



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE AMBIENTES CONTAMINADOS PELA
EXTRACÇÃO MINEIRA, EM DUAS DISTINTAS REGIÕES GEOLÓGICAS
E CLIMÁTICAS**

Ana Catarina Gomes de Pinho

Orientador: Prof^a. Doutora Rita Maria Fonseca

Co-orientador: Doutor Marcus Manuel Fernandes

Mestrado em Engenharia Geológica

Dissertação

Évora, 2013

Aos meus pais e irmão

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho envolveu um grande número de pessoas que directa ou indirectamente, contribuíram para a sua realização. Como prova do meu reconhecimento gostaria de agradecer a todos os que me apoiaram durante e antes do mestrado.

Começo por agradecer profundamente á pessoa que me orientou e tornou todo este trabalho possível, a Prof.^a Doutora Rita Maria Ferreira da Fonseca, pelo empenho e orientação notável prestados no decorrer deste trabalho, por todas as palavras de amizade, todos os conhecimentos transmitidos, toda a paciência demonstrada e acima de tudo obrigado pela confiança que depositou em mim e por me demonstrar que é a “errar que se aprende”.

Sinceros agradecimentos ao meu co-orientador, Prof. Doutor Marcus Manuel Fernandes, pela colaboração e apoio na realização deste trabalho, principalmente na fase inicial de amostragens, e também pela sua enorme boa vontade demonstrada.

Ao Prof. Doutor José Mirão, pela sua ajuda e apoio ao longo do trabalho e pela sua disponibilidade e companhia nas deslocações até a região em estudo e a sua ajuda na recolha de amostras.

Ao Prof. Doutor Carlos Ribeiro agradeço a ajuda indispensável, a companhia, disponibilidade e compreensão assim como todos os incentivos prestados em horas menos boas.

A todas as funcionárias dos laboratórios pelo apoio e ajuda prestada, em especial à Sandra, do laboratório de geociências, e a Anabela, do laboratório da água, que sem a sua disponibilidade, boa vontade e boa disposição o trabalho se tornaria muito mais enfadonho e desanimador.

A todos os meus amigos e colegas de curso que sempre me apoiaram antes e durante o mestrado. Ao Diogo que com toda a sua paciência me ajudou e orientou nos aspetos informáticos finais. A minha grande amiga, de longa data, Vanessa que mesmo lhe parecendo “Chinês” sempre me apoiou incansavelmente e ouviu pacientemente todas as minhas conversas infundáveis e aborrecimentos referentes ao trabalho. Obrigado amiga!

O meu especial agradecimento aos meus pais e irmão, que apesar de estarem longe, sempre me deram todo o apoio possível e acreditaram em mim e nas minhas capacidades. Pela enorme oportunidade que me deram quando iniciei os meus estudos, numa altura de grande

dificuldade para eles. Agradeço também a toda a minha família, pelo apoio e contentamento demonstrado ao longo de todo o meu percurso acadêmico.

Um enorme agradecimento ao Alexandre, pela paciência, amor e carinho demonstrado em todos os momentos, sem o qual por vezes seria muito difícil aguentar a pressão e as saudades de tudo e todos.

A todos gostaria de exprimir os meus mais sinceros agradecimentos.

RESUMO

Avaliação geoquímica de ambientes contaminados pela extracção mineira em duas distintas regiões geológicas e climáticas.

O objectivo do presente trabalho consiste na caracterização biogeoquímica de duas áreas mineiras distintas, a mina de São Domingos (Portugal) e a Bacia do Paraopeba (Brasil) e suas componentes geológicas (solos, sedimentos, água intersticial e coluna de água).

Devido à ocorrência dos metais sob distintas formas minerais, óxidos de ferro na Bacia do Paraopeba e sulfuretos maciços em S. Domingos, as características geoquímicas do meio e a solubilidade/biodisponibilidade dos elementos metálicos apresentam diferenças acentuadas, tendo como consequência distintos impactos ambientais.

A especiação dos elementos metálicos constitui importante ferramenta para a monitorização da poluição ambiental em regiões mineiras. A mobilidade, biodisponibilidade e ecotoxicidade dos metais depende da sua proporção nas diferentes fases minerais ou orgânicas às quais está associado, variando em função das condições químicas do meio, clima e natureza das rochas parentais. A análise das diversas formas químicas forneceu ferramenta imprescindível para o conhecimento das medidas de recuperação/reabilitação a adoptar.

Palavras-chave: Caracterização biogeoquímica, metais, impactos, ecotoxicidade, reabilitação.

ABSTRACT

Geochemical evaluation of contaminated environments by mining in two distinct geological and climatic regions

The aim of this work is the biogeochemical characterization of two distinct mining areas, São Domingos mine (Portugal) and Paraopeba Basin (Brazil) and their geological components (soil, sediment, pore water and water column).

Due to the occurrence of metals in different mineralogical forms, iron oxides in Paraopeba Basin and massive sulphides in S. Domingos, the geochemical characteristics of the environment and the solubility/bioavailability of metals are markedly different, resulting in distinct environmental impacts. The speciation of metallic elements is an important tool for monitoring environmental pollution in mining areas.

The mobility, bioavailability and ecotoxicity of metals depend on their proportion in different mineral or organic phases, varying in accordance of the chemical conditions of the environment, the climate and the nature of the parent rock. The analysis of the chemical forms of metals provide indispensable tool for the knowledge of the rehabilitation and recovery measures to use in degraded areas.

Keywords: biogeochemical characterization, metals, impacts, ecotoxicity, rehabilitation.

ÍNDICE GERAL

RESUMO	I
ABSTRACT	II
ÍNDICE GERAL	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABELAS	X
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. CARACTERIZAÇÃO DAS ZONAS MINEIRAS ESTUDADAS	24
2.1 Caracterização Climática	24
2.1.1 Mina de São Domingos	24
2.1.2 Bacia do Paraopeba	24
2.2 Enquadramento Geográfico e Geológico	25
2.2.1 Mina de São Domingos	25
2.2.2 Bacia do Paraopeba	29
2.3 Enquadramento Histórico	34
2.3.1. Mina de São Domingos	34
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
3.1. Metodologia da Amostragem	37
3.1.1. Mina de São Domingos	37
3.1.1.1. Águas	39
3.1.1.2. Solos.....	39
3.1.1.3. Sedimentos.....	39

3.1.2.	Bacia do Paraopeba	40
3.1.2.1.	Solos.....	40
3.1.2.2.	Sedimentos	40
3.2.	Metodologia de Processamento de Amostras	42
3.2.1.	Preparação das amostras de solos e sedimentos para análise.....	42
3.2.2.	Métodos de extracção sequencial de metais.....	43
3.2.3.	Determinação de metais - extracção por <i>água régia</i>.....	43
3.2.4.	Tipos de Associação de Metais	45
3.2.4.1.	Fracção Facilmente Trocável	45
3.2.4.2.	Fracção Associada a Carbonatos.....	46
3.2.4.3.	Fracção Associada a Oxihidróxidos de Fe, Mn e Al.....	47
3.2.4.4.	Fracção Ligada à Matéria Orgânica	49
3.2.4.5.	Fracção Residual	51
3.2.5.	Extracção Sequencial dos Solos e Sedimentos.....	51
3.2.5.1.	Extracção com acetato de amónio 1M, pH~4,5 metais em fracção mais lábeis.	51
3.2.5.2.	Extracção com cloridrato de Hidroxilamónio, metais ligados a óxidos de Mn.	52
3.2.5.3.	Extracção com reagente de Tamm no escuro, metais ligados a óxidos e hidróxidos de Fe amorfos.	52
3.2.5.4.	Extracção com H₂O₂ 35%, metais ligados a material orgânico e parcialmente a sulfuretos.....	53
3.2.5.5.	Extracção com reagente de Tamm com radiação UV, metais ligados a óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos.	53
3.3.	Metodologia de Análise	55

3.3.1.	Determinação do pH das amostras de Solos, Sedimentos e Águas.....	55
3.3.2.	Determinação da Textura das Amostras de Solos e Sedimentos.....	55
3.3.3.	Análise Mineralógica por Difraccção de Raios –X (DRX) da fracção argilosa.....	56
	dos Solos e Sedimentos	56
3.3.4.	Análise por espectrometria de Absorção Atômica de Chama	58
3.3.5.	Determinação de As, Cu, Pb, Ni, Cr, Zn, Fe e Mn por Espectrometria de Absorção Atômica 60	
3.3.6.	Análise Elementar de CNS	61
4.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....	62
4.1.	Águas de Escorrência e Intersticiais.....	62
4.4.1.	Mina de São Domingos	62
4.1.1.1.	Águas de escorrência	62
4.1.1.2.	Águas Intersticiais.....	65
4.1.2.	Bacia do Paraopeba.....	68
4.1.2.1.	Águas Intersticiais.....	68
4.1.2.2.	Qualidade da água do rio Paraopeba.....	70
4.2.	Avaliação do Potencial de Toxicidade em Solos e Sedimentos.....	83
4.2.1.	Mina de São Domingos	84
4.2.2.	Bacia do Paraopeba.....	92
4.3.	Avaliação da Mobilidade dos Elementos Contaminantes	103
4.3.1.	Extracção Sequencial de Metais nos Solos.....	103
4.3.1.1.	Mina de São Domingos.....	104
4.3.1.2.	Bacia do Paraopeba.....	108

4.3.2.	Extracção Sequencial de Metais nos Sedimentos	111
4.3.2.1.	Mina de São Domingos	112
4.3.2.2.	Bacia do Paraopeba	115
4.4.	Caracterização Textural e Composição Mineralógica	118
4.5.	Análise Elementar	122
5.	CONCLUSÃO.....	126
6.	BIBLIOGRAFIA	136
ANEXO I.....	AI.I
ANEXO II.....	AII.I

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de estabilidade da pirite (adaptado de Hounslow, 1995; Williams & Fraústo da Silva, 1997).	4
Figura 1.2. Diagrama simplificado ilustrando os caminhos da reacção de oxidação da pirite	5
Figura 1.3. Exemplificação da perigosidade associada à drenagem ácida proveniente da exploração mineira (adaptado da UNEP/GRID- Arrendal,2004).	7
Figura 1.4. Águas impactadas pela actividade mineira. a) mina de São Domingos (Portugal), b) região do alto Paraopeba (Brasil).....	8
Figura 1.5. Representação esquemática das diferentes formas em que os metais se podem encontrar no solo. (adaptado de Manceau <i>et al.</i> , 2002).	13
Figura 1.6. Representação esquemática das reacções e fluxo de elementos no solo (adaptado de Camargo <i>et al.</i> , 2001).	19
Figura 1.7. Representação esquemática dos processos envolvidos na fitoextração de metais do solo. (Adaptado de Nascimento & Xing, 2006).....	21
Figura 2.1. Localização geográfica da Mina de São Domingos.....	26
Figura 2.2. Localização da Mina de S. Domingos no sector português da Faixa Piritosa Ibérica (ad. de Matos e Oliveira 2003, geologia ad. Carta Geológica de Portugal 1/500000, SGP 1992).	27
Figura 2.3. Localização do quadrilátero ferrífero.	29
Figura 2.4. Coluna estratigráfica do quadrilátero ferrífero.	31
Figura 2.5. Localização geográfica da bacia do Paraopeba.	33
Figura 3.1. Localização dos pontos de amostragem de solos, sedimentos e águas recolhidas na mina de São Domingos.	38

Figura 3.2. Localização das amostragens efectuadas (solos e sedimentos), ao longo da bacia do Paraopeba.....	41
Figura 3.3. Amostradores de água intersticial.	42
Figura 3.4. Representação esquemática de complexos de esfera interna e esfera externa.	45
Figura 3.5. Extensão da formação de complexos à superfície de oxihidróxidos de ferro com diferentes iões metálicos, em função do pH.	48
Figura 3.6. Diferentes tipos de grupos funcionais presentes nas substâncias orgânicas naturais.....	50
Figura 3.7. Equipamento de radiação ultravioleta.	54
Figura 3.8. Difractómetro.	57
Figura 3.9. Espectrometria de absorção atómica utilizado no estudo.....	60
Figura 4.1. Representação geográfica das concentrações de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro e manganês obtidas nas amostras de água recolhidas na mina de S. Domingos..	63
Figura 4.2. Representação geográfica das concentrações de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro e manganês obtidas nas amostras de água intersticial extraídas em alguns sedimentos de São Domingos.	67
Figura 4.3. Percentagem de água superficial utilizada para os diferentes fins na bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008).....	70
Figura 4.4. Principais utilizações de água na bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008).	71
Figura 4.5. IQA médio anual na bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)	73
Figura 4.6. Evolução espacial da concentração de coliformes termotolerantes ao longo do rio Paraopeba no ano de 2007. Adaptado de IGAM (2008).....	74
Figura 4.7. Concentração de fósforo total em algumas das estações de amostragem da bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)	75
Figura 4.8. Turbidez em algumas das estações de amostragem da bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)	76

Figura 4.9. Concentração de sólidos suspensos ao longo do rio Paraopeba em 2007. Adaptado de IGAM (2008)	77
Figura 4.10. Frequência de ocorrência dos parâmetros responsáveis pela contaminação por tóxicos (CT) média e alta no ano de 2007. Adaptado de IGAM (2008)	78
Figura 4.11. Concentração de fenóis no rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008).....	78
Figura 4.12. Concentração de ferro dissolvido ao longo do rio Paraopeba em 2007. Adaptado de IGAM (2008)	79
Figura 4.13. Concentração de manganês total ao longo do rio Paraopeba em 2007. Adaptado de IGAM (2008)	79
Figura 4.14. Concentração de chumbo total em duas estações de amostragem na bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)	80
Figura 4.15. Parâmetros físico-químicos que violaram os limites estabelecidos na legislação na bacia do rio Paraopeba em 2007. Adaptado de IGAM (2008).	81
Figura 4.16. Percentagens de Pb, Cr, Zn, Cu, Ni, Fe e Mn extraídas segundo o método de Tessier modificada para os solos da mina de São Domingos	107
Figura 4.17. Percentagens de Pb, Cr, Zn, Cu, Ni, Fe e Mn extraídas segundo o método de Tessier modificada para os solos da Bacia do Paraopeba	110
Figura 4.18. Análise mineralógica de algumas amostras analisadas.	121
Figura 4.19. Análise elementar nos solos recolhidos na mina de São Domingos.....	122
Figura 4.20. Análise elementar nos solos recolhidos na Bacia do Paraopeba	123
Figura 4.21. Análise elementar nos sedimentos recolhidos na mina de São Domingos.....	124
Figura 4.22. Análise elementar nos sedimentos recolhidos na Bacia do Paraopeba.....	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Valores de pH, e teores em arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro e manganês nas amostras recolhidas ao longo da linha de água na mina de São Domingos.	62
Tabela 4.2. Intervalo de valores médios recomendáveis (VMR) e admissíveis (VMA) para o valor de pH, referentes à qualidade das águas destinadas à rega (adaptado do Decreto-Lei nº.236/98, 1998).....	64
Tabela 4.3. Intervalo de valores médios recomendáveis (VMR) e admissíveis (VMA) para a concentração dos elementos em estudo, referentes à qualidade das águas destinadas à rega (adaptado de Decreto-Lei nº.236/98, 1998).....	65
Tabela 4.4. Valores de pH, e teores de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro e manganês nas amostras de água intersticial retirada de alguns sedimentos de São Domingos.	66
Tabela 4.5. Teores de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro e manganês nas amostras de água intersticial retiradas de alguns sedimentos de região do Alto Paraopeba.	69
Tabela 4.6. Parâmetros de monitorização das águas do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)	72
Tabela 4.7. Violações das concentrações máximas admitidas pela legislação brasileira dos parâmetros físico-químicos. Adaptado IGAM (2008).....	82
Tabela 4.8. Valores de pH e os teores de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês dos sedimentos amostrados na mina de São Domingos.	85
Tabela 4.9. Factores de enriquecimento do arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel e manganês nos sedimentos da mina de São Domingos.....	88
Tabela 4.10. Valores de pH e os teores de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês dos sedimentos recolhidos na linha de água da mina de São Domingos.	90
Tabela 4.11. Factores de enriquecimento do arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre e manganês nos sedimentos de S. Domingos.....	91
Tabela 4.12. Descrição e localização das amostras de solos e sedimentos de escorrência recolhidos na Bacia do Paraopeba.....	93

Tabela 4.13. Descrição e localização das amostras de sedimentos fluviais recolhidos na sub-bacia do Maranhão.	94
Tabela 4.14. Valores de pH e os teores de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês dos respectivos sedimentos de escorrência analisados recolhidos na região do Alto Paraopeba.....	95
Tabela 4.15. Teores médios na crosta continental dos elementos analisados (Wedephol, 1995, Pb, Zn, Cu, Fe e Mn, Reimann and Caritat, 1998, As e Richard & Burg, 1991, Cr.....	96
Tabela 4.16. Valores de pH e os teores de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês dos respectivos sedimentos de escorrência analisados e recolhidos na região do Alto Paraopeba e sedimentos fluviais da sub-bacia do Maranhão.	98
Tabela 4.17. Factores de enriquecimento do arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel e manganês nos sedimentos de escorrência da região do Alto Paraopeba.	100
Tabela 4.18. Factores de enriquecimento do arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel e manganês nos sedimentos de escorrência da região do Alto Paraopeba e sedimentos fluviais da sub-bacia do Maranhão.	102
Tabela 4.19. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos solos recolhidos na mina de São Domingos para o chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês.....	106
Tabela 4.20. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos solos recolhidos na Bacia do Paraopeba para o chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês.	109
Tabela 4.21. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos sedimentos recolhidos na mina de São Domingos para o chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês.....	112

Tabela 4.22. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos sedimentos recolhidos na região da Bacia Paraopeba para o arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês.....	116
Tabela 4.23. Percentagem de areia, silte e argila (no caso dos sedimentos) e areia média e grosseira, areia fina, limo e argila (no caso dos solos).	119
Tabela 4.24. Percentagem de minerais identificados em cada difractograma analisado.	119

1. INTRODUÇÃO



1. INTRODUÇÃO

A actividade mineira tem sido desde sempre usada para a extracção de materiais indispensáveis às actividades humanas, com especial destaque para os recursos minerais com grande valor económico. Como a maioria das actividades industriais, a exploração mineira é susceptível de originar alterações no meio ambiente que vão, desde as mais imperceptíveis até as que podem causar graves problemas a nível ambiental no meio circundante.

De todos os recursos naturais existentes, o solo é um dos mais instáveis quando alterado, isto é, quando a sua camada protectora é alterada ou retirada. Uma vez alterado (desprovido de vegetação) ocorrerá um aumento da taxa de erosão que atinge, por vezes, valores muito elevados. Os processos de erosão são, por norma, lentos, no entanto é importante considerar que os solos são corpos dinâmicos cujas características são decorrentes das combinações de influências que recebem. Estas influências não são apenas de origem natural, podendo também derivar da actividade Humana, sendo a indústria extrativa responsável por muitas alterações sofridas pelos solos. Sendo o solo um substrato no qual coexistem vários sistemas inter-relacionados, as alterações sofridas por este irá influenciar os sistemas que dele dependem.

A exploração mineira abrange os processos, actividades e indústrias cujo objectivo é a extração de substâncias minerais a partir de depósitos ou massas minerais. Do ponto de vista industrial, a exploração mineira é indispensável para o desenvolvimento e para o avanço tecnológico e financeiro das sociedades modernas. No entanto, a resposta desta actividade no fornecimento de matérias-primas à sociedade não é infinita visto que muitos dos materiais explorados são raros e finitos. No passado este tipo de exploração procurava o melhor aproveitamento da jazida baseando-se essencialmente em critérios económicos, ora este ponto de vista originou, ao longo do tempo, o aparecimento de situações de perigosidade ambiental que se vão agravando ao longo do tempo, principalmente com o abandono das explorações. Actualmente as companhias mineiras são obrigadas a cumprir normas ambientais, de encerramento e de funcionamento bastante restritas, de forma a assegurar que a área afectada pela exploração mineira regressa à sua condição inicial ou a uma condição sustentável do ponto de vista ambiental aquando do fecho da exploração.

As minas abandonadas constituem fontes de poluição ambientais preocupantes, assim como as suas instalações auxiliares, que ocupam grandes áreas. As escombreliras representam o maior risco por possuírem resíduos produzidos pela exploração mineira que se encontram a céu aberto, completamente expostos a chuvas, propiciando desta forma o contacto das águas com o minério, com as gangas e com o solo exposto, o que potencializa uma série de processos físicos tais como, a perda de cobertura vegetal e consequente aumento da erosão hídrica e eólica (Salomons, 1995), ou processos químicos como a oxidação. Estes últimos processos sobre sulfuretos causam uma drenagem ácida característica deste tipo de maciços (supergénicos), introduzindo no ambiente (através das linhas de água) substâncias tóxicas, a produção de acidez e dispersão de metais aquando da exposição dos jazigos a ambientes oxidantes (Larocque & Rasmussen, 1998) afectando, desta forma, todo o ecossistema envolvente. O método de exploração, o clima mas, principalmente, o tipo de mineralização existente num dado jazigo, constituem os principais factores que influenciam a problemática ambiental que ocorre nas áreas exploradas.

