amostras associadas com fornecimentos atmosféricos colhidas em substratos graníticos, (**I1 a I11, I16, I19 e I20**). Estes resultados poderão ser interpretados como evidência da contribuição dos materiais aplicados nesses rebocos para a formação dessas eflorescências.

Relativamente as análises de isótopos de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$), fazendo a comparação dos valores obtidos neste estudo, estes não mostra diferenças significativas em relação à maioria dos resultados obtidos nos valores utilizados como referência (Tabela V.1), sendo concordantes com a influência dos materiais utilizados na construção como os principais contribuintes para o aparecimento das patologias observadas, nomeadamente, eflorescências salinas.

VI – CONSIDERAÇÕES FINAIS



VI.1. – Conclusões

Com o presente estudo pretendemos concluir a partir da análise de diferentes meios amostrais, que funcionaram como marcadores de poluição, que é possível distinguir diferentes vias de penetração de poluentes no meio poroso do material aplicado na construção do património arquitectónico.

Distinguimos estas vias em atmosférica e de ascensão capilar de acordo com os meios amostrais utilizados. As localidades estudadas revelaram que as vias apresentam diferenças ao nível da importância nas formas de decaimento manifestadas no património abrangido por este estudo. De uma forma geral a via atmosférica revelou-se de menor importância, salvo em situações pontuais, nomeadamente nos resultados obtidos na cidade de Braga, relativamente à ascensão capilar. Isto poderá dever-se a fontes de poluição como o tráfego rodoviário ou seja de origem antropogénica e talvez também devido à contribuição do aerossol marinho de origem geogénica.

Relativamente aos resultados da deposição atmosférica, destacam-se aqueles obtidos pela análise das crostas negras que além da predominância clara do cálcio e do sulfato, normais nestas patologias devido à presença de gesso, apresentou valores do anião nitrato que importa considerar.

Os solos revelaram-se excelentes marcadores de poluição, graças as características inerentes dos mesmos no que diz respeito à retenção de substâncias pelos mesmos, mas também, por serem meios amostrais que podem ser estudados nas várias vertentes, desde a macroscópica à microscópica. Foi feita uma análise intensiva e extensiva dos mesmos verificando-se que funcionam como fonte de poluição contribuindo para o aparecimento e agravamento de formas de decaimento, nomeadamente sais solúveis. Estas situações reforçam estudos anteriores feitos relativamente ao levantamento de patologias presentes no património construído, algumas delas referidas na secção I.4. – Estudos prévios em Portugal, desta tese.

A projecção do conjunto de amostras pavimentos de Torre de Moncorvo em diagramas triangulares foi objecto de uma anterior análise (que não considerou o magnésio) apresentada em Moreno *et al.* (2006), no âmbito do estudo do impacte da contaminação salina na Igreja Matriz desta Vila. Nessa publicação é referido em relação aos solos do pavimento que o nitrato é o anião dominante mas que as amostras mais

próximas da parede da Igreja e a amostra da Galilé (no lado Sul) estão mais próximas do pólo do cloreto, características que os autores defendem ser indícios da contaminação orgânica nestes solos. Em relação aos cátions é destacado que o cálcio é o cátion dominante e que as amostras mais próximas da parede estão mais próximas da linha ($\text{Na}^+ - \text{K}^+$) do que as amostras do mesmo local afastadas da parede.

O contraste entre os vários grupos de amostras revela que a técnica de análise de isótopos estáveis permite distinguir diferentes situações de contaminação em elementos do património construído. Esta distinção é, visível, entre amostras associadas com contribuições atmosféricas e amostras associadas com soluções ascendentes por capilaridade, sugerindo, que os sulfatos das patologias erosivas associadas com a ascensão capilar não estão associados com a infiltração directa dos fornecimentos de poluição atmosférica associados com as outras patologias. As amostras de eflorescências associadas com infiltração de precipitações atmosféricas em rebocos separam-se de outras amostras associadas com fornecimentos atmosféricos, sugerindo a contribuição dos materiais do reboco para a formação dessas eflorescências (Vilela *et al.*, 2005).

Relativamente as análises de isótopos de enxofre ($\delta^{34}\text{S}$), fazendo a comparação dos valores obtidos neste estudo, estes não apresentam diferenças significativas em relação à maioria dos resultados obtidos nos valores utilizados como referência, sendo concordantes com a influência dos materiais utilizados na construção como os principais contribuintes para o aparecimento das patologias observadas, nomeadamente, eflorescências salinas.