O abandono das áreas afectadas, como se pode verificar na maioria das explorações mineiras abandonadas, constitui um problema grave de cariz ambiental face à movimentação de geomateriais ricos em elementos poluentes e tóxicos uma vez que estas áreas ficam expostas a uma lixiviação contínua, provocada pelos agentes erosivos, aumentando cada vez mais o seu raio de influência. Torna-se, portanto, importante a realização de análises ambientais a estas zonas abandonadas de forma a avaliar os diversos riscos subjacentes. Áreas mineiras degradadas, nas quais não existe qualquer tipo de avaliação/análise dos perigos ambientais que representam, podem originar danos irreparáveis nas zonas envolventes. As minas abandonadas constituem, nos dias de hoje, uma importante fonte de poluição antrópica visto os resíduos da exploração se encontrarem diretamente em contacto com o meio possibilitando, desta forma, a contaminação de águas, sedimentos, solos e vegetação provocada pela dispersão e subsequente acumulação de elementos químicos tóxicos, nomeadamente metais. A estratégia científica para a análise destas zonas baseia-se no estudo dos processos geológicos, hidrológicos, geoquímicos e biológicos fundamentais que causam a degradação ambiental observada frequentemente a jusante da actividade mineira.

Os elementos químicos tóxicos anteriormente referidos, os metais, possuem elevada reactividade bioquímica podendo desenvolver processos significativos de bioacumulação que, por sua vez, podem originar problemas a nível da cadeia alimentar, podendo atingir o próprio Homem (Sainz *et al.*,2004). De acordo com o tipo de minério explorado, varia o grau do impacto ambiental provocado. Para o caso dos minérios essencialmente constituídos por sulfuretos, o impacto provocado no meio é especialmente intenso uma vez que a exploração de sulfuretos metálicos origina uma grande quantidade de desperdícios/gangas, produzidos aquando da extração do minério e quando os sulfuretos metálicos são triturados e moídos. Estes, por sua vez, depois de moídos, possuem grandes quantidades de diferentes sulfuretos tais como a pirite (FeS_2), a pirrotite (FeS) e outros minerais metálicos que não foram processados ou foram rejeitados durante os processos de extração. Este tipo de minerais constitui um factor de grande nocividade no ambiente mineiro, gerando grandes impactos, principalmente químicos, visto serem particularmente instáveis quando expostos as condições características da superfície terrestre, provocando uma contaminação com origem mineralógica que se deve principalmente à água, visto esta ser este agente responsável pela lixiviação dos solos (Álvarez-Valero *et al.*, 2009).

A oxidação destes minerais sulfurados e a produção de ácido sulfúrico deve-se principalmente à acção intensiva e contínua do oxigénio atmosférico, na presença de água e de bactérias oxidantes, como se pode observar no diagrama de estabilidade (diagrama de Pourbaix) da figura 1.1. Consequentemente, os metais vão sendo lixiviados, atingindo as linhas de água, o que faz com que o seu processo de libertação seja acelerado assim como a sua dispersão nas zonas envolventes.

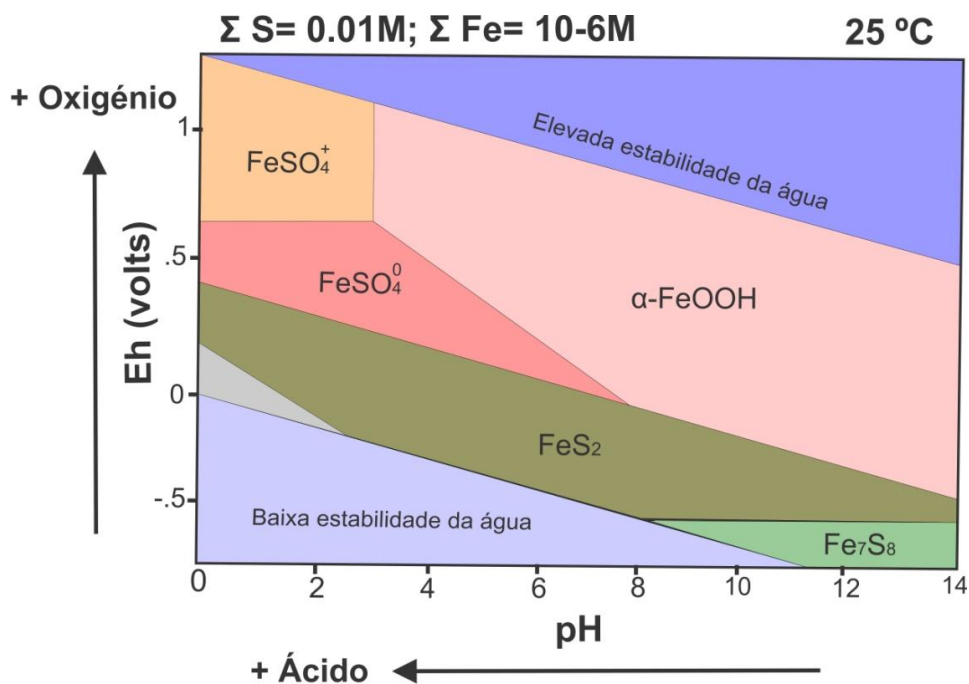
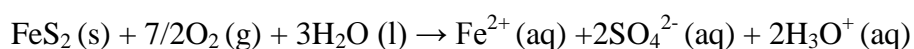


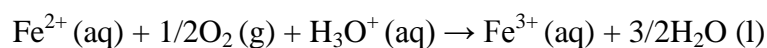
Figura 1.1. Diagrama de estabilidade da Pirite (adaptado de Hounslow, 1995; Williams & Fraústo da Silva, 1997).

O processo de alteração dos sulfuretos processa-se inicialmente por hidrólise e em seguida pela oxidação do ferro, (equações 1-3). Como a maioria dos processos físico-químicos, este também pode ser intensificado pela presença de bactérias do género *Thiobacillus* que obtêm energia através da oxidação do ferro ou do enxofre. Destes processos físico-químicos resulta a produção de um fluido aquoso ácido rico em alguns elementos poluentes que integram o minério (figura 1.2).

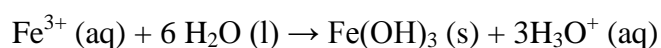
Equação 1:



Equação 2:



Equação 3:



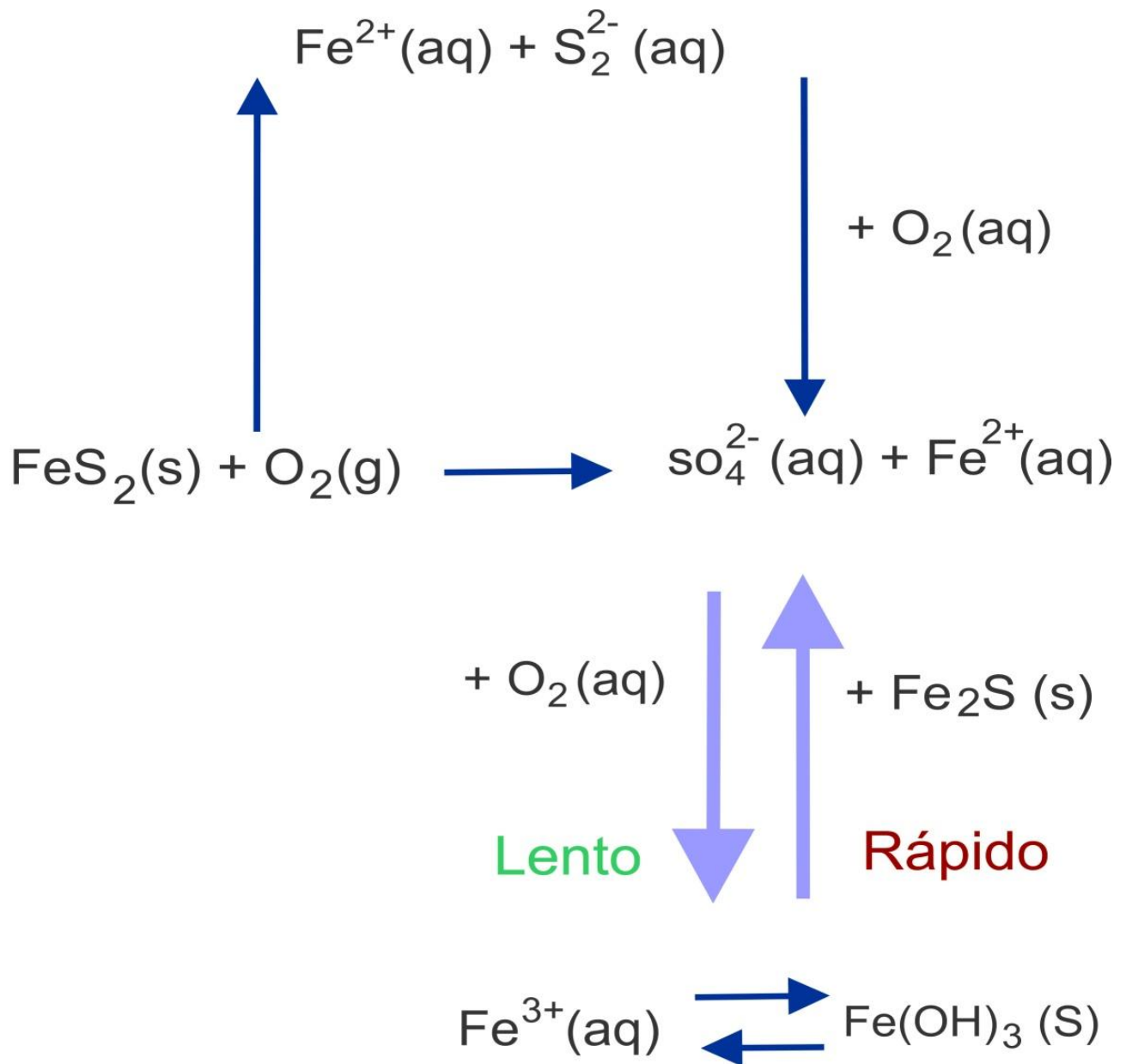
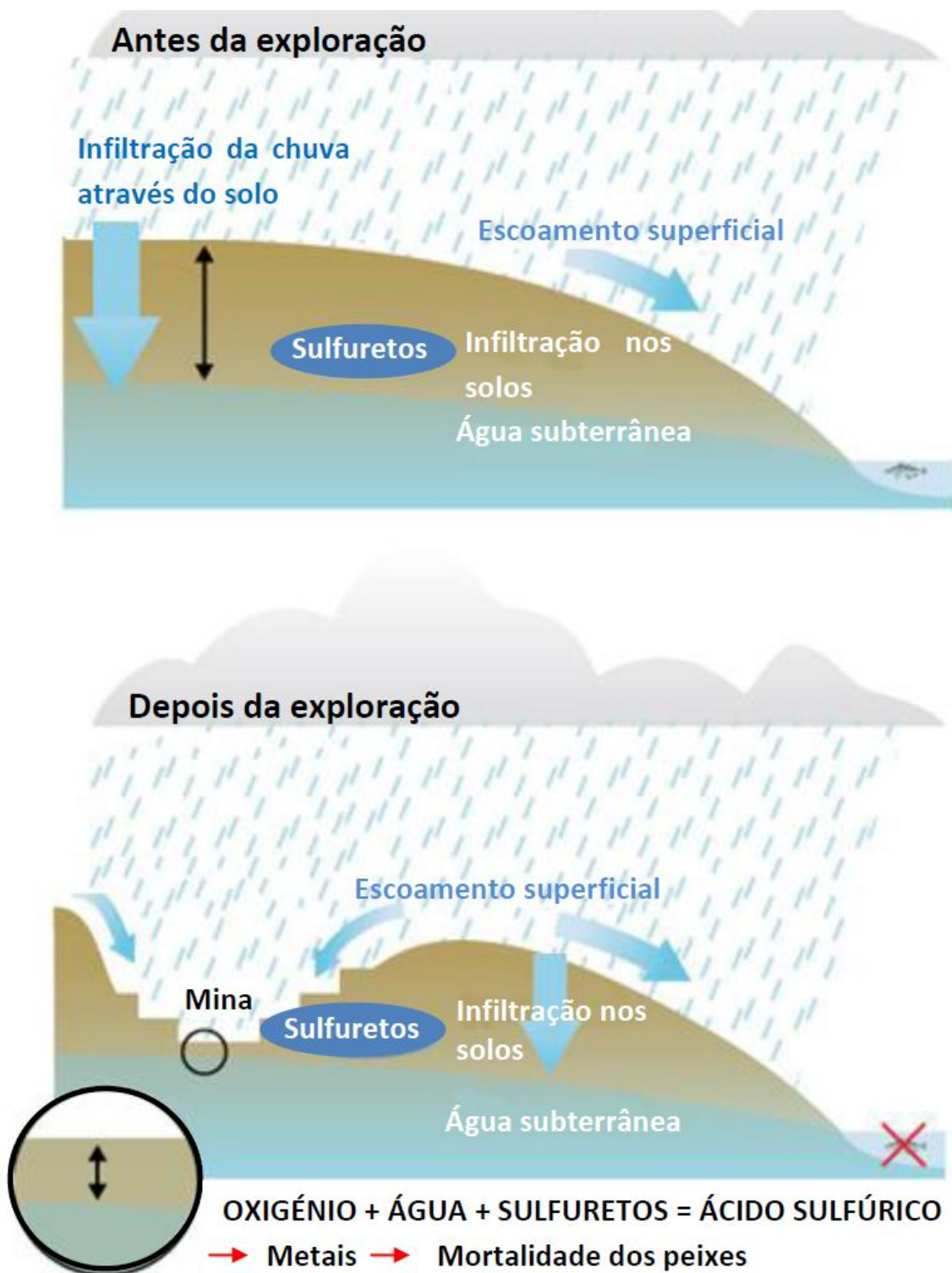


Figura 1.2. Diagrama simplificado ilustrando os caminhos da reacção de oxidação da pirite (adaptado de Banks *et al.*, 1997).

A drenagem ácida de minas é, sem dúvida, o efeito mais preocupante no que respeita à nocividade ambiental provocada pelas áreas mineiras inactivas (DAM) (Atilla *et al.*, 2003, Cheng *et al.*, 2009). Esta drenagem leva à formação de águas ácidas, com pH baixo, normalmente entre 2 e 4, ricas em sulfatos e diversos metais (figura 1.3). A drenagem ácida desenvolve-se a partir dos resíduos minerais não inertes oriundos de explorações de minerais como o ouro, o cobre, o zinco, o chumbo, o níquel, o carvão e todos os restantes elementos associados a sulfuretos metálicos, geralmente em formação primária (Pirite (FeS_2), Calcopirite (CuFeS_2), Galena (PbS)), sendo os minérios piritosos os maiores causadores de drenagem ácida (Bednar *et al.*, 2005). As escombrelras das minas são estruturas nas quais ocorrem processos de meteorização de elevada complexidade. A chuva constitui um factor de elevada importância, visto acelerar estes processos devido à sua acção erosiva em conjunto com os processos de dissolução, originando nas etapas finais de formação de águas ácidas de lixiviação, sais oxidados (sulfatos) polihidratados e produtos oxidados de alteração secundária da rocha encaixante, tais como óxidos e hidróxidos, minerais de argila e carbonatos. Estas águas ácidas podem, por sua vez, infiltrar-se no solo atingindo as águas subterrâneas e superficiais contíguas (Holmström & Öhlander, 1999). A maioria destas águas afectadas pela actividade mineira apresenta cores características (figura 1.4), que se devem à presença de metais como, por exemplo, o ferro conferindo-lhes uma cor avermelhada ou o cobre que lhes confere uma coloração azul.



A extração diminui a profundidade do armazenamento da água subterrânea e a infiltração natural, e aumenta a contaminação da água subterrânea.

Figura 1.3. Exemplificação da perigosidade associada à drenagem ácida proveniente da exploração mineira (Adaptado da UNEP/GRID- Arrendal, 2004).

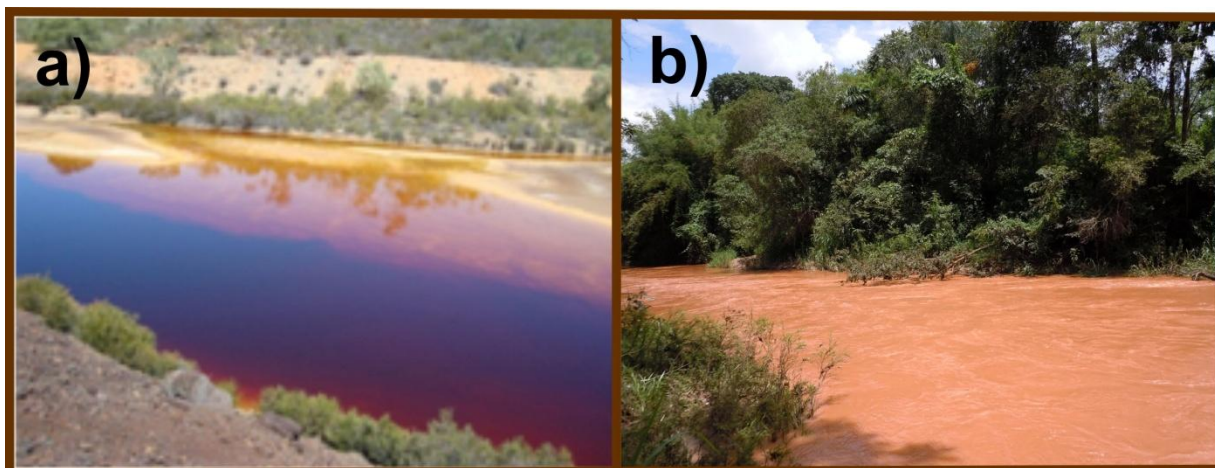


Figura 1.4. Águas impactadas pela actividade mineira. a) Mina de São Domingos (Portugal), b) Região do Alto Paraopeba (Brasil).

A deposição dos resíduos da exploração em escombreliras provoca também a contaminação dos solos envolventes, uma vez que funciona como um depósito geoquímico de metais contaminantes que poderá igualmente transportar estes metais para a hidrosfera e biota. Os efeitos provocados nos solos variam de acordo com o tempo de exposição, as condições climáticas (Varenes, 2003) e a distribuição dos elementos tóxicos ao longo dos perfis pedológicos, a qual varia devido às diferentes capacidade de retenção dos componentes constituintes das diferentes camadas (Berrow & Mitchell, 1980) e ainda devido às reações de oxidação, hidrólise e neutralização, de entre outras, que ocorrem na interface solo-escombrelira. Estas reações vão condicionar a distribuição dos metais nas diferentes fases mineralógicas ou espécies químicas, e na sua mobilidade futura. O conhecimento da mobilidade dos metais num solo é indispensável para que se possa avaliar os riscos que estes solos, com elevados teores de metais, apresentam.

A avaliação e a determinação de elementos tóxicos nos solos consistem numa importante ferramenta para o controlo e monitorização da poluição ambiental. No entanto, a presença de elementos tóxicos nos solos é um processo natural. O factor que provoca o seu excesso nos mesmos é a actividade Humana que, de alguma forma, adiciona ao solo materiais que contêm estes elementos que, por sua vez, podem atingir elevadas concentrações comprometendo a qualidade do ecossistema (Bird *et al.*, 2005). Torna-se então importante, o conhecimento da concentração elementar total de um dado solo de forma a se ter conhecimento do seu teor em

termos ambientais quando se elaboram, quer estudos de contaminação e poluição, quer estudos de cariz pedológico. Embora a análise total de elementos forneça informações de possíveis contaminações, o conhecimento das formas químicas dos metais nos solos é indispensável para se estimar a sua mobilidade, biodisponibilidade e ecotoxicidade no ambiente (Lu *et al.*, 2003; Davidson *et al.*, 2004; Cappuyns *et al.*, 2007). Actualmente tem-se defendido que a especiação de metais e o conhecimento da sua partição no ambiente sedimentar poderá consistir num factor mais relevante do que o conhecimento do total da sua concentração (Barona *et al.*, 1999). Deste modo, seja qual for a forma em que o elemento alcance o solo, a sua composição total é de pouca importância para a avaliação da sua disponibilidade relativamente às plantas. Apenas uma pequena variação na concentração dos elementos na solução, pode causar toxicidade ou deficiência numa planta, sendo que para a análise comportamental de metais, geralmente, torna-se necessário o conhecimento do termo mobilidade de metais. Este refere-se a processos químicos que incluem interações químicas com o ambiente superficial próximo à superfície e à capacidade de movimentação de fluídos após dissolução. A mobilidade dos elementos está relacionada com características físico-químicas dos compostos que os retêm e do meio, e o conhecimento da sua especiação em sistemas aquosos, torna a informação relativa à reactividade dos minerais, um importante instrumento para a avaliação dos riscos associados a sedimentos contaminados (Cappuyns *et al.*, 2007). Na maioria dos casos a toxicidade biológica dos elementos relaciona-se com as concentrações das formas físico-químicas específicas (Žemberyová *et al.*, 2006).

A mobilidade dos metais no meio ambiente depende das suas formas químicas e do tipo de ligação ao elemento. São diversos os factores que influenciam a mobilidade de metais nos solos (Sahuquillo *et al.*, 2003): características dos solos (pH, potencial redox, composição iónica da solução, capacidade de troca catiónica, presença de carbonatos, matéria orgânica, textura), a natureza da contaminação (origem e forma de deposição dos metais) e as condições do meio (acidificação, alteração das condições redox, variação da temperatura e humidade).

A mobilidade relativa dos elementos nos solos é de grande importância assim como a sua disponibilidade e o seu potencial para serem lixiviados ao longo do perfil do solo para as águas subterrâneas. No entanto, estes processos são influenciados pela origem da contaminação de metais, ou seja se esta é de origem natural ou antrópica (Ma & Uren, 1998; Burt *et al.*, 2003) e, caso seja de origem antrópica, o tipo de fonte que a originou (Davis *et al.*, 1994; Burt *et al.*,

2003). Segundo Mester *et al.* (1998), a determinação do teor total de metais é insuficiente para avaliar o potencial impacto ambiental dos sedimentos contaminados. Esta insuficiência ocorre porque os teores totais não fornecem informação sobre a mobilidade dos elementos e apenas uma pequena porção de metal presente, pode fazer parte dos processos geoquímicos de curto prazo e/ou ser biodisponível. Para a investigação dos efeitos de toxicidade de um determinado elemento num ecossistema, são utilizados estudos de especiação de elementos traço, que permitem avaliar a mobilidade dos metais libertados no ambiente, através de processos naturais ou antrópicos (Ciceri *et al.*, 2008). O termo especiação relaciona-se com a distribuição de um elemento entre fases ou espécies químicas. Desta forma, a compreensão do comportamento ambiental através da determinação da especiação é igualmente importante devido ao facto da toxicidade biológica de muitos elementos depender, não só das suas quantidades mas, também, dos seus estados de oxidação e /ou formas químicas (Tokaliöglu *et al.*, 2003).

Com o objectivo de se avaliar a mobilidade e a interacção dos metais com os solos têm sido utilizados diversos métodos experimentais. Existem, portanto, dois tipos de extracções, a simples e a sequencial sendo que a sua aplicação se relaciona com o objectivo do estudo a efectuar. A lixiviação simples e os esquemas de extracção sequencial combinados têm sido desenvolvidos para estimar as associações relativas às fases sedimentares dos metais em diferentes ambientes (Ciceri *et al.*, 2008).

A extracção simples é constituída por apenas uma etapa, na qual se utiliza somente uma solução extractiva que pode conter mais do que um reagente. São frequentemente utilizados métodos de extracção simples para a avaliação da biodisponibilidade devido à simplicidade e facilidade de operação (Houba *et al.*, 1996; Boruvka & Drabek, 2004; Remeteiova *et al.*, 2007). No entanto, ainda nenhum método é reconhecido como uma aproximação geral para a previsão da biodisponibilidade. De todas as formas que se podem encontrar os metais na natureza, as formas solúveis e trocáveis são aquelas que apresentam maior biodisponibilidade, correspondendo, portanto, as formas mais preocupantes do ponto de vista ambiental. Os metais, na forma solúvel, encontram-se na forma iónica ou na forma de complexos orgânicos e são facilmente absorvidos pelas plantas ou lixiviados, podendo atingir os corpos de água subterrânea. A lixiviação ocorre quando é ultrapassada ou reduzida a carga crítica do solo devido a mudanças ambientais, obrigando o solo a funcionar como um dreno e não como um filtro. Por outro lado, na forma trocável, o metal ligado electrostaticamente pode ser facilmente permutado por iões

existentes na solução do solo, passando desta forma a estar biodisponível. As concentrações desses elementos como iões livres na solução ou como complexos orgânicos solúveis são resultado da influência dos aspectos ambientais que podem afectar as características dos solos como, por exemplo, as condições de oxidação redução e a acidez (pH). Geralmente, condições oxidantes ou ambientes mais ácidos são favoráveis à existência de formas biodisponíveis destes elementos. Actualmente, os recursos comuns destes procedimentos de extracção têm sido focados apenas nas fracções metálicas associadas a certas fases geoquímicas do solo, tendo quase todos ignorando as reacções biológicas do solo que determinam a especiação do metal, transformação, captação e acumulação nas plantas, que condiciona a biodisponibilidade global dos metais.

A fitodisponibilidade dos elementos metálicos em solos poluídos tem vindo a ser alvo de estudos por parte de vários autores utilizando extracções simples (Chojnacka *et al.*, 2005; Gupta & Sinha, 2007; Obrador *et al.*, 2007) e factores de transferência (Chojnacka *et al.*, 2005), assim como extractantes considerados adequados para a monitorização de rotina de solos relativamente às suas concentrações biodisponíveis de metais (Gardea-Torresdey *et al.*, 2004). O tipo de extracção utilizada depende da avaliação que se pretende executar. A extracção simples é utilizada, preferencialmente para a avaliação da fracção permutável dos elementos no solo e os extractantes são constituídos por sais neutros (CaCl_2 , NaNO_3), agentes quelantes (EDTA, DTPA) ou soluções ácidas (solução de CH_3COOH a diferentes concentrações) (Sahuquillo *et al.*, 2003; Pueyo *et al.*, 2004).

Para a avaliação da fracção “biodisponível”, têm maior importância os componentes com elevada superfície específica tais como, a fracção argilosa, óxidos de elementos metálicos e matéria orgânica, uma vez que os iões adsorvidos à sua superfície encontram-se mais disponíveis para processos de troca iónica, sendo através da análise da dinâmica existente entre estas formas que se consegue entender a biodisponibilidade e a facilidade com que estes compostos se libertam para o meio ambiente. O método oficialmente utilizado em Inglaterra é o EDTA 0,05M (Sahuquillo *et al.*, 2003; Pueyo *et al.*, 2004), no entanto existem outros sais como o cloreto de cálcio e o nitrato de sódio, que têm sido utilizados frequentemente para a determinação da biodisponibilidade de diferentes metais no solo. Alguns exemplos são, o ácido acético (CH_3COOH) que tem sido utilizado para a dissolução de carbonatos e alguns óxidos de ferro e manganês, o ácido etileno diamino tetracético (EDTA) como agente quelante (com capacidade

de formar complexos estáveis, solúveis em água e bem definidos como uma série de cátions polivalentes).

Em áreas influenciadas pela exploração mineira, a incorporação de metais nos solos através das escombrelas, é lenta e progressiva e é distribuída entre os componentes da fase sólida, formando um sistema heterogéneo de interacção sólido-líquido-gás entre a água ácida, a solução do solo, o material particulado mineralizado (solúvel ou não), os carbonatos e a atmosfera do solo (Han *et al.*, 2003). Esta redistribuição é caracterizada por uma rápida retenção inicial e posteriores reacções lentas, dependendo das espécies do metal, das suas propriedades, do nível de introdução no solo e do tempo (Han *et al.*, 2003). O comportamento dos elementos químicos nos solos para onde são transferidos pode ser variável: podem sofrer complexação e precipitação, ficar retidos nos solos, dissolvidos na solução do solo ou fixados através de processos de adsorção, podem ser transferidos para a atmosfera através da sua volatilização, mobilizarem-se para as águas superficiais ou subterrâneas atingindo a camada freática contaminando-a, serem assimilados pelas plantas provocando a sua toxicidade e impedindo, desta forma, o seu desenvolvimento, e interferindo na cadeia alimentar, ou, por outro lado, podem ser dispersos no meio envolvente influenciando e /ou modificando o teor de elementos nestas áreas e podendo levar à sua acumulação na biota (Ure & Davidson, 2002). De acordo com o mecanismo biológico e químico através do qual os metais são mobilizados do solo, estes podem encontrar-se associados a diferentes fracções geoquímicas (figura 1.5): i) na solução do solo, como iões metálicos livres; ii) adsorvidos a constituintes orgânicos do solo, em posições de troca catiónica; iii) na forma de complexos orgânicos solúveis e/ou inorgânicos; iv) inseridos na estrutura dos silicatos ou v) precipitados sob a forma de óxidos, hidróxidos e carbonatos. (Lasat, 2000; Galán *et al.*, 2003; Pagnanelli *et al.*, 2004).

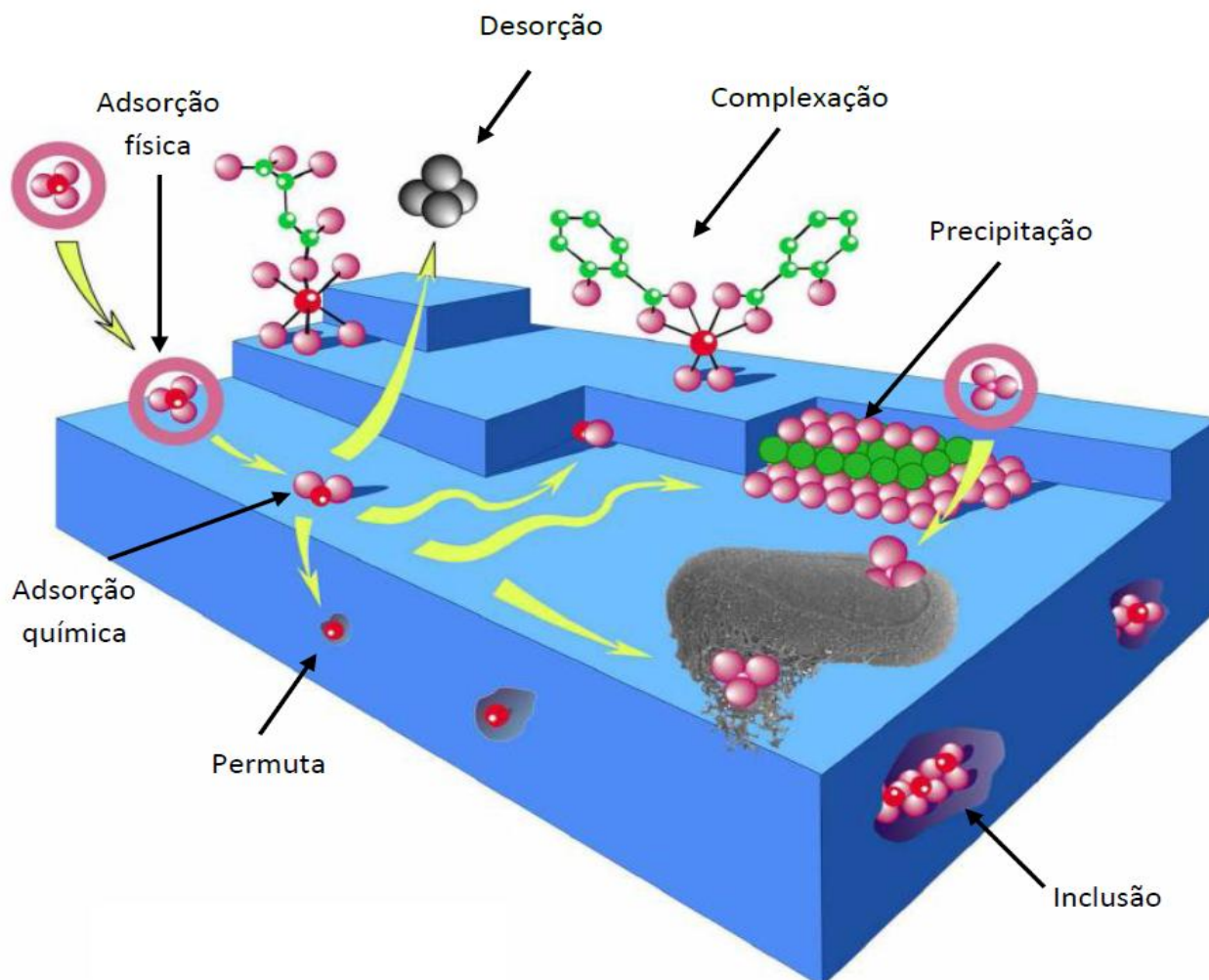


Figura 1.5. Representação esquemática das diferentes formas em que os metais se podem encontrar no solo. (Adaptado de Manceau *et al.*, 2002).

De forma a isolar e quantificar os metais associados a estas fracções e caracterizar o seu comportamento químico, nomeadamente a sua mobilidade, solubilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos metais no meio ambiente, são principalmente utilizados métodos de extracção sequencial (Tessier *et al.*, 1979; Lasat, 2000; Manceau *et al.*, 2002; Galán *et al.*, 2003; Dold, 2003; Pagnanelli *et al.*, 2004; Pueyo *et al.*, 2008). Os métodos de extracção sequencial são úteis na medida em que proporcionam o conhecimento das associações químicas dos elementos com diferentes fases sedimentares específicas, o que permite estimar a biodisponibilidade dos metais, obter dados sobre a sua mobilidade nos solos (formas particuladas ou solúveis) de acordo com as

condições ambientais (por exemplo o pH ou potencial redox) (Kubová *et al.*, 2008; Pueyo *et al.*, 2008) As extracções sequenciais, quando aplicadas em solos e sedimentos provenientes de actividades mineiras, auxiliam no entendimento do complexo ciclo biogeoquímico dos metais, fornecendo informações úteis para a avaliação a curto e longo prazo dos efeitos provocados por estes materiais no meio envolvente. Esta técnica tem vindo a ser aplicada neste tipo de resíduos de forma a se estudar os processos de retenção de elementos mobilizados por fases secundárias, através de processos de precipitação e adsorção. Um dos casos mais estudados são os jazigos de sulfuretos, com o objectivo de se estudarem os processos de oxidação. A procura de técnicas de extracção sequencial tem aumentado com o objectivo de se relacionar o grau de mobilidade dos metais com a avaliação de riscos ajudando a avaliar a perigosidade das possíveis fontes de poluição, sendo que quanto mais móvel um metal é, mais riscos a ele estão associados, e também como uma etapa constituinte do processo de remediação (Mulligan *et al.*, 2001 a e b; Kubová *et al.*, 2008; Pueyo *et al.*, 2008), uma vez que, com base na informação sobre o solo contaminado se pode determinar o método mais adequado para a sua remediação. Os procedimentos de extracção sequencial são constituídos por várias etapas nas quais são utilizados reagentes específicos sob condições controladas, que solubilizam diferentes fases dos metais. Dependendo da amostra e das fracções que se pretendem solubilizar, o reagente utilizado é mais ou menos agressivo. Inicialmente são extraídas as fases mais fáceis de serem disponibilizadas (através dos reagentes menos agressivos), aumentando sucessivamente o grau de resistência das fracções minerais e, conseqüentemente, o grau de agressividade química do reagente. Como nenhum dos métodos é completamente específico, os extractantes são escolhidos de forma a minimizar a solubilização de outras fracções (Mulligan *et al.*, 2001 a e b). As extracções sequenciais são muitas vezes usadas para determinar a especiação de metais, desta forma as extracções obtidas a partir deste método não reflectem necessariamente a verdadeira especiação química. Os diferentes fraccionamentos obtidos durante um processo de extracção sequencial têm, como principal objectivo, simular os processos naturais tal como a acidificação ou a oxidação. No entanto, as condições físico-químicas durante uma extracção deste tipo, com reagentes fortes e reacções rápidas, são diferentes das que ocorrem no meio natural, com reagentes fracos e reacções lentas. Ao longo de várias décadas foram realizados estudos a fim de determinar os metais em diferentes estados de oxidação, especiação química, e em diferentes formas físico-químicas (fraccionamento ou partição), em matrizes ambientais. Um dos procedimentos mais utilizados neste tipo de trabalhos referenciados na literatura é a preconizada por Tessier *et al.*,

(1979), que considera as seguintes formas químicas mais importantes: trocável, ligada a carbonatos, ligada a óxidos de ferro e de manganês, ligada à matéria orgânica e residual. Este é o esquema que tem servido de base para os esquemas mais recentes de fracionamento. Estes têm como principais modificações as que surgem na fracção ligada aos óxidos de ferro e manganês, que tem vindo a ser dividida, em esquemas mais actuais em: ligação metal-óxido facilmente redutível, ligação metal-óxido amorfo e ligação metal-óxido cristalino (Broekaert *et al.*, 1990).

Apesar do crescente desenvolvimento dos procedimentos de extracção sequencial na análise do solo como um complemento às extracções simples nos últimos tempos (Sahuquillo *et al.*, 2003; Kubová *et al.*, 2008) são muitos os processos de extracção sequencial aplicados para a avaliação dos metais em diferentes matrizes (Tessier *et al.*, 1979; Davidson *et al.*, 1994; Rauret, 1998; Sahuquillo *et al.*, 1999; Ngiam & Lim, 2001). No entanto, os resultados encontrados através da utilização dos distintos métodos de extracção sequencial não eram concordantes, levando a que a “Community Bureau of Reference, Commission of the European Community”, designada por BCR, elaborasse um protocolo simples e padronizado para a extracção sequencial, dividindo-a em três etapas no caso de amostras de solos e sedimentos (Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Davidson *et al.*, 1998; Sahuquillo *et al.*, 1999; Imperato *et al.*, 2003; Cappuyns *et al.*, 2007). No processo original (Ure & Davidson, 2002) existiam três extracções separadas em fracções: “extraível com ácido” (CH_3COOH 0,11 M), “redutível” ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ 0,1 M, pH 2) e “oxidável” (H_2O_2 15%), sendo melhorado em estudos posteriores (Hall *et al.*, 1996; Ho & Evans, 1997; Barona *et al.*, 1999; Száková *et al.*, 1999; Sahuquillo *et al.*, 2002; Sutherland & Tack, 2002; Mossop & Davidson, 2003; Ternández *et al.*, 2004; Hullebusch *et al.*, 2005; Kubová *et al.*, 2008). Aquando da certificação dos materiais de referência (Rauret *et al.*, 1999; Sahuquillo *et al.*, 2003), um estudo revelou algumas fontes de incerteza na aplicação do procedimento de extracção sequencial BCR de três passos em sedimentos sendo que se identificou na extracção redutora ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) uma falta de reprodutibilidade. Foram realizados testes em diferentes condições de reacção (pH, concentração do reagente) e após a sua conclusão, realizaram-se alterações no protocolo inicial tais como, o aumento da concentração de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ para 0,5 M e o pH do reagente reduzido e ajustado a 1,5 devido à adição de um volume fixo de HNO_3 (Rauret *et al.*, 1999; Sahuquillo *et al.*, 1999), surgindo, desta forma, o método de extracção sequencial denominado BCR modificado.

As principais diferenças entre o esquema de BCR e o de Tessier são as seguintes:

1. A primeira fracção do esquema BCR é designada por metais permutáveis e solúveis em água e em ácido, sendo o reagente utilizado o ácido acético 0,11 M. Tem-se, portanto, um pH ácido e são extraídos metais permutáveis e vulneráveis ao ataque ácido, isto é metais ligados a carbonatos correspondendo à segunda fracção do esquema de Tessier. A extracção é realizada num agitador durante 16 horas.
2. Na segunda fracção do esquema BCR utiliza-se o mesmo reagente que o da terceira fase do esquema de Tessier (cloreto de hidroxilamónio/hidroxilamina) aumentando apenas a concentração do reagente e ajustando o pH a 2 com ácido nítrico (pH 1.5 no BCR modificado) e não, com ácido acético a 25%. Neste caso a extracção é realizada à temperatura ambiente contrariamente aos 96°C do esquema de Tessier.
3. Na terceira fracção do esquema BCR, e quarta de Tessier, utiliza-se o peróxido de hidrogénio sem ácido nítrico, com um pH 2, e durante a extracção leva-se quase à secura (1-2 ml). Após a destruição da matéria orgânica é adicionado também o acetato de amónio 1 M e pH ajustado a 2.
4. A digestão do resíduo (metal residual) é realizado no esquema BCR em microondas utilizando uma mistura de ácido clorídrico e nítrico na proporção 3:1 (Cappuyns *et al.*, 2007) enquanto no esquema de Tessier se usa uma mistura de ácido fluorídrico e perclórico.