BIBLIOGRAFIA



- AHMADJIAN, V. (1993) – *The Lichen Symbiosis*. Ed.: John Wiley & Sons
- AIRES-BARROS, L. (1991) – *Alteração e alterabilidade das rochas*, Lisboa, INIC, 384p.
- AIRES-BARROS, L. 2001, *As rochas dos monumentos portugueses - tipologias e patologias*. IPPAR, Lisboa, **1**: 335p.
- AIRES-BARROS, L.; SEQUEIRA BRAGA, M.A.; PAMPLONA, J.; LIMA, A. & ALVES, C. (1998) – Fonte do Ídolo (Braga). Diagnóstico do estado de conservação. *V Congresso Nacional de Geologia, Lisboa, Comunicações do Instituto Geológico e Mineiro*, t. 84, fascículo. 2, pp. F190–F193.
- ALVES, C. A. (1997) – Estudo da deterioração de materiais graníticos aplicados em monumentos da cidade de Braga (Norte de Portugal). Implicações na conservação do património construído. *Tese de Doutoramento*, Universidade do Minho, 291p.
- ALVES, C.A. & BRAGA, M.A. (1993) – Sais solúveis presentes em monumentos graníticos de Braga. In: Noronha, F., Marques, M., Nogueira, P. (Eds.) *IX Semana de Geoquímica e II Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa – Porto*, 14-20 de Novembro de 1993 – Memórias n.º 3. Universidade do Porto.
- ALVES, C.A.S. (2006) — Contribuição para o estudo da deterioração do afloramento rochoso na Fonte do Ídolo. *Monumentos*, DGEMN, n.º 24, pp. 197-201.
- ALVES, C.A.S. & MATIAS, J.M.S. (2005) – Deterioração da pedra na fachada principal da igreja da Misericórdia de Braga. Misericórdia de Braga, ed. Santa Casa da Misericórdia de Braga, B. Reis e D. Silva Araújo (dir. e coord.), n.º 1, pp. 43-60.

ALVES, C.A.S. & SEQUEIRA BRAGA, M. A. (1998) – Ensaio de secagem em granitos da região de Braga. In: Azeredo, A. C. (coord.) *Actas do V Congresso Nacional de Geologia – Resumos alargados*. Tomo 84, fascículo 2, Lisboa.

ALVES, C.A.S. & SEQUEIRA BRAGA, M. A. (1999) – Caracterização dos sais solúveis associados a patologias em monumentos da cidade de Braga. *Actas do II Congresso Ibérico de Geoquímica/XI Semana de Geoquímica*, p. 149-152, Lisboa.

ALLOWAY, B.J., (1990) - *Heavy Metals in Soils*. Blackie and Son, London.

AMOROSO, G.G. & FASSINA, V. (1983) - *Stone Decay and Conservation Materials Science Monographs*, vol. 11. Elsevier, Amsterdam.

ANTUNES, S.G. & ALVES, C.A.S. (2003) – Estudo de eflorescências salinas em monumentos e edifícios de Évora (SE Portugal). *IV Congresso Ibérico de Geoquímica*, Coimbra, pp. 322–324.

ANTUNES, S.G.; MORENO, F.; ALVES, C.A.S. & PAMPLONA, J.M.V. (2004) - Erosive decay features of granitic stones monuments and characterisation of salt efflorescences in Évora (SE Portugal). 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Lisboa, pp. 223 – 228.

ANTUNES, S.G.; GONÇALVES, J.C.A. & ALVES, C.A.S. (2003) – Padrões de deterioração das pedras graníticas da Igreja Matriz de Torre de Moncorvo (NE Portugal) – Contribuição para a discussão de estratégias de conservação. 3º ENCORE, Lisboa, vol. 1, pp. 233–241.

BASTO, M. J.; DIONÍSIO, A. & AIRES-BARROS, L. (2004) - Materials Decay and Spa Environments. Origin of the Salts at the Thermal Hospital of Caldas da Rainha (Portugal). 6th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin, Lisboa, pp. 92-96.