Os procedimentos sequenciais aplicados à extracção de matrizes sólidas ambientais têm utilizado (1) o Método Tessier *et al.* (1979) para poeiras (de acordo com Li *et al.*, 2001; Banerjee, 2003; Lee *et al.*, 2005), sedimentos fluviais (Tessier *et al.*, 1979) e solos (de acordo com Lee *et al.*, 1997; Li *et al.*, 2001; Abollino *et al.*, 2002), (2) o original BCR para sedimentos (Tessier *et al.*, 1979; Davidson *et al.*, 1994; Thomas *et al.*, 1994; Sahuquillo *et al.*, 1999; Ngiam & Lim, 2001; Tokaliöglu *et al.*, 2003), solos (Davidson *et al.*, 1998; Tokaliöglu *et al.*, 2003) e (3) o protocolo BCR modificado para materiais de referência de solos e sedimentos (Rauret *et al.*, 1999) e, posteriormente, para uma variedade de matrizes incluindo sedimentos (Sutherland, 2002), solos (Mossop & Davidson, 2003; Kubová *et al.*, 2004), materiais de referência (Ho & Evans, 1997; Rauret *et al.*, 2000; Sutherland & Tack, 2003) e sedimentos (Mossop & Davidson, 2003). As concentrações elementares realizadas por métodos de extração são, geralmente, menos

precisos do que por processos que determinam os conteúdos totais directamente. Esta diferença deve-se (1) à dificuldade em se isolarem os componentes desejados a partir dos seus substratos; (2) à possibilidade de se perturbar o equilíbrio entre as diferentes espécies químicas existentes no sistema; (3) à insuficiente sensibilidade analítica de algumas técnicas, principalmente quando os elementos traço estão presentes em concentrações muito baixas, e (4) à frequente falta de materiais de referência certificados (Pickering, 1995). Desta forma, quando as concentrações totais dos metais analisados são comparadas com a soma das concentrações associadas às fases individuais é observado, por vezes uma má recuperação que é mais frequente em amostras altamente contaminadas (Davidson *et al.*, 2000; Herreweghe *et al.*, 2003; Cappuyns *et al.*, 2007), devido, em parte, à heterogeneidade das amostras (Herreweghe *et al.*, 2003). De acordo com Gomez-Ariza *et al.*, (2000 a, b) e Jaksi *et al.*, (2005), diferentes procedimentos de extração, quando aplicados à mesma amostra, são muitas vezes comparados para que a escolha do procedimento seja o mais adequado para o solo ou sedimento a que se referem. Porém, a comparação entre os métodos não é fácil, principalmente quando são aplicados diferentes reagentes para se extrair uma fase específica ou quando reagentes em diferentes concentrações são utilizados nos métodos a comparar. A proposta do BCR surge com o objectivo de minimizar os erros ao longo dos trabalhos de análise, identificar o procedimento analítico mais adequados e auxiliar na utilização de materiais de referência para que se possam comparar, mais facilmente, os resultados obtidos entre diferentes laboratórios. A dissolução ou destruição selectiva dos componentes dos solos está implícita na maioria das técnicas de extração sequencial, tal como a não-especificidade do reagente ou a possibilidade da redistribuição de metais durante a extração (Gomez-Ariza *et al.*, 2000 a, b; Hlavay *et al.*, 2004; Larner *et al.*, 2008). As amostras são tratadas com diversos extractantes seleccionados com base na sua capacidade de libertação de analitos ligados a diferentes componentes da matriz. Porém, os reagentes utilizados nem sempre são totalmente específicos para cada fase e os analitos libertados por um determinado extractante podem ser re-adsorvidos ou precipitarem antes de serem isolados para a análise desejada. Desta forma, o tipo de abordagem fornece informação operacional sobre as potenciais mobilidades dos metais contaminantes em diferentes condições (Davidson *et al.*, 2000).

O solo constitui a principal fonte de elementos para as plantas, quer seja em forma de nutrientes como na forma de poluentes (Kabata-Pendias, 2004). Dependendo do tipo de deposição, seca ou húmida, estas vão enriquecer de diferente forma as canópias das árvores e a superfície dos solos, provocando o aumento das concentrações de elementos nas partes aéreas

das plantas e nos solos (De Nicola *et al.*, 2003). Quando os solos contêm elevados teores em metais sofrem uma grave deposição ácida, devendo-se avaliar quais as consequências para o ecossistema envolvente (Hernandez *et al.*, 2003). De acordo com alguns autores, a biodisponibilidade, a mobilidade e a actividade de metais nos solos com uma certa deposição dos mesmos é, geralmente, elevada devido principalmente a troca catiónica com H_3O^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e NH_4^+ provenientes da deposição ácida (Probst *et al.*, 2000) que se tornou um dos mais importantes factores resultantes da acidificação ambiental. Uma pequena variação na concentração dos elementos na solução pode causar toxicidade ou deficiência para as plantas. Tendo como objectivo a avaliação da biodisponibilidade de micronutrientes e o estudo do possível potencial de contaminação e poluição do solo por metais, têm sido desenvolvidos diversos estudos (Kubová *et al.*, 2008). Quando um determinado elemento pode representar um perigo iminente à cadeia alimentar, torna-se ainda mais importante avaliar os seus teores disponíveis ou solúveis, uma vez que em ambos os casos estes se relacionam com a sua mobilidade e absorção pelas plantas. Sendo o solo constituído por diferentes componentes, a concentração total de qualquer elemento poderá estar dispersa entre esses constituintes e ligada a eles de diferentes formas. Algumas destas fases podem contribuir para a disponibilidade dos elementos para as plantas ou para a sua libertação para a solução do solo e favorecer o seu movimento ao longo do seu perfil. As propriedades do solo, a especiação do metal e as espécies de plantas, principalmente a interacção solo-planta, determinam a biodisponibilidade dos metais para o solo (Kubová *et al.*, 2008). A disponibilidade dos elementos às plantas e aos microorganismos presentes no solo, está dependente da sua presença na solução do solo (figura 1.6). A presença de metais no solo é influenciada pela composição e reacção do solo, pelas condições de oxi-redução e pela cinética das reacções, que dependem de características dos solos e das suas tendências para formarem precipitados insolúveis e coprecipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e adsorver aos minerais (Bird *et al.*, 2005).

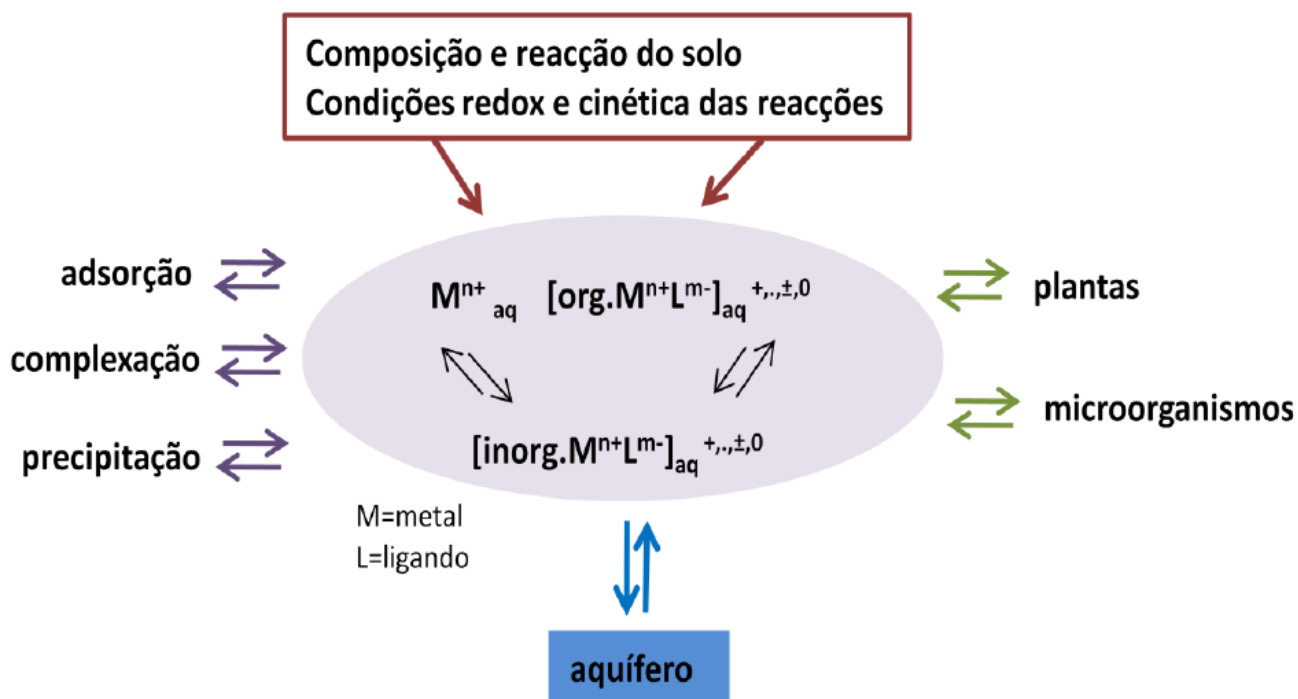


Figura 1.6. Representação esquemática das reações e fluxo de elementos no solo (adaptado de Camargo *et al.*, 2001).

A absorção dos metais presentes na solução do solo por parte das plantas é feita através das suas raízes, podendo estes serem transferidos para as partes aéreas das plantas. De acordo com o grau de transferência de metais para a parte aérea maior ou menor irá ser a transferência para os animais que delas se alimentam directamente (omnívoros e herbívoros) (Verennes, 2003). Do conjunto de elementos existentes no ambiente em condições de causar toxicidade, os mais prejudiciais e tóxicos a plantas e animais superiores são o arsénio, o mercúrio, o cádmio, o chumbo, o cobre, o níquel e o cobalto. No caso dos primeiros quatro elementos (arsénio, mercúrio, cádmio e chumbo), observa-se que são particularmente tóxicos para os animais superiores já os três últimos (cobre, níquel e cobalto), atingem mais as plantas, sendo portanto designados por elementos fitotóxicos (McBride, 1994).

Considerando o potencial tóxico e a alta persistência de metais, os solos poluídos com estes elementos constituem um problema ambiental que necessita de uma solução prática. Um dos processos de remediação de solos contaminados por metais é a fitorremediação. Este processo é definido como a utilização de vegetação *in situ* para remover, degradar, ou imobilizar poluentes presentes em solos, águas ou sedimentos (Evangelho *et al.*, 2007). Existem diferentes mecanismos de fitorremediação: rizofiltração – processo que envolve a utilização de plantas para remediar vários ambientes aquáticos; fitoestabilização – utilização de plantas para estabilizar o solo, facilitando a posterior limpeza do mesmo; fitovolatilização – utilização de plantas que extraem determinados metais do solo e por volatilização libertam-nos para a atmosfera; fitoextração – utilização de plantas que absorvem metais do solo, deslocando-os para as folhas, onde são acumulados (Prasad & Freitas, 2003). Esta última técnica (fitoextração) é promissora para a remediação de solos leves ou moderadamente contaminados com metais (Fellet *et al.*, 2007). Constitui uma tecnologia emergente para a despoluição de solos contaminados por metais que usa plantas para transferir os metais do solo para a parte aérea da planta, a qual pode ser removida da área poluída (figura 1.7). O seu principal objectivo é a redução da concentração de metais em solos dentro de um período razoável e o processo de extração está dependente da capacidade que as plantas escolhidas têm de crescer e acumular metais sob condições específicas de clima e do solo do local em tratamento. As técnicas mais frequentes são: o uso de plantas com natural e excepcional capacidade de acumulação de metais (plantas hiperacumuladoras) e a utilização de plantas que produzem um grande volume de biomassa. A utilização de plantas hiperacumuladoras para a extração de metais de solos surgiu devido à descoberta de diferentes espécies de plantas, na maioria endémicas de solos naturalmente ricos em metais (solos metalíferos), que são capazes de acumular altas concentrações de metais na sua parte aérea (Garbisu & Alkorta, 2001).

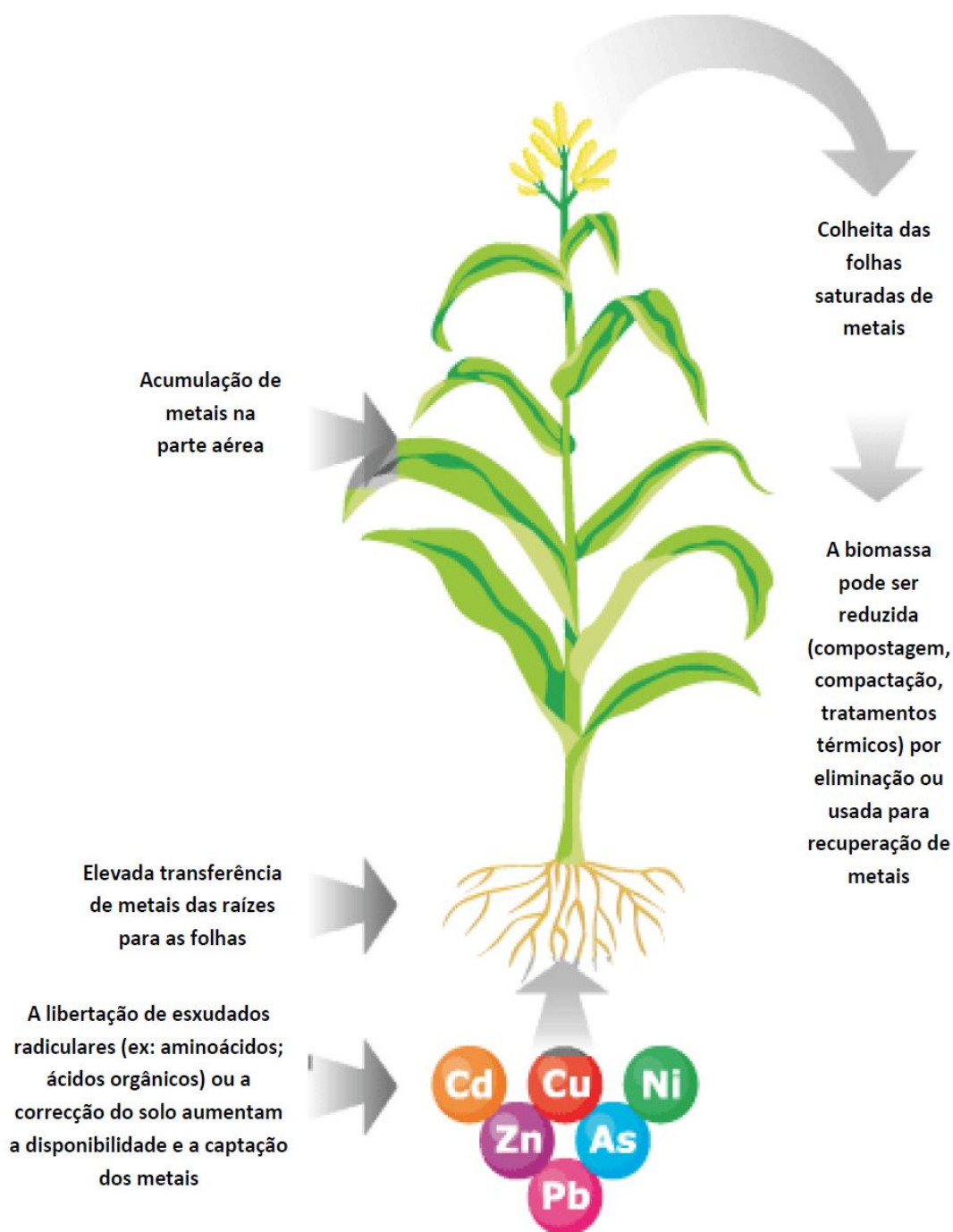


Figura 1.7. Representação esquemática dos processos envolvidos na fitoextração de metais do solo. (Adaptado de Nascimento & Xing, 2006).

O presente trabalho encontra-se enquadrado num grupo de estudos com vista à avaliação dos impactos ambientais e ao melhor conhecimento dos processos que ocorrem em áreas mineiras abandonadas e em actividade. Para tal, foram seleccionadas duas áreas mineiras distintas, a mina de sulfuretos de maciços polimetálicos de São Domingos (Portugal) e a zona mineira do Alto Paraopeba localizado no Quadrilátero Ferrífero (Brasil), sendo uma das principais áreas de exploração em óxidos de ferro e manganês a nível mundial. A caracterização biogeoquímica destas duas áreas envolveu, na mina de São Domingos, a determinação de parâmetros físico-químicos em águas e a caracterização e quantificação dos teores de metais em solos, sedimentos e águas assim como a avaliação dos seus prováveis perigos ambientais através da determinação dos teores totais de metais e estudos de especiação nas componentes sólidas. Na zona mineira do Alto Paraopeba foram efectuados os mesmos estudos realizados na mina de São Domingos, para solos, sedimentos e águas intersticiais extraídas em algumas amostras de sedimentos, tendo o mesmo objectivo ambiental de forma a ser possível a comparação das duas zonas mineiras distintas. Os solos e sedimentos foram submetidos a um esquema de extracção sequencial baseado no método Tessier modificado, que permitiu estudar a distribuição dos elementos metálicos dominantes em ambas as áreas: ferro, manganês, cobre, zinco, chumbo, níquel e crómio, nas diferentes fases extractivas. O trabalho encontra-se estruturado em seis capítulos, organizados em introdução; caracterização das zonas mineiras estudadas; procedimento experimental; apresentação e discussão de resultados; conclusões e bibliografia.

O capítulo 1 corresponde ao capítulo introdutório no qual é abordada a problemática associada às explorações mineiras abandonadas e em actividade, e a importância da caracterização biogeoquímica destas áreas mineiras e suas envolventes com vista à avaliação dos riscos inerentes a esta problemática.

No capítulo 2 caracterizam-se as duas zonas mineiras abandonadas evidenciadas neste estudo, mina de São Domingos e a zona mineira do Alto Paraopeba, no que diz respeito ao clima, localização, história e geologia.

O capítulo 3 contém a descrição detalhada dos procedimentos e métodos usados na amostragem, processamento e análise das águas e dos materiais geológicos estudados.

No capítulo 4 são apresentados, de forma organizada e sistematizada, e discutidos, os resultados experimentais obtidos. Com o objectivo de tornar este capítulo mais simples e esclarecedor, a análise e discussão dos resultados obtidos neste trabalho, foi realizada de modo independente relativamente a cada uma das minas e a cada um dos componentes estudados: água, sedimentos e solos, sendo a análise comparativa entre as duas mina efectuada no capítulo 5.

O capítulo 5 diz respeito às conclusões do trabalho, obtidas após a análise dos resultados e do seu significado no contexto da problemática ambiental associada às explorações mineiras abandonadas.

O capítulo 6 refere-se às referências bibliográficas consultadas para a elaboração e compreensão do presente trabalho.

Sendo, portanto, a área de especialização do presente trabalho Geoquímica Ambiental. A generalidade das análises e trabalhos efectuados foram desenvolvidos no laboratório de Biogeoquímica Ambiental localizado no edifício Pedro da Fonseca da Universidade de Évora.

2. Caracterização das Zonas Mineiras Estudadas



Conteúdo do Capítulo 2

2.1. Caracterização Climática

2.1.1. Mina de São Domingos

2.2.2. Bacia do Paraopeba

2.2. Enquadramento Geográfico e Geológico

2.2.1. Mina de São Domingos

2.2.2. Bacia do Paraopeba

2.3. Enquadramento Histórico

2.3.1. Mina de São Domingos

2. CARACTERIZAÇÃO DAS ZONAS MINEIRAS ESTUDADAS

2.1 Caracterização Climática

2.1.1 Mina de São Domingos

Em termos climáticos, a região da mina de São Domingos, regista nos meses compreendidos entre Dezembro e Janeiro, a ocorrência de temperaturas médias na ordem dos 6° C e temperaturas mínimas pontuais perto dos 0° C. Nos meses de Inverno (Dezembro, Janeiro, Fevereiro e Março) é quando se dá a maior parte da pluviosidade durante o ano, sendo este acontecimento raro nos restantes meses (pluviosidade na ordem dos 500-1000 mm/ano).

As temperaturas mais elevadas registam-se nos meses de Junho a Setembro com médias mensais a alcançarem os 20° C. Quanto aos máximos de temperatura são atingidos durante os meses de Junho, Julho e Agosto, rondando entre 38° C e 41° C. As médias mensais atingem os 30° C sendo as altas temperaturas registadas graças ao ar seco e quente proveniente da zona central da Península Ibérica ou então da transformação de massas de ar provenientes do Atlântico que ao atravessarem o país, vão perdendo humidade e deste modo provocam aquecimento nas zonas do interior. Em suma, o clima tem verões muito secos e quentes e invernos pouco chuvosos e frios, sendo frequente registarem-se a ocorrência de vários episódios climáticos extremos como pluviosidade intensa, dando origem a fenómenos de cheias e períodos de secas que levam a amplitudes térmicas elevadas (em média, cerca de 16°C).

2.1.2 Bacia do Paraopeba

O território Brasileiro é muito extenso e apresenta uma grande diversidade de formas de relevo, altitudes e deslocções de massas de ar, possibilitando uma grande diversidade climática à escala de todo o território. O Brasil encontra-se geograficamente entre a Linha do Equador e o Trópico de Capricórnio, estando localizado, na maior parte do seu território, nas zonas de baixas latitudes – denominadas Zonas Intertropicais – nas quais prevalecem os climas quentes e

húmidos, com temperaturas médias em torno dos 20°C. As amplitudes térmicas são baixas, o que significa que as variações de temperatura em todo o território Brasileiro são muito pequenas.

Em termos climáticos o estado de Minas Gerais, onde se encontra a Bacia Hidrográfica do Alto Paraopeba, possui um clima que varia entre Tropical e Tropical de Altitude. O clima Tropical ocorre nas regiões mais baixas (Zona da Mata, depressão do São Francisco e planalto cristalino – porção noroeste), com uma temperatura a variar entre 22 e 23°C com chuvas predominantes no verão e com invernos secos. O índice pluviométrico chega a 1.300/1.400 mm (sul) e 700/900 mm (norte). O Clima Tropical de Altitude ocorre nas regiões de altitude mais elevadas das serras da Canastra, Espinhaço e Mantiqueira, numa pequena área em torno de Araguari e outra a sul de Carmo do Paranaíba (Antunes, 1986). As temperaturas oscilam entre 17 a 20°C com chuvas anuais a ultrapassarem os 1.300 mm anuais.

2.2 Enquadramento Geográfico e Geológico

2.2.1 Mina de São Domingos

A Mina de São Domingos está localizada na Faixa Piritosa Ibérica, na Zona Sul Portuguesa, com coordenadas de longitude e latitude de 37°40'10.68"N e 7°29'40.82"W respectivamente, situa-se no interior do país, na região do Baixo Alentejo, distrito de Beja, concelho de Mértola, perto da fronteira com Espanha, fazendo parte da margem esquerda da Bacia Hidrográfica do rio Guadiana (Figura 2.1).



Figura 2.1. Localização geográfica da Mina de São Domingos.

A Faixa Piritosa Ibérica (FPI) é uma província metalogenética que se situa na região sudoeste (SW) da Península Ibérica, incluindo-se na Zona Sul Portuguesa (ZSP), correspondendo a uma das unidades geotectónicas principais da Orogenia Varisca (Hercínica). A geometria da FPI forma um largo arco com cerca de 250 km de comprimento e 30 a 60 km de largura, que se estende desde Sevilha até à região de Marateca – Águas de Moura. Em ambos os extremos da Faixa, as rochas paleozóicas estão cobertas por sedimentos, constituindo o soco das bacias terciárias de Guadalquivir (Espanha) e Sado (Portugal). A massa de minério explorada em São Domingos tinha uma disposição subvertical, com uma orientação aproximadamente este-oeste. A mineralogia dominante é a pirite (FeS_2) com pequenas quantidades de calcopirite (CuFeS_2), de galena (PbS), de esfalerite (ZnS), de arsenopirite (FeAsS) e de sais sulfurosos de bismuto ou antimónio (figura 2.2).

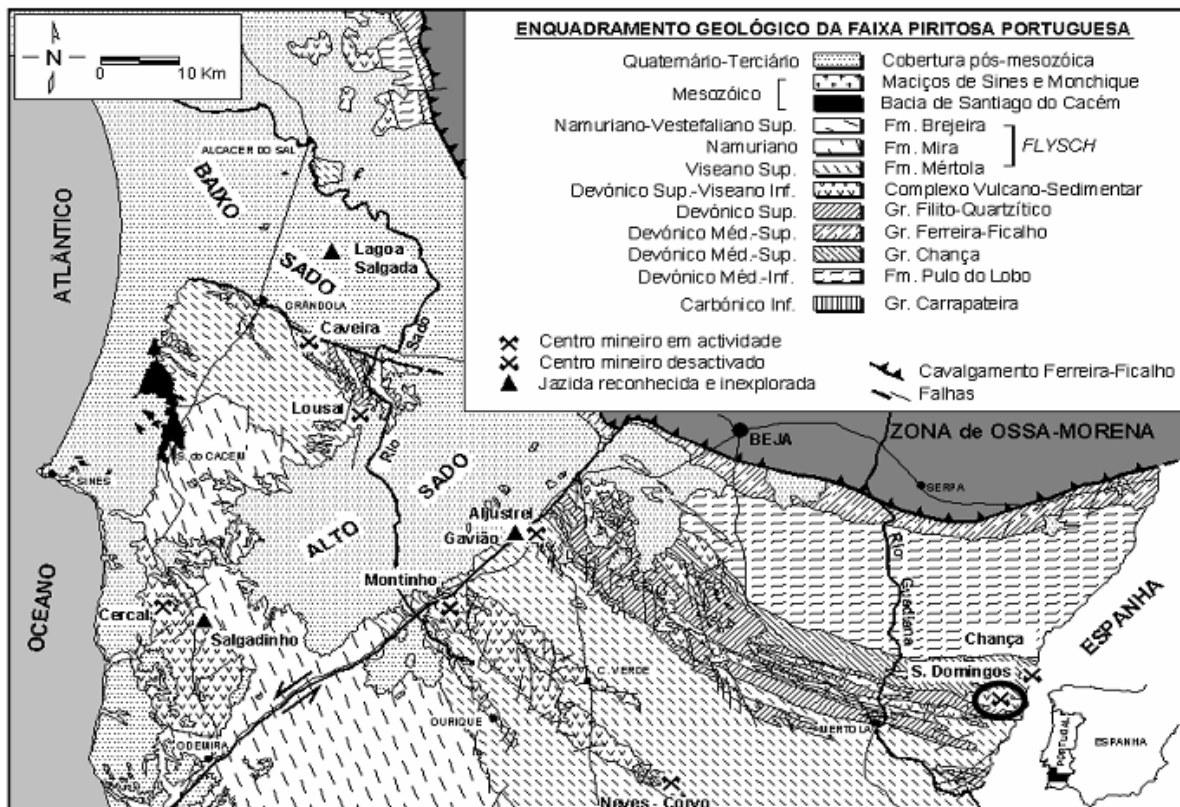


Figura 2.2. Localização da Mina de S. Domingos no sector português da Faixa Piritosa Ibérica (ad. de Matos e Oliveira 2003, geologia ad. Carta Geológica de Portugal 1/500000, SGP 1992).

A Faixa Piritosa Ibérica encontra-se dividida em três unidades principais tendo em conta diferentes fases de formação. As 3 unidades principais são (da base para o topo):

- **Grupo Filito-Quartzítico (PQ)**, de idade Frasniano-Fameniano Superior, constituído por filitos, siltitos, quartzitos e quartzograuvaques, depositados em meio marinho há aproximadamente 360 M.a.;
- **Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS)**, de idade Fameniano Superior-Viséano Superior, constituído predominantemente por vulcanitos félsicos, básicos e intermédios, intercalados numa sucessão de rochas sedimentares formada por xistos negros, siltitos, xistos siliciosos, jaspes e chertes, testemunhando assim a ocorrência de actividade vulcânica no fundo do mar há cerca de 350 M.a.;

- **Grupo do Flysh do Alentejo (ou CULM)**, de idade Viséano Superior-Bashkiriano-Moscoviano, que é constituído por uma sequência de sedimentos turbidíticos de fácies de flysch, grauvaques, siltitos, xistos e conglomerados, com aproximadamente 340 a 330 M.a..

A génese dos jazigos de São Domingos relaciona-se com a circulação de fluídos hidrotermais (fluídos magmáticos e água do mar modificada) entre as rochas vulcânicas e sedimentares que, conseqüentemente, sofreram processos físico-químicos de lixiviação e trocas iónicas. Estes fluídos, nos locais de descarga, formam massas de sulfuretos (em ambiente marinho) ricas em ferro, cobre, chumbo, zinco, prata e ouro. Estes depósitos constituídos por halos de alteração hidrotermal sofreram, posteriormente, uma forte cloritização, silicificação e sericitização. Seguidamente ocorreu uma deformação tectónica das rochas, dando origem a vários tipos de dobras. Este evento geológico ocorreu no final do Paleozóico Superior, associado à formação de uma cadeia de montanhas.

2.2.2 Bacia do Paraopeba

A região centro-sul do estado de Minas Gerais (Brasil), também denominada por Quadrilátero Ferrífero, abrange uma área de cerca de 7000 km², representando uma região importante do Arcaico brasileiro devido às suas formações ferríferas e minérios de ferro (Figura 2.3).

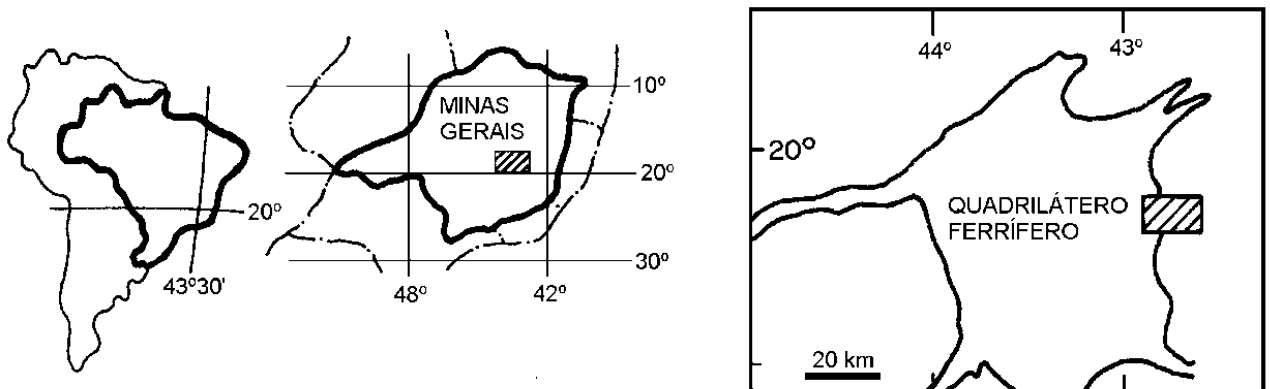


Figura 2.3. Localização do Quadrilátero Ferrífero.

Em função da sua história e dos recursos que ainda possui, o Quadrilátero Ferrífero pode ser considerado como a mais importante província mineral do Brasil (Nalini Jr, H.A.,2009) tornando no Estado de Minas Gerais, do ponto de vista económico, uma das suas principais actividades industriais Brasil Nalini Jr, H.A., (2009).

Do ponto de vista geomorfológico, o Quadrilátero Ferrífero insere-se numa zona montanhosa na zona centro-sul de Minas Gerais. Esta área possui uma grande diversidade de relevo e bacias hidrográficas, nomeadamente o rio Paraopeba e o rio Maranhão. Do ponto de vista geológico, ao Quadrilátero Ferrífero correspondem unidades litostratigráficas de idades Arcaicas e Paleoproterozóicas, que se localizam no extremo sul do cratão de S. Francisco, nomeadamente, Brasil Nalini Jr, H.A., (2009) (Figura 2.4):

- Os complexos de Belo Horizonte, Bação e Caeté, que formam o soco regional, sendo constituídos por gnaisses e granitóides de idade Arcaica. É o complexo de Bação que representa maioritariamente este soco, possuindo uma estrutura em forma de doma. Localmente, identificam-se ainda rochas máficas, ultramáficas, xistos e pegmatitos;
- O Supergrupo Rio das Velhas é constituído por rochas vulcânicas, ultramáficas, máficas e félsicas intercaladas com rochas sedimentares (nomeadamente rochas ferríferas, carbonatadas e siliciclásticas) de idade Arcaica;
- O Supergrupo Minas é composto por quartzitos, metaconglomerados, metapelitos, itabiritos (rocha metamórfica que constitui o minério ferrífero da região) e mármore de idade Paleoproterozóica.
- O Grupo Itacolomi, constituído essencialmente por meta-arenitos e metaconglomerados, de idade Paleoproterozóica.

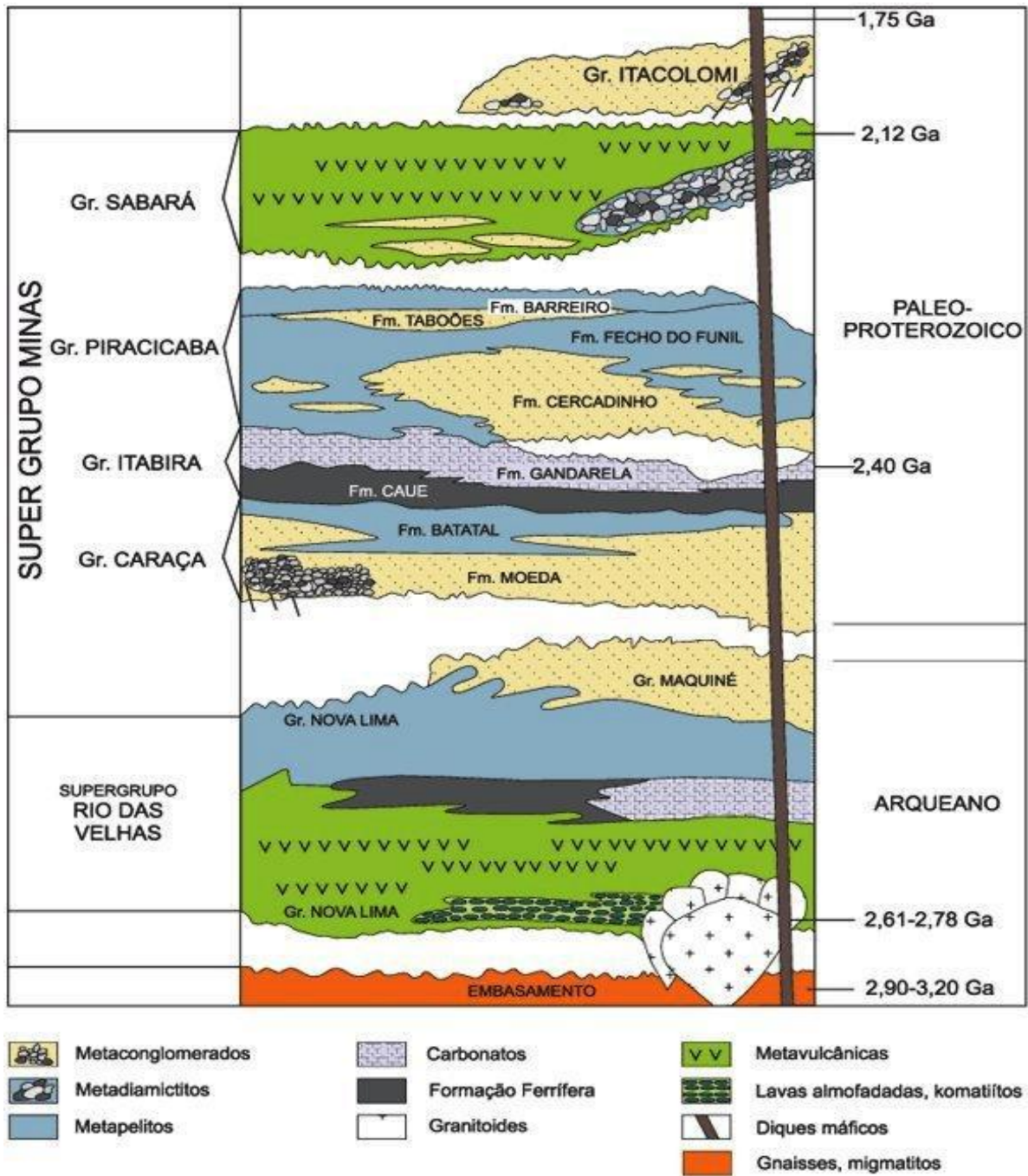


Figura 2.4. Coluna estratigráfica do Quadrilátero Ferrífero. Alkmim & Marshak (1998).

O estado de Minas Gerais constitui 7% do território Brasileiro, possuindo uma área pouco maior que a de França, sendo muito diversificado em termos climáticos e de vegetação. Nesta, destaca-se o “cerrado” – espécie de savana predominante em regiões como a central, oeste e nordeste do Brasil, para além de matas e florestas de portes variados dependendo de altitudes e climas, mas que cuja maior ocorrência se dá em regiões montanhosas como as do sul, leste e central, ocupando mais de 56% da área do Estado (Silva, 2000).

Na zona montanhosa onde se insere a região do Quadrilátero Ferrífero, destaca-se uma faixa central (sentido S-N) com quase 2.000 km de extensão e de largura máxima compreendida entre os 150 e os 200 km onde se formou a Cordilheira do Espinhaço (Eschwege, 1833), tendo o seu início a sul de Ouro Preto. Esta imponente cadeia montanhosa é formada por diferentes tipos de rochas metassedimentares (rochas sedimentares que sofreram algum tipo de metamorfismo) tais como quartzitos, xistos, formações ferríferas, mármore, etc, além de intrusões básicas e ultrabásicas cujas idades se localizam entre o arqueano e o algonquiano. A Cordilheira do Espinhaço possui diversos terraços acima da cota 1.000 m e picos como o Itacolomi (1.797 m), Piedade (1.845 m), Itabira (1.550 m), entre outros. Pela sua localização geográfica, a Cordilheira do Espinhaço separa ainda as principais bacias hidrográficas do Estado de Minas Gerais, destacando-se a oeste a bacia do Rio São Francisco (sentido S-NE), com os seus afluentes como o Cipó, o Rio das Velhas, Pará, o Rio Paraopeba, o Abaeté e o Paracatú, com os seus extensos aluviões auríferos e diamantíferos.

A Bacia Hidrográfica do rio Paraopeba localiza-se a sudeste do Estado de Minas Gerais (Brasil), abrangendo uma área de 13.643 km². O rio Paraopeba tem como principais afluentes os rios Águas Claras, Macaúbas, Betim, Camapuã e Manso, constituindo também um dos mais importantes tributários do rio São Francisco, percorrendo aproximadamente, até a sua foz localizada na barragem de Três Marias, 510 km. A bacia deste rio possui uma área correspondente a 2,5% da área total do Estado de Minas Gerais, sendo lar de perto de 1,4 milhões de pessoas, distribuídas por 48 municípios com paisagens, culturas, economias e realidades sócio-económicas e ambientais distintas. Esta bacia hidrográfica é responsável pelo abastecimento de água a cerca de 53% da população da Região Metropolitana de Belo Horizonte (figura 2.5).



Figura 2.5. Localização Geográfica da Bacia do Paraopeba.

Ao longo da Bacia Hidrográfica do rio Paraopeba ocorrem várias actividades, sendo a principal a exploração mineira, através da extração de areia, minerais de ferro, manganês, ardósia e argila, principalmente. A extração de areia desenvolve-se principalmente nos municípios de Cachoeira de Prata e Esmeraldas, no baixo curso do rio Paraopeba. A areia extraída é utilizada para o abastecimento do mercado da construção civil da Região Metropolitana de Belo Horizonte (IGAM, 2005).

A exploração do minério de ferro e manganês encontra-se concentrada na região do Quadrilátero Ferrífero, sub-bacias do rio Maranhão, e dos “ribeirões” Sarzedo, Contendas e Barras, localizados no alto e médio curso do rio Paraopeba. As principais indústrias mineiras e siderúrgicas de grande porte encontra-se instaladas nos municípios pertencentes ao Alto Paraopeba, das quais se destacam a Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) em Congonhas, a Companhia Vale, nos municípios de Congonhas e Belo Vale, e Gerdau/Açominas, em Ouro Branco e Congonhas. A ardósia é explorada principalmente no baixo curso da bacia,

nomeadamente nos municípios de Papagaios (maior produtor), Pompéu, Paraopeba, Curvelo, Caetanópolis e Sete Lagoas. A lavra de ardósia origina, por norma, grandes quantidades de rejeitos, que são, na maioria das vezes, depositados nas margens dos corpos de água. (IGAM, 2005). Quanto aos depósitos de argila, estes encontram-se principalmente nos municípios de Esmeraldas, Inhaúma, Felixlândia e Fortuna de Minas. A argila aqui explorada, em função das suas propriedades físico-químicas, tem elevada aplicação na indústria em geral, como a produção de veículos, na indústria química, na construção civil, etc. (CETEC/IGA, 1996)

As actividades industriais encontram-se principalmente localizadas nas sub-bacias do rio Maranhão, do ribeirão Sarzedo, do rio Betim, do ribeirão São João, em Sete Lagoas, Cochoeira de Prata e no município de Paraopeba, destacando-se os ramos industriais metalúrgicos, têxtil, alimentar e químico. As actividades agropecuárias encontram-se disseminadas ao longo da bacia, destacando-se como principais produtos o arroz, o feijão, o milho, a cana, o café e a olericultura (batata principalmente), sendo esta produção principalmente destinada ao consumo interno local e/ou regional. A pecuária encontra-se principalmente no norte da bacia, destacando-se os municípios de Curvelo e Pompéu. Já a avicultura ocupa uma posição importante a nível estadual, principalmente pelo desempenho dos municípios de Pará de Minas e Brumadinho.

2.3 Enquadramento Histórico

2.3.1. Mina de São Domingos

A actividade mineira na região de São Domingos terá começado no período calcolítico e continuado com maior intensidade a partir do século 8 a.C., particularmente durante o domínio Romano através da exploração do chamado “chapéu de ferro” que formava uma camada envolvente às pirites onde também eram retirados cobre, ouro e prata. As minas estiveram abandonadas desde então, e até meados dos século XIX. Em 1854, dois anos após o decreto do Governo da Regeneração que pôs fim ao monopólio régio sobre a exploração mineira, Ernest Deligny, director das minas de Tharsis e Calañas (Huelva), enviou Nicolau Biava para fazer prospecção nas regiões de Grândola e Mértola. No mesmo ano, Biava requeria o direito de descobridor legal das minas de São Domingos, entre outras, e começava a preparar a exploração

do local, onde existia uma importante jazida de pirite. Em 1857, Deligny, Louis Descazes e Eugène Duclerc recebem a concessão provisória da mina, e criam a empresa La Sabina. A empresa começou de imediato a extração de minério, mas logo em 1858 arrendou o local a James Mason e Francis Barry, fundadores da Mason & Barry, que dinamizou verdadeiramente a exploração, que laborou até meados dos anos 60 do séc. XX até se esgotar o minério, levando ao conseqüente encerramento da mina.

A mina era composta por 27 poços verticais, e por uma rede de galerias e túneis rasgados na rocha em diversos níveis, entre as quais ainda se conserva a galeria romana. A exploração fixou inúmeros trabalhadores, fazendo o número de habitantes da região subir de poucas dezenas, à data da descoberta da jazida, até quase dez mil moradores nas novas aldeias erguidas no perímetro industrial. Estas aldeias, ou bairros operários, caracterizavam-se por casas térreas em banda, com fachadas caiadas, definidas por uma porta e uma janela, entre caminhos (largos) de terra batida, os técnicos residiam em moradias com relvados à inglesa. Às habitações juntavam-se as casas das máquinas, oficinas e armazéns, uma central elétrica (a primeira do Alentejo), instalações militares e de polícia, infraestruturas de lazer (biblioteca, teatro, campos desportivos), um hospital e respetiva farmácia, mercado, igreja e cemitério, uma estação de correio e telégrafos, duas represas e, por fim, a linha de caminhos-de-ferro privativa, com 18 km., que ligava a mina ao Pomarão, o porto do Guadiana onde se carregava o minério destinado à exportação. Durante a vida ativa da mina, foram retirados 25 milhões de toneladas de cobre. Porém, ainda em finais do século XIX o negócio entrou em crise, acompanhando a caída do valor do cobre nos mercados europeus, e levando ao início da exploração a céu aberto em São Domingos. Para tal, foram removidos três milhões de metros cúbicos de terras, ao longo de 20 anos. A operação voltou a garantir capacidade competitiva à mina, que era então a maior da Europa, com extrações anuais que chegaram a alcançar mais de 430.000 toneladas de pirite. A partir de 1920, depois da I Grande Guerra, a exploração entra em crise, e tenta-se compensar o declínio com a produção de enxofre em altos-fornos, instalados em 1934. O enxofre, produzido a partir da pirite, destinava-se então essencialmente à CUF, no Barreiro. A exploração de pirite terminou em 1965, e a Mason & Barry declarou falência em 1968. A mina, encerrada em 1966, foi barbaramente saqueada por sucateiros logo após o encerramento, e ainda o é no presente, encontrando-se em notório estado de abandono. O fim da mina provocou a decadência da sua aldeia mineira.