- BARROS E CARVALHOSA, A.; GALOPIM DE CARVALHO; A. M.; MATOS ALVES, C. A. & PINA, H. L. (1969) – *Notícia Explicativa da folha 40-A Évora*. Lisboa, Direcção- Geral de Minas e Serviços Geológicos, Serviços Geológicos de Portugal.
- BEGONHA, A. & TELES, M. (2000) - Study of stone deterioration in the Palácio do Freixo in Oporto. 9th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Veneza, 9th Int. Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Veneza, pp. 593-601.
- BEGONHA, A. J. (1997) – Meteorização do granito e deterioração da pedra em monumentos e edifícios da cidade do Porto. *Tese de Doutoramento*, Universidade do Minho, 393p.
- BEGONHA, A.; SEQUEIRA BRAGA, M.A. & GOMES DA SILVA, F. (1995) – A acção da chuva na meteorização de monumentos graníticos. *Memória* nº4. Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, p.177-181.
- BERNER, R.A. & PETSCH, S.T. (1998) - The Sulfur Cycle and Atmospheric Oxygen. *Science*, Vol. 282. Issue 5393.
- BOTELHO DA COSTA, J., V. (1991) – *Caracterização e Constituição do Solo*. 4ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian.
- BRINDLEY, G. W. & BROWN, G., Editors (1980) – Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identificaton. *Mineralogical Society Monograph NO.* 5.

-
- CONRAD, C.F. & CHISHOLM-BRAUSE C.J. (2004) - Spatial survey of trace metal contaminants in the sediments of the Elizabeth River, Virginia. *Marine Pollution Bulletin*, 49:319-324.
- DEER, W.A.; HOWIE, R.A. & ZUSSMAN, J., (2000) - *Minerais Constituintes das Rochas – Uma Introdução – 2ª edição*. Tradução de Carlos A. R. Macedo. Serviços de Educação e Bolsas, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 724p.
- DELGADO RODRIGUES, J.; PRUDÊNCIO, I.; GOUVEIA, A.; FIGUEIREDO, M.O. & SILVA M.T. (1994) - Influence of inherited features in the decay behaviour of granite stones. Proc. Workshop on Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments, Santiago de Compostela.
- DIONÍSIO A. (2002) - Degradação da pedra em edifícios históricos. O caso da Sé de Lisboa. *Tese de Doutoramento*, Instituto Superior Técnico, 347p.
- DIONÍSIO A., AIRES-BARROS L., BASTO M.J. (2004) - A degradação das rochas do património cultural construído: o caso das rochas carbonatadas. *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 93 Abril-Junho.
- ERIKSEN, JØRGEN (1996) – Incorporation of S into soil organic matter in the field as determined by the natural abundance of stable S isotopes – *Biol. Fertil Soils* 22:149-155.
- FARQUHAR J.; SAVARINO J.; JACKSON T.L. & THIEMENS MH. (2000) – Evidence of Atmospheric Sulphur in the Martian Regolith from Sulphur Isotopes in Meteorites. *Nature*, Mar 2;404 (6773): 32
- FASSINA V. 1991. Atmospheric pollutants responsible for stone decay. Wet and dry surface deposition of air pollutants on stone and the formation of black scabs. In: ZEZZA F (Ed), *Weathering and Air pollution*. Community of Mediterranean Universities, Bari, p.67– 86.

- FERREIRA, H.A. (1965). O Clima de Portugal. Fascículo XIII. Normais climatológicas do Continente, Açores e Madeira correspondentes a 1931-1960. Serviço Meteorológico Nacional, Lisboa.
- FERREIRA, N.; DIAS, G.; MEIRELES, C. A. P. & SEQUEIRA BRAGA, M. A. (2000) – *Notícia Explicativa da Folha 5-D Braga*. Lisboa, Departamento de Geologia, Instituto Geológico e Mineiro.
- FERREIRA DA SILVA, A.; ALMEIDA REBELO, J. & RIBEIRO, LUÍSA (1989) – *Notícia Explicativa da Folha 11-C Torre de Moncorvo*. Lisboa, Serviços Geológicos de Portugal.
- FITZNER, B. & HEINRICHS, K. (2002): Damage diagnosis on stone monuments - weathering forms, damage categories and damage indices. In Prikryl, R. & Viles, H. A. (ed.): Understanding and managing stone decay, Proceeding of the International Conference "Stone weathering and atmospheric pollution network (SWAPNET 2001)", 11-56, Charles University in Prague, The Karolinum Press.
- FORSTENER, U. & WITTMAN G.T.W. (1983) - *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- GOMES, C. (1988) – *Argilas. O que são para que servem*. Ed.: Fundação Calouste Gulbenkian.
- GOUVEIA, M.A. & PRUDÊNCIO, M.I. (2000). New data on sixteen reference materials obtained by INAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 245(1): 105-108.
- GOUDIE A. S. & VILES H. A. (1997) - *Salt weathering hazards*. Chichester: Wiley,.
- GOVINDARAJU, K., 1994. *Geostandards. Newsletter*, 18 (special issue) 1.