Com o início da exploração recente da mina de São Domingos houve a necessidade de se criar uma linha de ferro inaugurada em Junho de 1862, de via reduzida, com cerca de 18 km entre a mina e o Pomarão, sendo este avanço tecnológico contemporâneo à inauguração do troço ferroviário entre Lisboa e o Carregado em 1856. Esta via tinha como principal objectivo o transporte do minério da mina, sendo que ao longo do tempo de funcionamento foi sendo melhorada para que o transporte se efetuasse de forma viável e segura. O transporte do minério através desta via era de tal forma rentável que a empresa concessionária assegurava o desassoreamento do rio Guadiana até à foz, durante todo o período em que se efetuou a exportação do minério através do porto do Pomarão, até cerca de 1962. Por estas linhas de caminho-de-ferro passaram 37 locomotivas, duas das quais construídas em São Domingos: a primeira locomotiva, em 1920, batizada com o nome “Mina” e a segunda em, 1922, batizada com o nome de “Mosquito”.

O porto fluvial do Pomarão acompanhou o início da exploração mineira em São Domingos, estando situado junto à foz da ribeira de Chança. Esta estrutura facilitou o escoamento da pirite de São Domingos para o norte da Europa e principalmente para a, já muito industrializada na época, Inglaterra provocando a destabilização das minas de cobre da Bélgica, Escócia e Irlanda.

3. Procedimento Experimental



Conteúdo do Capítulo 3

3.1. Metodologia da Amostragem

3.1.1. Mina de São Domingos

3.1.1.1. Águas

3.1.1.2. Solos

3.1.1.3. Sedimentos

3.1.2. Bacia do Paraopeba

3.1.2.1. Solos

3.1.2.2. Sedimentos

3.2. Metodologia do Processamento de Amostras

3.2.1. Preparação das Amostras de Solos e Sedimentos para Análise

3.2.2. Métodos de Extração Sequencial de Metais

3.2.3. Determinação de Metais – Extração por *água régia*

3.2.4. Tipos de Associação de Metais

3.2.5. Extração Sequencial dos Solos e Sedimentos

3.3. Metodologia da Análise

3.3.1. Determinação do pH das Amostras de Solos, Sedimentos e Águas

3.3.2. Determinação da Textura das Amostras de Solos e Sedimentos

3.3.3. Análise Mineralógica por Difração de Raios-X (DRX) da Fração Argilosa dos Solos e Sedimentos

3.3.4. Análise por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama

3.3.5. Determinação de As, Cu, Pb, Ni, Cr, Zn, Fe e Mn Por Espectrometria de Absorção Atômica

3.3.6. Análise Elementar de CNS

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Metodologia da Amostragem

A localização da amostragem realizada para a elaboração do presente trabalho foi realizada com recurso a um equipamento GPS (global positioning system), tendo como objectivo a localização precisa e a disposição espacial de todos os locais de amostragem. A recolha das amostras teve em conta a representatividade das mesmas assegurando-se os objectivos da caracterização e a realização de todas as análises pretendidas, sendo efectivamente recolhida uma quantidade de amostra que assegurasse os aspectos referidos. Na mina de São Domingos (Portugal) foram recolhidas amostras de água (6 amostras), sedimentos (8 amostras) e solos (3 amostras), perfazendo um total de 17 amostras. Na Bacia do Paraopeba (Brasil) foram recolhidas igualmente amostras de solos (10 amostras) e sedimentos (10 amostras), perfazendo um total de 20 amostras.

3.1.1. Mina de São Domingos

Foram recolhidas na área da mina amostras de água, solos e sedimentos. Como a zona amostrada é relativamente extensa, segue-se uma pequena descrição de cada uma das sub zonas amostradas.

- Corta da Mina, esta zona constitui uma enorme cratera, inundada com águas ácidas, resultante da exploração a céu aberto da mina, da qual foram retiradas milhões de toneladas de minério.
- Moitinha, zona correspondente à estação de britagem, onde se localizavam as trituradoras que faccionavam o minério extraído.
- Achada do Gamos, zona correspondente as instalações metalúrgicas da fábrica de enxofre e ácido sulfúrico, onde ainda se podem observar as ruínas das infra-estruturas dos altos fornos de tratamento metalúrgico.
- Telheiro, zona correspondente à confluência de linhas de água.

A principal fonte de contaminação desta antiga zona mineira são as escórias, sendo a área de maior impacto causada por estas, a localizada entre a Corta e o Telheiro. As localizações dos pontos de amostragem encontram-se representadas na figura 3.1.



Figura 3.1. Localização dos pontos de amostragem de solos, sedimentos e águas recolhidas na mina de São Domingos.

3.1.1.1. Águas

Foram recolhidas no total 6 amostras de água de diferentes pontos ao longo do curso de água, sendo registado, em cada ponto, no equipamento GPS, a posição correspondente a cada uma das amostras recolhidas, indicadas no mapa (figura 3.1). Em cada recolha de água efectuada, procedeu-se à sua acidificação com HNO_3 (uma gota aproximadamente) de forma a atingir pH entre 2 e 2,5 e refrigerou-se as amostras para posterior análise.

3.1.1.2. Solos

Foram recolhidas no total 3 amostras de solo ao longo do percurso (com ajuda de uma pá e guardadas as amostras em sacos de plástico). Em laboratório, no mesmo dia da recolha, procedeu-se à medição da temperatura e pH através de um potenciómetro (pH Meter Kit Consort C863). Extraíu-se ainda destes solos a sua água intersticial e procedeu-se igualmente à leitura do seu pH, em fase pura, e novamente após adição de aproximadamente 2 gotas de ácido nítrico (HNO_3). Uma parte de cada amostra foi posteriormente seca em banho de areia durante aproximadamente 24 horas, até apresentarem um aspecto seco e solto, e peso constante.

3.1.1.3. Sedimentos

Foram recolhidas no total 8 amostras de sedimentos ao longo do percurso (com ajuda de uma pá e guardados em sacos de plástico). Em laboratório, no mesmo dia da recolha foi também medida a sua temperatura e pH de igual forma ao efectuado nos solos, sendo extraída também a água intersticial e lida de acordo com a mesma metodologia da água extraída nas amostras de solos. Uma parte de cada amostra foi igualmente seca em banho de areia durante aproximadamente 24 horas, até apresentar peso constante.

3.1.2. Bacia do Paraopeba

Foram recolhidas nesta região amostras de solos e sedimentos. Os solos recolhidos são essencialmente Latossolos, Neossolos flúvicos, solos Litólicos e Argissolos. Quanto aos sedimentos, estes consistem principalmente em sedimentos de escorrência de zonas situadas na proximidade de minas em actividade e no interior das zonas mineiras. (figura 3.2)

3.1.2.1. Solos

Foram recolhidas no total 10 amostras de solo ao longo do percurso (com ajuda de uma pá e guardados em frascos de plástico de tampa dupla). Em laboratório, no mesmo dia da recolha, procedeu-se à medição da temperatura e pH através de um potenciómetro (pH Meter Kit Consort C863). Extraiu-se ainda em algumas amostras de solo que apresentavam maior teor de humidade, a sua água intersticial. Uma parte de cada amostra foi posteriormente seca em banho de areia durante aproximadamente 24 horas, até apresentarem um aspecto seco e solto, e peso constante.

3.1.2.2. Sedimentos

Foram recolhidas no total 10 amostras de sedimentos ao longo do percurso (com ajuda de uma pá e guardados em frascos de plástico de dupla tampa de forma a evitar a sua oxidação). Em laboratório, no mesmo dia da recolha foi também medida a sua temperatura e pH como efectuado nos solos, sendo extraída também a água intersticial das amostras mais húmidas. Uma parte de cada amostra foi igualmente seca em banho de areia durante aproximadamente 24 horas, até apresentarem peso constante.

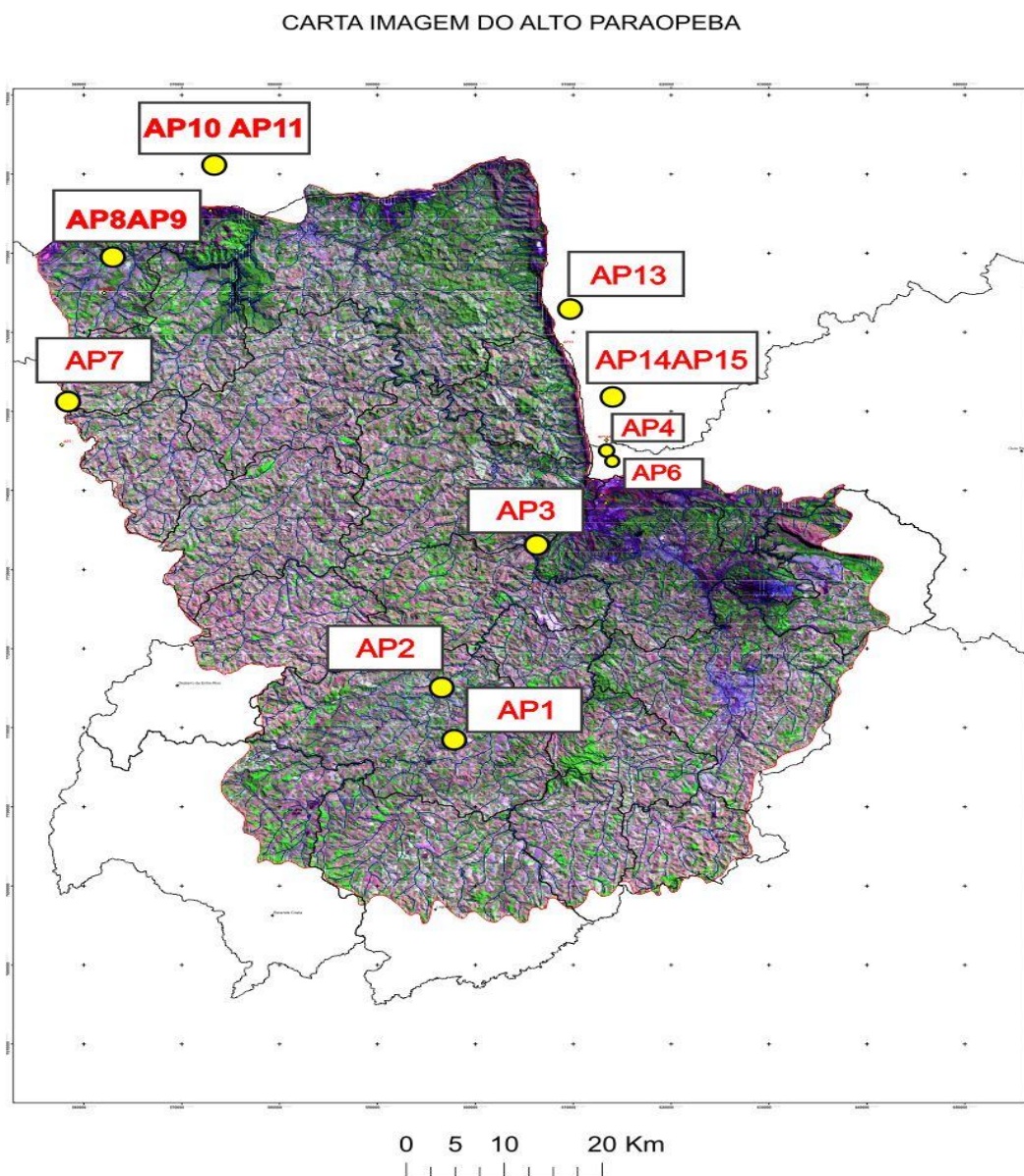


Figura 3.2. Localização das amostragens efectuadas (solos e sedimentos), ao longo da Bacia do Paraopeba.

3.2. Metodologia de Processamento de Amostras

Anteriormente a qualquer ensaio realizado nas amostras, foi retirada a água intersticial das amostras que apresentavam algum teor de humidade, através de amostradores específicos (“Rhizom samplers”) (figura 3.3) e refrigeraram-se as mesmas para posterior análise. Seguidamente todos os solos e sedimentos foram secos em estufa (Beschickung –Loading Modell 100-800 Memmert) à temperatura de $\pm 50^{\circ}\text{C}$ durante cerca de aproximadamente 24 horas (tempo que variou de amostra para amostra de acordo com o teor em água), sendo no final arrefecidas em exsiccador até atingirem a temperatura ambiente.



Figura 3.3. Amostradores de água intersticial.

3.2.1. Preparação das amostras de solos e sedimentos para análise

Após a secagem, as amostras de solos foram destorroadas com o auxílio de um almofariz de ágata e crivadas com um peneiro de malha 2 mm, reservando-se as amostras em recipientes de plástico para posteriores análises. Todas as amostras de sedimentos foram moídas, em almofariz de ágata (devido à pequena quantidade de amostra) e reservadas em recipiente de plástico para posteriores análises. Ao contrário das amostras de solos, sendo que estas não foram crivadas.

3.2.2. Métodos de extracção sequencial de metais

O conteúdo “total” dos metais é determinado após solubilização dos mesmos através da aplicação de um determinado método de digestão às amostras de solo ou sedimento em análise. A maioria destes métodos não dissolve completamente os silicatos, no entanto são suficientemente vigorosos para solubilizar os restantes metais que se encontrem associados aos outros componentes do solo ou sedimento (Alloway, 1995). Sendo que os métodos de digestão não permitem uma destruição completa de todas as fases estruturais dos solos e sedimentos, torna-se impossível o acesso ao conteúdo total dos metais presentes, mas sim apenas ao seu conteúdo “pseudo-total” (Hödrejäv e Vaarmann, 1999).

São diversos os métodos de digestão usados para determinação do conteúdo pseudo-total dos metais presentes em variadas amostras de solo e sedimento, incluindo diferentes combinações de ácidos concentrados como ácido nítrico (HNO₃), ácido clorídrico (HCl), ácido fluorídrico (HF), ácido sulfúrico (H₂SO₄) e ácido perclórico (HClO₄) (Tam e Yao, 1999; Hseu *et al.*, 2002). O HF, apesar de ser um ácido mais fraco que os restantes mencionados, pode também ser aplicado nos métodos de digestão para auxiliar no ataque à fase mais resistente dos silicatos (Hödrejäv e Vaarmann, 1999).

3.2.3. Determinação de metais - extracção por *áqua régia*

O método de extracção por *áqua régia* é largamente utilizado e considerado o mais eficaz para determinação do conteúdo pseudo-total de metais nos solos e sedimentos (Gaudino *et al.*, 2007). Normalmente é aplicado com o objectivo de se estudar o nível de poluição inerente a estes metais, permitindo estimar os limites máximos das quantidades biodisponíveis para as plantas (Cheng e Ma, 2001; Gaudino *et al.*, 2007) ou que possam provocar contaminação por infiltração em águas, superficiais ou subterrâneas. Este método consiste num tratamento da amostra de solo ou sedimento com uma mistura de 3:1 dos ácidos clorídrico (HCl) e nítrico (HNO₃). O ácido nítrico, que destrói a matéria orgânica e oxida sulfuretos, ao reagir com o ácido clorídrico resulta na *áqua régia* (Cheng e Ma, 2001; Gaudino *et al.*, 2007):



O método de digestão com *água régia* é considerado um dos mais adequados para dissolução da maior parte dos sulfatos, sulfuretos, óxidos e carbonatos, mas apenas proporciona uma extracção “parcial” dos metais associados a alguns constituintes dos solos e sedimentos (Gaudino *et al.*, 2007). A fracção dos metais que não é extraída após aplicação deste método de digestão está maioritariamente associada a silicatos (Cheng e Ma, 2001; Gaudino *et al.*, 2007). No entanto, a fracção que apresenta maior resistência face ao procedimento de extracção, engloba a porção destes elementos que não se encontra numa forma biodisponível sendo considerada de pouca importância para se estimar a sua mobilidade e comportamento nos solos e sedimentos. Segundo Cheng e Ma (2001) e Gaudino *et al.* (2007), o método de digestão com *água régia* permite uma recuperação praticamente completa para metais como o Cu, Cd, Pb e Zn, em relação aos seus conteúdos totais presentes no solo e sedimentos. No caso dos metais Cr, Ni e Ba este método de digestão apenas providencia uma recuperação parcial, podendo ser eficientemente extraídos se o método de digestão for complementado com HF (Gaudino *et al.*, 2007). Para elementos como o Al e o K as percentagens de recuperação obtidas são limitadas, sendo que as quantidades totais extraídas diferem largamente dos valores certificados. Este comportamento deve-se ao facto destes elementos fazerem parte da estrutura da maioria dos minerais silicatados, e por isso não são eficientemente extraídos (Cheng e Ma, 2001). Contudo, neste trabalho, apenas os elementos metálicos são importantes, atendendo aos objectivos propostos. A metodologia adoptada para a determinação dos metais nas amostras (solos e sedimentos) através deste método foi a seguinte:

- Pesou-se um grama de amostra (solos e sedimentos) e colocou-se num copo de teflon, adicionando-se em seguida 3 ml de HCL concentrado e 1 ml de HNO₃ concentrado. Seguidamente a amostra foi colocada em banho de areia até à secura e posteriormente foram adicionados 10 ml de solução de HNO₃ 4M deixando-se dissolver as amostras na solução. As soluções foram transferidas para balões de 25 ml aferidos com água ultra-pura Milli-Q, sendo em seguida centrifugadas a 4000 rpm (rotações por minuto) durante 5 minutos, sendo por fim filtradas e refrigeradas para posterior análise por espectrometria de absorção atómica de chama.

3.2.4. Tipos de Associação de Metais

3.2.4.1. Fracção Facilmente Trocável

Desta fracção fazem parte as espécies metálicas fracamente adsorvidas, principalmente as que se mantêm retidas à superfície das partículas do solo através de interacções electrostáticas e que podem ser libertadas por processos de troca iónica (Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002). A troca iónica implica um processo à superfície que envolve espécies carregadas em complexos de esfera externa ou na camada difusa de iões. Os complexos de esfera externa envolvem mecanismos de interacções electrostáticas muito fracas entre os metais e os grupos carregados à superfície das partículas. Este tipo de complexos apresentam, por isso, menor estabilidade do que os complexos de esfera interna. Os complexos de esfera interna, por sua vez, envolvem ligações maioritariamente covalentes, por exemplo, com os grupos hidroxilo presentes à superfície das partículas a actuarem como dadores de electrões, aumentando a densidade electrónica dos iões metálicos aos quais se ligam (Stumm, 1992), figura 3.4.

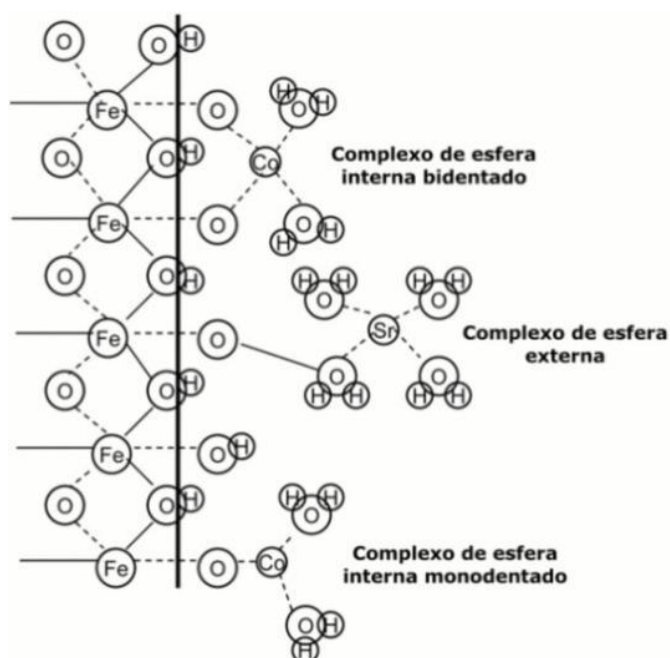


Figura 3.4. Representação esquemática de complexos de esfera interna e esfera externa.