- HASKIN, L.A., HELMK, P.A., PASTER, T.P., ALLEN, R.O. (1971). *Activation analysis in Geochemistry and Cosmochemistry*, A.O. Brunfelt and E. Steines, eds., Universitetsforlaget, Oslo, pp. 201-218.
- HENRIQUES. F.M.A.; DELGADO RODRIGUES, J.; AIRES-BARROS. L. & PROENÇA, N. (2005). *Materiais pétreos e similares: terminologia das formas de alteração e degradação*. 2ª edição, Lisboa: LNEC, 39p.
- HERUT, B.; SPIRO, B.; STARINSKY, A.; KATZ, A. (1995) – Sources of sulfur in rainwater as indicated by isotopic $\delta^{34}\text{S}$ data and chemical composition, Israel. *Atmospheric Environment* Vol. 29, No. 7, pp. 851-857. Elsevier Science Scope 48 – Sulphur Cycling on the Continents
- IDEN, I. K. & HAGELIA, P. (2003) – C, O and S isotopic signatures in concrete which have suffered thaumasite formation and limited thaumasite form of sulfate attack. *Cements & Concrete Composites* 25: 839-846.
- KELLY, J.; THORNTON, I. & SIMPSON, P.R. (1996) - Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial area of Britain. *Applied Geochemistry*. 11, 363-370.
- KROUSE, H. (1977) – Sulphur isotope abundance elucidate uptake of atmospheric sulphur emissions by vegetation. *Nature*, vol.265, January 6 pp. 45-46.
- LEE, C. C.W.; SAVARINO, J.; CACHIER, H. & THIEMENS, M. H. (2002) – Sulfur (^{34}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S) and oxygen (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) isotopic ratios of primary sulfate produced from combustion processes. *Tellus*, 54B: 193-200.

- LIAGHATI, T.; PREDA, M. & COX, M. (2003) - Heavy metal distribution and controlling factors within coastal plain sediments, Bells Creek catchment, southeast Queensland, Australia. *Environment International*, 29:935-948.
- LÖFGREN, S.; BRINGMARK, L.; AASTRUP, M.; HULTBERG, H.; KINDBOM, K. & KVARNÄS, H. (2001) – Sulphur balances and Dynamics in Three Forested Catchments in Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution* 130:631-636.
- MAGALHÃES, S. (2000) - Biodeterioração de um monumento da cidade de Braga: estudo microbiológico da pedra granítica. *Tese de Mestrado*, Universidade do Minho, 153p.
- MANDARINO, J. A. (1999) – Fleischer's Glossary of Mineral Species 1999. *The Mineralogical Record Inc.*, 225pp.
- MANTA, D.S.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; NERI, R. & SPROVIERI, M. (2002) - Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Science of the Total Environment*. 300, 229-243.
- MATIAS, J. M. S. (2001) - Padrões da deterioração em monumentos e edifícios graníticos da cidade de Braga (NW Portugal). *Tese de Mestrado*. Universidade do Minho, 196p.
- Maravelaki-Kalaitzaki P.
- MILLET, M.; WORTHAM, H.; MIRABEL, P.; FLORI, JP.; LAKKIS, D. & LEROY, M. (2001) – Chemical composition of rain water near two historical monuments: the Thann Collegiate (Alsace, France) and the Tours Cathedral (Indre et Loire, France). *Water, Air and Soil Pollution* 132: 105-126.
- MINISTÉRIO DO AMBIENTE E RECURSOS NATURAIS. (1995) - *Plano Nacional da Política de Ambiente – Anexos*, Lisboa.

- MIRANDA, P. M. A. (2001) – Meteorologia e Ambiente. *Fundamentos de Meteorologia, Clima e Ambiente Atmosférico*. Universidade Aberta.
- MORENO, F.; LIMA, A.S.; & ALVES, C.A.S. (2003a) – Estudo comparativo da composição química da chuva em dois centros históricos do Norte de Portugal: Iões principais. IV Congresso Ibérico de Geoquímica, Coimbra, pp. 319–321.
- MORENO, F.; MATIAS, J.M.S. & ALVES, C.A.S. (2003b) – Estudo da poluição salina associada à deterioração erosiva da fachada granítica da Igreja de Tibães (Braga, NW Portugal). IV Congresso Ibérico de Geoquímica, Coimbra, pp. 301–303.
- MORENO, F.; GONÇALVES, J.C.; ANTUNES, S.; LIMA, A.S. & ALVES, C.A.S. (2003c) – Caracterização química das águas subterrâneas da cidade de Braga (NW de Portugal): Implicações para o património edificado em pedra. IV Congresso Ibérico de Geoquímica, Coimbra, pp. 316–318.
- MORENO, F.; VILELA, S.A.G.; PRUDÊNCIO, M.I. & ALVES, C.A.S. (2005) – Estudo geoquímico de solos urbanos de Évora (SE Portugal) – Contribuição para a caracterização da contaminação salina do património construído. VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro, pp. 691–694.
- MORENO, F.; VILELA, S.A.G.; ANTUNES, A.S.G. & ALVES, C.A.S. (2006) – Capillary-rising salt pollution and granitic stone erosive decay in the parish church of Torre de Moncorvo (NE Portugal) – implications for conservation strategy. *Journal of Cultural Heritage*, ed. Elsevier, 7, 1, pp. 56-66.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2005.10.006>
- MURTEIRA, B.J.F. (1993) - Análise exploratória de dados - Estatística descritiva. McGraw-Hill, 329 p.

-
- NORD, A. G.; TRONNER, K. & BOYCE, A. J. (2001) - Atmospheric Bronze and Copper Corrosion an Environmental Indicator - a study based on chemical and sulphur isotope data. *Water, Air, and Soil Pollution* 127: 193-204.
- NOVAK, M.; KIRCHNER, J. W. & GROSCHEOVÁL, H. (1997) - Sulphur Isotope Dynamics in Two Mountaintop Forest Catchments in the Black Triangle, Central Europe. *Biogemon. Journal of Conference Abstracts* Volume 2 Number 2
- PANETTIERE, P.; CORTECCI, G.; DINELLI, E.; BENCINI, A. & GUIDI, M. (2000) – Chemistry and sulfur isotopic composition of precipitation at Bologna, Italy – *Applied Geochemistry*, 15: 1455-1467.
- PEDRO, G. (1997) – Clay minerals in weathered rock materials and soils. In *Soils and Sediments. Mineralogy and Geochemistry*. Paquet, H. & Clauer, N. Eds, Springer Pub, pp. 1-20.
- PIO, C.; RAMOS, M. M. & DUARTE, A. C. (1998) - Atmospheric Aerosol and Soiling of External Surfaces in an Urban Environment. *Atmospheric Environment*, vol.32, nº 11, pp. 1979-1989
- POPE, G. A.; MEIERDING, T. C. & PARADISE, T. R. Geomorphology's role in the study of weathering of cultural stone. *Geomorphology*, vol.47, Issues 2-4: 211-225.
- PRUDÊNCIO, M.I., GOUVEIA, M.A., FREITAS, M.C., CHAVES, L. & MARQUES, A.P. (2000). - Soil versus lichen analysis on elemental dispersion studies (north of Portugal). *IAEA-TECDOC-1152, "Biomonitoring of Atmospheric Pollution (with emphasis on trace elements) - BIOMAP"*, p. 91-99.
- ROBINSON, B. W. & BOTTRELL, S. H. (1997) – Discrimination of sulfur sources in pristine and polluted New Zealand river catchments using stable isotopes. *Applied Geochemistry*, Vol. 12, pp. 305-319.