Os reagentes usados para extracção da fracção correspondente aos metais facilmente trocáveis presentes no sistema do solo são, normalmente, electrólitos em soluções aquosas, como sais de ácidos e bases fortes ou sais de ácidos e bases fracos a pH 7. O reagente mais utilizado para extracção desta fracção é o MgCl_2 que combina a forte capacidade de troca iónica do Mg^{2+} com o fraco poder complexante do Cl^- . A função do Mg^{2+} é substituir os catiões nos locais de adsorção com cargas negativas, à superfície das partículas do solo e dos sedimentos (Gleyzes *et al.*, 2002). Este reagente não dissolve a matéria orgânica, silicatos ou sulfuretos metálicos, não permitindo por isso a libertação dos metais a eles associados (Tessier *et al.*, 1979; Gleyzes *et al.*, 2002). A extracção com sais de acetato, particularmente o acetato de amónio, é também usada para tornar acessíveis os metais presentes nesta fracção. Os catiões bivalentes geralmente são mais eficazes que os monovalentes na remoção de iões facilmente trocáveis. No entanto, o ião amónio (NH_4^+) permite trocas, não só com os catiões metálicos que se encontram à superfície das partículas, podendo também extrair metais que se encontram nos espaços interlamelares de alguns minerais de argila (Gleyzes *et al.*, 2002). Este processo apenas é possível, uma vez que, os minerais de argila apresentam maior capacidade de troca iónica para catiões não hidratados como o NH_4^+ , formando com estes complexos de esfera interna. Por sua vez, o ião acetato forma complexos com os metais mais estáveis que o ião cloreto e favorece a extracção dos metais, pois a readsorção ou precipitação destes elementos na solução do solo é menos provável (Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002). As quantidades de metais extraíveis nesta fracção estão directamente relacionadas com os conteúdos de metais que se encontram mais disponíveis no sistema do solo e que, conseqüentemente, podem ser lixiviados para as águas subterrâneas ou tornar-se acessíveis às plantas (Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002).

3.2.4.2. Fracção Associada a Carbonatos

Os metais podem estar associados aos minerais carbonatados por co-precipitação ou podem estar especificamente adsorvidos à sua superfície. Os minerais carbonatados presentes em sistemas naturais precipitam na presença de vários outros solutos, permitindo que quantidades vestigiais de alguns componentes presentes na solução, como alguns iões metálicos, possam ficar incorporadas nos minerais carbonatados sólidos por co-precipitação. Na adsorção específica dos metais à superfície dos carbonatos, a transferência dos catiões metálicos dá-se da solução para a superfície dos carbonatos (Stumm, 1992).

A fracção de metais associados a carbonatos é muito sensível às alterações do pH, pois os carbonatos dissolvem-se a um valor de pH próximo ou inferior a 5. Geralmente são usadas soluções tampão de ácido acético/acetato de sódio para extrair esta fracção dos metais presentes nos solos e sedimentos. No entanto, o efeito deste reagente (a $\text{pH} \approx 5$) não é específico apenas para a dissolução de carbonatos, podendo também solubilizar metais especificamente adsorvidos à superfície de argilas, matéria orgânica e oxihidróxidos de Fe e Mn (Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002). Soluções de ácido acético e EDTA podem também ser utilizadas para dissolver carbonatos, no entanto são menos específicas que a solução de ácido acético/acetato de sódio. O EDTA é usado com menor frequência, pois devido à sua capacidade complexante também dissolve metais associados a outros componentes dos solos e sedimentos, nomeadamente à matéria orgânica. Por esse motivo, a utilização deste reagente, para solubilização de carbonatos, é precedida por um passo que permita a oxidação da matéria orgânica dos solos e sedimentos (Gleyzes *et al.*, 2002). É de grande relevância referir que a eficiência da dissolução dos carbonatos depende de vários parâmetros relacionados com a amostra: tamanho das partículas, conteúdo e natureza dos carbonatos aí presentes e também quantidade da própria amostra (Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002).

3.2.4.3. Fracção Associada a Oxihidróxidos de Fe, Mn e Al

Os cátions metálicos podem estar associados aos oxihidróxidos de Fe, Mn e Al por adsorção específica à superfície das suas partículas ou podem estar incluídos no interior da sua estrutura devido a co-precipitação durante a sua formação, ou por difusão para o interior dos minerais. (Alloway, 1995, Roberts *et al.*, 2005). A adsorção específica à superfície dos oxihidróxidos envolve a formação de complexos de esfera interna com os grupos OH^- da superfície. A formação deste tipo de complexos à superfície, entre os grupos OH^- e os cátions metálicos, é fortemente dependente do pH, sendo favorecida a valores de pH mais baixos (figura 3.5) (Stumm, 1992). No entanto, também pode ocorrer adsorção não específica devida a atracção electrostática quando os oxihidróxidos estão carregados negativamente, nesse caso os cátions fazem parte da fracção facilmente trocável.

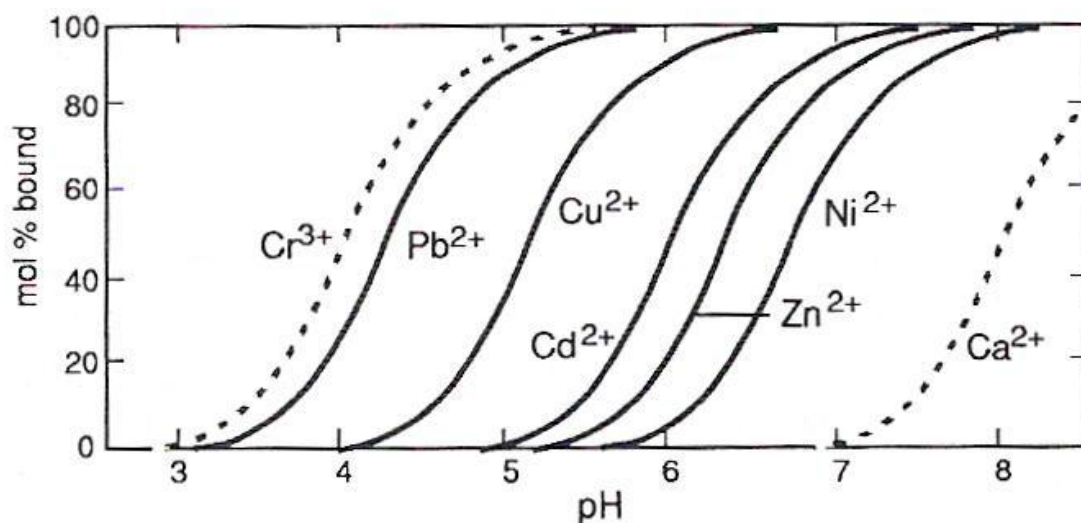


Figura 3.5. Extensão da formação de complexos à superfície de oxihidróxidos de ferro com diferentes íons metálicos, em função do pH.

Esta fracção é mais frequentemente denominada de fracção redutível, uma vez que a solubilização dos metais aí presentes apenas é conseguida por redução dos oxihidróxidos de Fe e Mn aos quais se encontram associados. A eficiência do reagente utilizado na extracção desta fracção pode ser determinada pelo seu potencial de redução e, conseqüentemente, pela sua capacidade de atacar as diferentes estruturas cristalinas dos oxihidróxidos de Fe e Mn, às quais os metais se encontram associados: óxidos de Mn (fracção facilmente redutível), óxidos de Fe amorfos (fracção moderadamente redutível) e os óxidos de Fe cristalinos (fracção pouco redutível) (Filgueiras *et al.*, 2002). Os reagentes usados com mais frequência em procedimentos de extracção sequencial para extracção desta fracção de metais nos solos e sedimentos contêm, não só um agente com maior ou menor poder redutor, para redução dos oxihidróxidos de ferro e manganês mas, também, um ligando capaz de manter os íons metálicos livres numa forma solúvel (Gleyzes *et al.*, 2002). Soluções de cloreto de hidroxilamónio, ácido oxálico e ditionito de sódio são as mais comumente usadas. O hidroxilamónio é um agente redutor capaz de reduzir os óxidos de Fe amorfos ou pouco cristalinos, enquanto que o cloreto tem propriedades complexantes para alguns metais. A sua aptidão para dissolver os diferentes óxidos metálicos depende do seu valor de pH, concentração, tempo de extracção e temperatura da reacção

(Gleyzes *et al.*, 2002). Chao (1972) demonstrou que a concentração da solução de cloreto de hidroxilamónio utilizada na extracção, o seu valor de pH e o tempo de equilíbrio da mistura de reacção têm influência na dissolução dos óxidos de Fe e Mn, uma vez que estes óxidos diferem na solubilidade, carga, condições de oxidação - redução e quantidade e tipo de metais a eles associados. Este autor concluiu que o aumento da concentração de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ e a diminuição do seu valor de pH favorecem o ataque aos oxihidróxidos de Fe. O ácido oxálico é utilizado frequentemente para dissolução dos óxidos de Fe amorfos, permitindo a extracção da fracção moderadamente redutível. Este reagente é mais vantajoso que o cloreto de hidroxilamónio, pois não permite, de todo, a extracção de metais associados à matéria orgânica (Filgueiras *et al.*, 2002). Segundo Stanjek e Weidler (1992) a solubilidade dos óxidos de Fe em soluções de oxalato depende da natureza e da concentração dos grupos hidroxilo à sua superfície, factor que diminui com o grau de cristalinidade dos óxidos que, por sua vez, é sensível ao aumento da temperatura da reacção. As soluções de ditionito de sódio (hidrossulfito de sódio – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) são agentes redutores fortes, adequadas para dissolver a fracção de óxidos de Fe cristalinos, ou seja, pouco redutíveis. O inconveniente associado ao uso deste reagente em métodos de extracção, centra-se no facto das soluções de ditionito de sódio apresentarem impurezas de metais, sendo a sua purificação um procedimento complicado (Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002).

3.2.4.4. Fracção Ligada à Matéria Orgânica

Os metais podem estar incorporados de diferentes formas na matéria orgânica dos solos e sedimentos, incluindo organismos vivos, detritos, partículas de matéria orgânica e revestimentos de matéria orgânica nas partículas minerais. Nos sedimentos e solos o conteúdo orgânico é constituído maioritariamente por substâncias húmicas. Estas substâncias contêm diferentes tipos de grupos funcionais fenólicos e carboxílicos assim como características aromáticas e alifáticas que conferem importantes propriedades hidrofóbicas a estas substâncias (Stumm, 1992), figura 3.6.

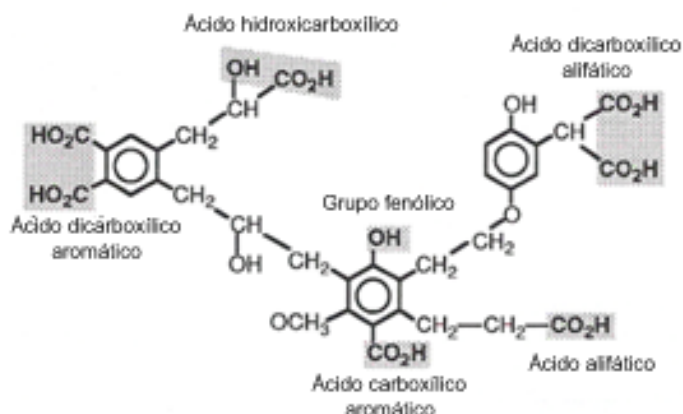


Figura 3.6. Diferentes tipos de grupos funcionais presentes nas substâncias orgânicas naturais.

Pelo seu carácter de polieletrólitos e tipos de grupos funcionais que contém, as substâncias húmicas podem formar quelatos com os cátions metálicos. A libertação dos metais solúveis associados às substâncias orgânicas é conseguida por degradação dessas substâncias sob condições oxidantes. Reagentes oxidantes como o H_2O_2 ou o $NaClO$ são frequentemente usados em estudos de fracionamento, de modo a extrair a fracção de metais associados à matéria orgânica. Contudo, alguns dos agentes oxidantes usados não são específicos apenas para a extracção dos metais associados à matéria orgânica, podendo também oxidar sulfuretos, e por isso libertando os metais a eles associados. Assim, a fracção extraída neste passo é mais correctamente designada por fracção oxidável em vez de fracção de metais associados à matéria orgânica (Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002). Frequentemente adiciona-se ácido nítrico às soluções de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) para prevenir que os metais extraídos se associem aos oxihidróxidos de ferro que se formam quando a solução de reacção apresenta valores de pH mais elevados. Normalmente, o processo de oxidação é promovido por aquecimento das amostras durante várias horas sendo que os metais libertados podem ser readsorvidos pela fracção residual durante a extracção. Por isso, é importante que este passo se complemente com extracção por um reagente complexante suave como, por exemplo, uma mistura de acetato de amónio em ácido nítrico, que previna a readsorção dos metais extraídos (Filgueiras *et al.*, 2002; Gleyzes *et al.*, 2002). O $NaClO$ (a pH 9,5), como reagente oxidante em condições alcalinas, é também bastante utilizado e apresenta maior eficiência na destruição da matéria orgânica que o

H₂O₂, no entanto, como contrapartida pode oxidar alguns óxidos de Mn a iões de MnO₄⁻ (Gleyzes *et al.*, 2002).

3.2.4.5. Fracção Residual

A fracção residual contém maioritariamente metais que se encontram contidos no interior das estruturas cristalinas dos minerais primários e secundários. Nas condições normais a que o meio ambiente está sujeito esta fracção de metais não é libertada (Tessier *et al.*, 1979; Gleyzes *et al.*, 2002). Estes metais apenas se tornam acessíveis quando se procede à destruição das estruturas dos minerais, nas quais estão incluídos, usando métodos de digestão como os referidos anteriormente para a determinação dos seus conteúdos pseudo-totais.

3.2.5. Extracção Sequencial dos Solos e Sedimentos

A extracção sequencial foi realizada nas amostras de solos e sedimentos, utilizando o método de extracção adoptado pelo Laboratório de Geoquímica da Universidade de Aveiro, que consiste num método modificado ao clássico método de Tessier (Tessier *et al.*, 1979). Este método é constituído por cinco etapas..

As etapas de extracção sequencial realizadas foram as seguintes:

3.2.5.1. Extracção com acetato de amónio 1M, pH~4,5 metais em fracção mais lábeis.

Pesou-se 1g de cada amostra e colocou-se num frasco com tampa, adicionando-se 20 ml de CH₃COONH₄ 1M a pH~4,5. Em seguida as amostras foram levadas a agitar num agitador orbital (Edmund Bühler GmbH SM-30) durante 640 minutos (10h:40 min) com agitação contínua. No final deste período as amostras foram centrifugadas (centrífuga modelo Rotanta 460R da marca Hettich Zentrifugem), sendo filtrado o sobrenadante para um frasco de polietileno e colocadas a refrigerar para posterior leitura por espectrometria de absorção atómica. O resíduo sólido foi seco em estufa (Beschickung –Loading Modell 100-800 Memmert) e pesado.

3.2.5.2. Extracção com cloridrato de Hidroxilamónio, metais ligados a óxidos de Mn.

Adicionou-se 20 ml de Cloridrato de Hidroxilamina 0,05M ao resíduo da extracção com Acetato de Amónio 1M numa solução de ácido nítrico 0,026M num frasco com tampa. Em seguida as amostras foram levadas a agitar durante 10 horas em agitação contínua à temperatura ambiente. Tal como na fase anterior as amostras foram, depois de finda a agitação, centrifugadas e filtradas, tendo o sobrenadante sido refrigerado em frascos de polietileno até ser lido por espectrometria de absorção atómica. O resíduo sólido foi seco em estufa e pesado.

3.2.5.3. Extracção com reagente de Tamm no escuro, metais ligados a óxidos e hidróxidos de Fe amorfos.

Adicionou-se 40 ml de solução de reagente de Tamm (mistura de ácido oxálico – $H_2C_2O_4$ e oxalato de amónio) ao resíduo da extracção com Cloridrato de Hidroxilamina num frasco com tampa. Em seguida as amostras foram levadas a agitar durante 10 horas em agitação contínua à temperatura ambiente e em ambiente escuro. Tal como na fase anterior as amostras foram, depois de finda a agitação, centrifugadas, tendo-se filtrado o sobrenadante para copos de vidro ou teflon.

Como a utilização do reagente Tamm nas determinações analíticas por Espectrometria de Absorção Atómica com Chama provoca uma depressão do sinal, particularmente significativa no caso do Fe (Ferreira da Silva 1995), destrói-se o oxalato segundo o método desenvolvido por Cardoso Fonseca (Bolle *et al.*, 1988). Desta forma, a solução obtida após centrifugação das amostras foi transferida para copos de vidro de 250 ml ao qual se adicionou 20 ml de *água régia*. Esta solução foi aquecida em banho de areia a uma temperatura de 50°C até ocorrer a evaporação completa da solução. Adicionou-se, seguidamente, ao resíduo da evaporação 3ml de HNO_3 a pH 2,5-3, colocou-se num balão de 25 ml, perfazendo o volume com água pura. Esta solução final foi colocada a refrigerar até ser lida por espectrometria de absorção atómica. O resíduo sólido foi seco em estufa e pesado.

3.2.5.4. Extração com H₂O₂ 35%, metais ligados a material orgânico e parcialmente a sulfuretos.

Adicionou-se 20 ml de água oxigenada a 35% ao resíduo da extração com o reagente Tamm, sendo a adição feita em pequenas quantidades para se evitar muita efervescência, sendo adicionado etanol às amostras que apresentavam demasiada efervescência. Em seguida as amostras foram colocadas em banho de areia, a uma temperatura de 60°C, adicionando-se mais H₂O₂ (cerca de 5 ml), agitando e deixando evaporar, repetindo-se o processo até não ocorrer efervescência nas amostras. No resíduo seco, após a adição e evaporação de H₂O₂, adicionou-se 10 ml de acetato de amônio 1M a pH 4,5 em frasco fechado colocando-as a agitar no agitador orbital durante uma hora. Por fim, centrifugaram-se as amostras e filtrou-se o sobrenadante refrigerando-o em frascos de polietileno até serem lidas por espectrometria de absorção atômica. O resíduo sólido foi seco em estufa e pesado.

3.2.5.5. Extração com reagente de Tamm com radiação UV, metais ligados a óxidos e hidróxidos de Fe cristalinos.

As amostras provenientes da etapa anterior foram colocadas em recipientes resistentes a altas temperaturas, marcando-se 40 ml em cada recipiente. Adicionou-se 40 ml de reagente Tamm e colocaram-se os recipientes com as amostras numa câmara com radiação ultravioleta (UV). A caixa possui 6 lâmpadas com 300 W cada, com dois interruptores de forma a se poderem ligar/desligar 3 lâmpadas de cada vez. (figura 3.7) as amostras ficaram sob essa radiação durante 10 horas, sendo agitadas manualmente durante esse período e sendo adicionado reagente Tamm de acordo com o perdido por evaporação, perfazendo os 40 ml. Findo este período as amostras foram centrifugadas e filtradas para copos de vidro ou teflon.



Figura 3.7. Equipamento de radiação ultravioleta.

À semelhança da fracção extraída com reagente Tamm no escuro, devido à depressão de sinal provocada por este reagente na análise através de Espectrometria de Absorção Atómica com Chama, a solução obtida após centrifugação das amostras foi sujeita ao mesmo tratamento, tendo na fase final sido refrigerada até ser lida por espectrometria de absorção atómica. O resíduo sólido foi seco em estufa e pesado.

3.3. Metodologia de Análise

3.3.1. Determinação do pH das amostras de Solos, Sedimentos e Águas

Com recurso a um potenciómetro (pH Meter Kit, Consort C863) e a eléctrodos devidamente calibrados, foi determinado o pH de todas as amostras. O procedimento consistiu em introduzir o eléctrodo calibrado no interior das amostras de solo e sedimento, ainda na sua forma original, para o caso das amostras do Alto Paraopeba. Nas amostras (solos e sedimentos) de São Domingos foram pesadas 10 g de cada amostra à qual se adicionou 25 ml de água Milli-Q ficando em repouso durante uma hora e sendo agitadas as amostras em intervalos de 5 ou 10 minutos durante esse período. A medição foi efectuada com recurso ao mesmo potenciómetro e eléctrodos calibrados mergulhando os mesmos em cada amostra ao mesmo tempo que a mesma era levemente agitada. A determinação do pH de todas as amostras de água e de água intersticial foi realizada utilizando o mesmo método anteriormente descrito para os solos e sedimentos de São Domingos com a excepção que, no caso das águas não foi, obviamente, adicionada água Milli-Q.