- RODRIGUEZ-NAVARRO C. & SEBASTIAN E. (1996) - Role of particulate from vehicle exhaust on porous building stones (limestones) sulfation. *The Science of the Total Environment*, 187:79–91.
- ROMÃO, P.M.S. & RATTAZZI, A. (1996) - Biodeterioration on megalithic monuments. Study of lichen's colonization on Tapadão and Zambujeiro dolmens (southern Portugal). *International Biodeterioration and Biodegradation* 37, 23–35.
- ROSSITER, D. G., (2004) - Proposal: Classification of urban and industrial soils in the World Reference Base for Soil Resources (WRB) 2006. DRAFT for comments 29–November–2004
(<http://www.itc.nl/~rossiter/research/suitma/UrbWRB2006.pdf>)
- SABBIONI, C. (1995) - Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers. *The Science of the Total Environment*, Vol. 167, Issues 1-3: 49-55.
- SABBIONI, C.; GHEDINI N.; & BONAZZA, A. (2003) - Organic anions in damage layers on monuments and buildings. *Atmospheric Environment*, Vol. 37, Issues 9-10: 1261-1269.
- SANSALONE, J. J.; BUCHBERGER, S. G. & SOUHAIL, R. A. (1996) - Fractionation of heavy metals in pavement runoff. *The Science of the Total Environment*. 189/190: 371-378.
- SEQUEIRA BRAGA, M.A. (1988) – Arenas e depósitos associados da bacia de drenagem do rio Cavado (Portugal). Contribuição para o estudo da arenização. *Tese de Doutoramento*, Universidade do Minho.

-
- SEQUEIRA R. (2002) – Some Insights into Atmospheric Processes Involving Urban Sulphur and Nitrogen in and around Hong Kong, SAR. *Water, Air, and Soil Pollution* 137: 317-342.
- SIEDEL H. (2000) - Evaluation of the Environmental influence on Sulphate Salt Formation at Monuments in Dresden (Germany) by Sulphur Isotope Measurements – 9th *International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Venice 19-24 June 2000.
- SOIL SURVEY DIVISION STAFF (1993) - Soil survey manual. Soil Conservation Service. U.S. Department of Agriculture Handbook 18.
- STATSOFT, Inc. (2003) - STATISTICA (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com.
- TORFS K, VAN GRIEKEN R. (1997) - Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast. *Atmospheric Environment*, 31:2179 –92.
- TREMBACZOWSKI, A. & ŚWIECA, A. (2002) – Sulphur and Oxygen Isotopic Composition of Sulphates in Springs Feeding the Wieprz River and other Springs of Lublin Upland and Roztocze. *Isotopes Environmental Health Studies*, Vol. 38 (4), pp. 285-306
- VAN GRIEKEN, R. DELALIEUX, F. GYSELS, K. (1998) - Cultural heritage and the environment. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 70, No.12, pp. 2327-2331.
- VILELA, S.A.G.; ALVES, C.A.S.; HANSON, C.M.S.; RODRIGUES, C.I.I. & MAIA, R.N. (2005) – Estudo isotópico ($\delta^{34}\text{S}$) de sulfatos em edificações de Braga (NW de Portugal). VIII Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Aveiro, pp. 679–682.

-
- VILLAESCUSA-CELAYA, J.A.; GUTIÉRREZ-GALINDO, E.A. & FLORES-MUÑOZ, G. (2000) - Heavy metals in the fine fraction of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA). *Environmental Pollution*, 108: 453-462.
- VOGT, R. D.; SEIP, H. M.; OREFELLEN, H.; SKOTTE, G.; IRGENS, C. & TYSZKA, J. (2001) – Trends in Soil Water Composition at Heavily Polluted Site – Effects of Decreased S-Deposition and Variations in Precipitations. *Water, Air, and Pollution* 130: 1445-1450.
- WADLEIGH, M. A. (2003) - Lichens and atmospheric sulphur: what stable isotopes reveal. *Environmental Pollution* 126 345-351.
- WEBB, P. (2004) - The perseverance of the sedigraph method of particle sizing. *Micromeritics*, January.
- WINKLER, E. M. (1994) – *Stone in Architecture: properties, durability* - 3rd edition. Springer Verlag, Berlin, 313pp.
- ZAPPIA, G.; SABBIONI, C.; RIONTINO, C.; GOBBI, G. & FAVIONI, O. (1998) – Exposure tests of building materials in urban atmosphere. *The science of the Total Environment* 224: 235-244.
- ZEZZA, F. & MACRÌ, F. (1995) – Marine aerosol and decay. *The Science of Total Environment*, 167: 123-143.
- ZHAO, F. J.; KNIGHTS, J. S.; HU, Z. Y. & MCGRATH, S. P. (2003) – Stable Sulfur Isotope Ratio Indicates Long-Term Changes in Sulfur Deposition in the Broadbalk Experiment since 1845. *Journal Environmental Quality*, 32:33-39.