3.3.2. Determinação da Textura das Amostras de Solos e Sedimentos

Para a determinação da textura das amostras de solos e sedimentos, foi colocada uma porção de cada amostra, entre 30 g e 100 g de acordo com a sua granulometria, a reagir em água oxigenada, inicialmente diluída com uma concentração de cerca de 30 Vol, adicionando-se a pouco e pouco essa solução e aumentando progressivamente a sua concentração até ao estado puro (130 Vol). Este processo permitiu destruir toda a matéria orgânica existente nas amostras de forma a se poderem efectuar todas as posteriores análises. Finda a destruição da matéria orgânica das amostras, estas foram lavadas com água destilada, através de ciclos de dispersão em ultrasons e centrifugação, com o objectivo de remover algum excesso do peróxido de hidrogénio. Seguidamente as amostras foram secas em banho de areia para depois serem crivadas com recurso a um crivo de 2 mm e posteriormente com um de 63 μm . Nos sedimentos este processo de separação granulométrica foi feito através de crivagem via húmida. Este procedimento deveu-se às características muito particulares dos sedimentos estudados (granulometria em geral muito

fina), que mostraram uma agregação irreversível após aquecimento, para além de as partículas de dimensão argilosa, fracção dominante em quase todas as amostras, poderem, segundo McManus (1988), tornar-se estruturalmente alteradas quando sujeitas a tais temperaturas. As fracções que ficaram retidas nos dois crivos foram secas e o seu peso registado, correspondendo às fracções balastro ($> 2\text{mm}$) e areia ($2\text{mm} > 63 \mu\text{m}$). A fracção que passou no crivo de $63 \mu\text{m}$ foi reservada para posterior pipetagem, recorrendo-se a uma pipeta de Andersen. A fracção silto-argilosa foi, numa primeira fase, desfloculada com hexametáfosfato de sódio 0.1N. Fez-se a colheita das fracções Silte + Argila e Argila de suspensões das amostras, utilizando-se uma profundidade de amostragem e tempo de colheita após agitação da amostra, de acordo com a temperatura da suspensão e seguindo a Lei de Stokes. Após colheita das duas fracções, estas foram secas em estufa a 105°C e pesadas, de forma a se poderem efectuar todos os cálculos necessários que permitiram determinar a textura das amostras de solos e sedimentos. Para a definição da classe textural dos sedimentos, de acordo com a análise granulométrica determinaram-se as proporções das fracções areia + balastro ($>63 \mu\text{m}$), silte ($2 \mu\text{m} - 63 \mu\text{m}$) e argila ($<2 \mu\text{m}$), tendo estes valores sido representados num diagrama triangular de Shepard (1954) *in* Pettijohn (1975) - o que permitiu a sua classificação granulométrica. Para os solos, utilizaram-se os limites adoptados pela maioria dos pedólogos: areia ($20 \mu\text{m} - 2\text{mm}$), limo ($20 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$) e argila ($<2 \mu\text{m}$), tendo-se utilizado a classificação segundo o diagrama triangular de Atterberg (adoptada desde 1927, pela Comissão Internacional de Ciência dos Solos) para a designação da classe textural dos solos.

3.3.3. Análise Mineralógica por Difracção de Raios -X (DRX) da fracção argilosa dos Solos e Sedimentos

Com a finalidade de determinar a composição mineral da fracção mais activa quimicamente, a fracção argilosa, nos solos e sedimentos, foram realizadas análises de difracção de raios X, num difractómetro da marca Bruker AXSD8 ADVANCE de fenda automática (figura 3.8) com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 mA, pertencente ao departamento de Química da Universidade de Évora.



Figura 3.8. Diffractómetro.

A primeira etapa no tratamento das amostras consistiu na remoção de compostos orgânicos que quando presentes em teores significativos, podem produzir bandas de difracção que eventualmente provocam interferências nos difractogramas de raios-X, aumentando o fundo e "mascarando" por vezes picos correspondentes a determinados minerais argilosos. Essa remoção fez-se utilizando o método clássico de adição de peróxido de hidrogénio. A separação das partículas pertencentes à classe dimensional das argilas foi iniciada por uma separação prévia das fracções grosseira (arenosa) e fina (silto-argilosa), através de uma crivagem do material, por via húmida, por meio de um crivo de malha 63 μm (limite inferior das areias). A separação da fracção argilosa foi baseada na Lei de Stokes, aplicada à sedimentação de partículas por centrifugação. A velocidade e o tempo de rotação foram calculados mediante as características específicas da centrífuga utilizada e a quantidade de suspensão usada nos tubos. A separação da fracção argilosa fez-se por ciclos sucessivos de centrifugação, sempre antecedida de dispersão da amostra em ultra-sons.

As amostras das quais se fizeram as análises mineralógicas foram, da mina de São Domingos, o solo 1 e o sed 4A e, da Bacia do Paraopeba, as amostras de solos AP 2, AP 4, AP 9 e AP 1 correspondendo a Neossolo, Neso-Litossolo, Argissolo e Latossolo respectivamente, e de sedimentos AP 14, APB 3, APB 4 e APB 5 correspondendo a sedimentos de escorrência, de uma zona poluída, da margem do rio Maranhão e do rio Paraopeba respectivamente. As lâminas de argila feitas a partir das amostras mencionadas foram analisadas por difracção de raios X sob três formas distintas: em lâmina normal, em lâmina glicolada e em lâmina aquecida.

A preparação dos diferentes tipos de lâminas é distinta, as lâminas normais, após a pipetagem da amostra para a lâmina de vidro, secam a temperatura ambiente e ficam prontas para serem analisadas através de difracção de Raios-X. As lâminas glicoladas, têm o mesmo método de preparação que as lâminas normais, diferindo a partir da secagem, a temperatura ambiente. Após esta secagem estas são colocadas num exsiccador com fundo de glicol onde vão sofrer um “banho de vapor de glicol” uma vez que o exsiccador com as amostras é colocado, durante uma noite (12-16 H), numa estufa a 60°C. A análise das lâminas aquecidas é realizada a partir das lâminas normais, depois de analisadas, mas a uma temperatura de 550°C.

3.3.4. Análise por espectrometria de Absorção Atômica de Chama

A espectrometria de absorção atômica de chama é um método de doseamento de elementos presentes em solução que se baseia no facto dos átomos de diferentes elementos absorverem energia a comprimentos de onda característicos e a absorvância ser proporcional à concentração atômica (lei de Beer):

$$A = K I C$$

Onde **A** corresponde à absorvância, **C** à concentração da espécie, **K** à sua absortividade (para um determinado comprimento de onda, característico da espécie) e **I** o percurso óptico, o qual na absorção atômica de chama, corresponde ao comprimento da chama.

A solução a analisar é aspirada e convertida em aerossol no nebulizador. Durante esse processo sucede simultaneamente uma mistura da amostra com o gás combustível, acetileno

mais frequentemente, com um gás oxidante, ar ou óxido nitroso normalmente. O aerossol da mistura é então conduzido para o queimador, no qual, devido à elevada temperatura da chama, o solvente se evapora e as pequenas partículas que se formam são fundidas e vaporizadas. O vapor é então constituído por uma mistura de compostos que tendem a decompor-se em átomos que são sujeitos a uma fonte de radiação adequada (lâmpada de cátodo oco correspondente ao elemento que se pretende dosear) e é medida a absorção a um determinado comprimento de onda, dependendo do metal que se pretende analisar (Harcourt Brace & Company, 1998).

Um dos maiores problemas da absorção atómica de chama está relacionado com a atomização. Para que a absorção seja proporcional à concentração de um determinado elemento, é fundamental que o processo de atomização seja estatisticamente reproduzível e que, por outro lado, mais nenhum composto seja capaz de absorver a radiação ao comprimento de onda utilizado na análise. De facto, este último aspecto é relativamente pouco importante, porém ele é detectado em alguns elementos tais como o alumínio, que forma facilmente compostos refractários que não são completamente atomizados existindo mais elementos, nomeadamente os metais alcalinos, que são facilmente ionizados. Com estas duas condições mencionadas a concentração atómica do elemento é menor do que a sua concentração total. No entanto, estes problemas podem ser minimizados através da utilização de chamas com temperaturas mais elevadas (óxido nitroso/acetileno) e através da adição à solução a analisar e aos padrões, de um tampão de ionização, isto é uma substância com elementos de mais fácil ionização do que aquele que se pretende dosear.

Embora a absorção atómica constitua um método de análise específico, verifica-se que a presença em solução de outros elementos além daqueles que se pretende analisar podem interferir nos resultados. Além deste aspecto, outro que também pode influenciar os resultados é a matriz. O efeito da matriz deve-se à modificação de propriedades físicas nas soluções, tais como a viscosidade ou a tensão superficial, uma vez que estas irão influenciar os processos de vaporização e de atomização. Estas interferências verificam-se sobretudo no caso de soluções concentradas podendo ser resolvida através da preparação de soluções padrão com a mesma matriz das soluções a analisar. Por outro lado, as restantes substâncias existentes em solução podem interferir nos doseamentos através de processos químicos como a formação de compostos refractários. Além disso, as soluções com elevadas concentrações de sais dissolvidos podem provocar a obstrução do queimador ou do capilar em particular quando se usam chamas de

elevada temperatura. A espectrometria de absorção atômica de chama é um método que permite o doseamento da maioria dos elementos com rapidez e com custos relativamente reduzidos, e de um modo geral com limites de detecção bastante baixos (Harcourt Brace & Company, 1998).

3.3.5. Determinação de As, Cu, Pb, Ni, Cr, Zn, Fe e Mn por Espectrometria de Absorção Atômica

Os níveis de, Cádmio, Cobre, Chumbo, Níquel, Crómio, Zinco, Ferro e Manganês nas amostras de águas, solos e sedimentos foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica no Laboratório da Água da Universidade de Évora (GBS-Avanta Σ (figura 3.9). Para a leitura do arsénio utilizou-se um sistema de geração de hidretos. A determinação do arsénio apenas foi feita para fracção total das fracções extraíveis das amostras (extração com *água régia*). Dado o seu baixo teor e, portanto, a ausência de qualquer problema de contaminação relacionada com este elemento, não se determinou o arsénio no esquema de especiação dos metais.



Figura 3.9. Espectrómetro de Absorção Atômica utilizado no estudo.

3.3.6. Análise Elementar de CNS

A percentagem de Carbono (C), Azoto (N) e Enxofre (S) nas amostras de solos e sedimentos foram determinados através de Análise Elementar (num analisador elementar CHNS-O – Eurovector, modelo EA 3000, localizado na Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa). Este método é baseado num processo de combustão de fluxo dinâmico associado a cromatografia em fase gasosa (Pansu e Gautheyrou, 2006). As amostras foram previamente quarteadas e finamente moídas em moinho de ágata, de forma aos resultados serem reprodutíveis, dada a pequena porção de amostra utilizada nesta metodologia (10-20 mg).

4. Apresentação E Discussão de Resultados



Conteúdo do Capítulo 4

4.1. Água de Escorrência e Intersticial

4.1.1. Mina de São Domingos

4.1.1.1. Águas de Escorrência

4.1.1.2. Águas Intersticiais

4.1.2. Bacia do Paraopeba

4.1.2.1. Águas Intersticiais

4.1.2.2. Qualidade da Água do Rio Paraopeba

4.2. Solos

4.2.1. Mina de São Domingos

4.2.1.1. Concentração Total de As, Pb, Cr, Zn, Cu, Fe, Ni e Mn. Extração por *áqua régia*.

4.2.2. Bacia do Paraopeba

4.2.2.1. Solos e Sedimentos de Escorrência

4.3. Sedimentos

4.3.1. Mina de São Domingos

4.4. Extração Sequencial de Metais

4.4.1. Extração Sequencial nos Solos

4.4.1.1. Mina de São Domingos

4.4.1.2. Bacia do Paraopeba

4.4.2. Extracção Sequencial de Metais nos Sedimentos

4.5. Caracterização Textural e Composição Mineralógica

4.6. Análise Elementar - CNS

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1. Águas de Escorrência e Intersticiais

4.1.1. Mina de São Domingos

4.1.1.1. Águas de escorrência

De forma a caracterizar e analisar a qualidade da água na área em estudo e avaliar o impacto da exploração mineira sobre as linhas de água, foram realizadas recolhas de amostras de água ao longo do seu percurso. Foram determinadas nestas amostras vários parâmetros tais como o seu pH e os teores em diversos elementos metálicos, como, Arsénio (As), Chumbo (Pb), Crómio (Cr), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Ferro (Fe) e Manganês (Mn). Na tabela 4.1. encontram-se discriminados os valores de pH obtidos assim como os teores dos vários metais obtidos por Espectrometria de Absorção Atómica de Chama e Espectrometria de Absorção Atómica com Gerador de Hidretos no caso do arsénio, para as diferentes amostras de água recolhidas na mina de São Domingos.

Tabela 4.1. Valores de pH, e teores em Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro e Manganês nas amostras recolhidas ao longo da linha de água na mina de São Domingos.

Amostra	pH	As (ppb)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Água 1	2,50	37,50	0,22	0,35	4,00	2,40	5,90	1,04
Água 2	2,50	133,00	0,24	0,42	3,80	2,50	7,90	1,11
Água 3	4,50	44,30	0,09	0,40	0,20	<0,1	0,20	0,31
Água 4	2,60	320,10	0,97	0,48	15,70	12,80	458,10	3,96
Água 5	2,50	208,50	0,30	0,51	20,70	18,90	248,90	6,45
Água 6	2,50	471,00	<0,05	0,51	25,50	18,70	176,50	5,63
Mínimo	2,50	37,50	<0,05	0,35	0,20	< 0,1	0,20	0,31
Média	2,85	202,40	0,36	0,44	11,60	11,10	149,60	3,08
Máximo	2,60	471,00	0,97	0,51	25,50	18,90	458,10	6,45

Na figura 4.1 encontram-se representadas graficamente as concentrações de Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro e Manganês nas diferentes amostras recolhidas na linha de água.

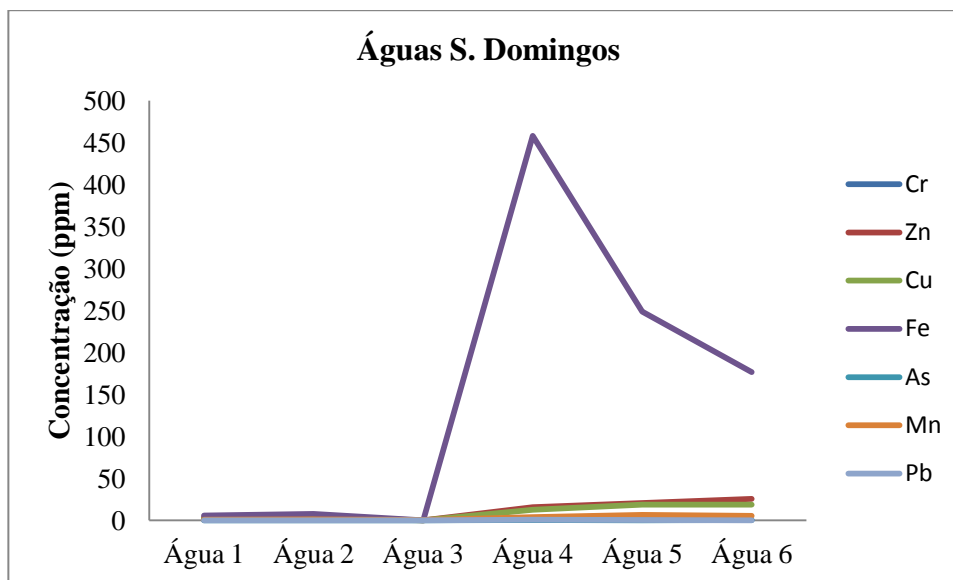


Figura 4.1. Representação das concentrações de Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro e Manganês obtidas nas amostras de água recolhidas na mina de S. Domingos.

De forma geral, as amostras de água recolhidas ao longo da linha de água que corre na zona envolvente à mina de São Domingos apresentam valores de pH muito baixos (entre os 2,50 e os 4,50) sendo, de acordo com a escala de pH, valores que indicam elevada acidez. Estes valores de pH são, portanto, concordantes com uma forte influência das actividades mineiras que por sua vez geraram um grande impacto nas águas de drenagem da mina e na linha de água que corta a escombreira.

O pH ácido destas águas consiste num factor que propicia o aumento do teor em metais, uma vez que estes são mais solúveis em condições de baixos valores de pH. As águas ácidas e ricas em metais resultam da oxidação, por contacto com o ar, de diferentes tipos de minerais existentes na zona de escombreira da mina, tais como a calcopirite, a pirite e outros sulfuretos, processos que criam condições favoráveis à produção de hidrogeniões livres e iões metálicos (Fe^{2+} , Cu^{2+} , etc).

Na tabela 4.2. encontram-se indicados os valores máximos recomendáveis (VMR) e os valores máximos admissíveis (VMA) para o pH referentes à qualidade das águas destinadas à rega, de acordo com o Decreto-Lei nº 236/98, de 1 de Agosto de 1998 e o Decreto-Lei nº 74/90, de 7 de Março de 1990.

Tabela 4.2. Intervalo de valores médios recomendáveis (VMR) e admissíveis (VMA) para o valor de pH, referentes à qualidade das águas destinadas à rega (adaptado do Decreto-Lei nº.236/98, 1998).

Parâmetro Analítico	VMR	VMA
pH	6,5-8,4	4,5-9,0
Condutividade ($\mu\text{mho/cm}$)	1000	3000

Observando-se a tabela 4.1, pode-se verificar que o pH de todas as amostras de água recolhidas ao longo da linha de água é muito ácido, e se situa entre 2,50 e 4,50, não existindo variações significativas do pH. Quando comparados com os valores de pH legalmente estabelecidos para a qualidade das águas para rega (tabela 4.2) verifica-se que estes são demasiado ácidos e que se encontram fora do intervalo de valores de pH recomendável e admissível, o que evidencia um forte impacto das águas ácidas de escorrência provenientes dos resíduos de sulfuretos metálicos (Decreto-lei nº. 236/98, 1998). Existe, no entanto, uma amostra de água, a água 3 que possui um pH de 4,50 que se encontra dentro do intervalo de valores admissíveis para a água de rega, no entanto pode-se concluir que, no geral, não é recomendável a utilização destas águas para rega uma vez que a generalidade das amostras recolhidas se encontra fora dos limites recomendáveis e admissíveis.

Na tabela 4.3 estão indicados os valores máximos recomendáveis (VMR) e os valores máximos admissíveis (VMA) para os diferentes elementos em estudo referentes à qualidade das águas destinadas à rega, de acordo com o Decreto-Lei nº. 236/98, de 1 de Agosto de 1998 e Decreto-Lei nº. 74/90, de 7 de Março de 1990.

Tabela 4.3. Intervalo de valores médios recomendáveis (VMR) e admissíveis (VMA) para a concentração dos elementos em estudo, referentes à qualidade das águas destinadas à rega (adaptado de Decreto-Lei n.º.236/98, 1998).

Elemento	VMR (ppm)	VMA (ppm)
Arsénio	0,1	10,0
Chumbo	5,0	20,0
Crómio	0,1	20,0
Zinco	2,0	10,0
Cobre	0,2	5,0
Ferro	5,0	-
Manganês	0,2	10,0

Relativamente ao Crómio e Manganês todas as amostras possuem teores superiores ao VMR e no caso do Arsénio, representado na tabela 4.1 em ppm e na tabela 4.3 em ppb (1 ppm = 1000 ppb), apenas duas amostras (Água 1 e Água 3) não ultrapassam este limite. Contudo, qualquer um destes três elementos possui teores inferiores ao limite do VMA. O Chumbo, é o único elemento que em todas as amostras de água, possui concentrações admitidas nos intervalos relativos aos valores máximos recomendáveis e admissíveis. Em relação ao Zinco, Cobre e Ferro, à excepção da amostra de água 3, todas as restantes possuem teores superiores ao VMR sendo que para o Zinco e o Cobre, algumas amostras apresentam valores também superiores ao VMA. As amostras de água 4, 5 e 6 possuem valores mais elevados, para a maioria dos metais analisados, relativamente às restantes amostras analisadas, o que poderá estar relacionado com a sua localização geográfica e o facto de terem sido recolhidas na linha de água que atravessa toda a antiga corta da mina, transportando os sedimentos contaminados por metais pesados que, através de processos geoquímicos, são libertados para a coluna de água.

4.1.1.2. Águas Intersticiais

A Água Intersticial representa a água que se encontra a ocupar os espaços porosos dos solos, sedimentos e rochas. Em estudos sobre avaliação de contaminação, a análise geoquímica desta água permite. De forma mais eficiente, determinar a disponibilidade e solubilidade dos elementos presentes nos solos e sedimentos, representando a medida mais directa sobre o grau de

contaminação para os diferentes elementos. Desta forma, foram determinadas nas amostras de água intersticial extraídas em alguns sedimentos de São Domingos, os mesmos parâmetros determinados nas linhas de água, o seu pH, o teor em Arsénio (As), Chumbo (Pb), Crómio (Cr), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Ferro (Fe) e Manganês (Mn). Na tabela 4.4 encontram-se discriminados os valores de pH obtidos assim como os teores dos referidos elementos metálicos, obtidos por Espectrometria de Absorção Atómica de Chama e com gerador de hidretos, no caso do arsénio.

Tabela 4.4. Valores de pH, e teores de Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro e Manganês nas amostras de água intersticial extraída de alguns sedimentos de São Domingos.

Amostra	pH	As (ppb)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
SD PW SED1	3,13	172,10	0,07	0,20	4,10	2,20	0,20	2,34
SD PW SED2	2,94	238,60	0,21	0,25	7,30	4,60	3,60	4,72
SD PW SED3	3,51	106,10	0,05	0,30	1,30	<0,1	<0,1	1,30
SD PW SED4A	2,89	-	-	-	-	-	-	-
SD PW SED4B	3,52	95,00	0,57	0,29	39,00	13,90	214,40	20,15
SD PW SED5A	3,09	17,30	3,84	0,29	19,40	8,00	81,10	4,30
SD PW SED5B	2,23	-	-	1,11	<0,1	-	-	-
Mínimo	2,23	17,30	0,05	0,20	<0,1	<0,1	<0,1	1,30
Média	3,04	89,87	0,68	0,35	11,85	4,78	49,88	4,69
Máximo	3,52	238,60	3,84	1,11	39,00	2,20	214,40	20,15

Na figura 4.2 encontram-se representadas graficamente as concentrações de Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro e Manganês nas amostras de água intersticial extraída em alguns sedimentos de São Domingos.

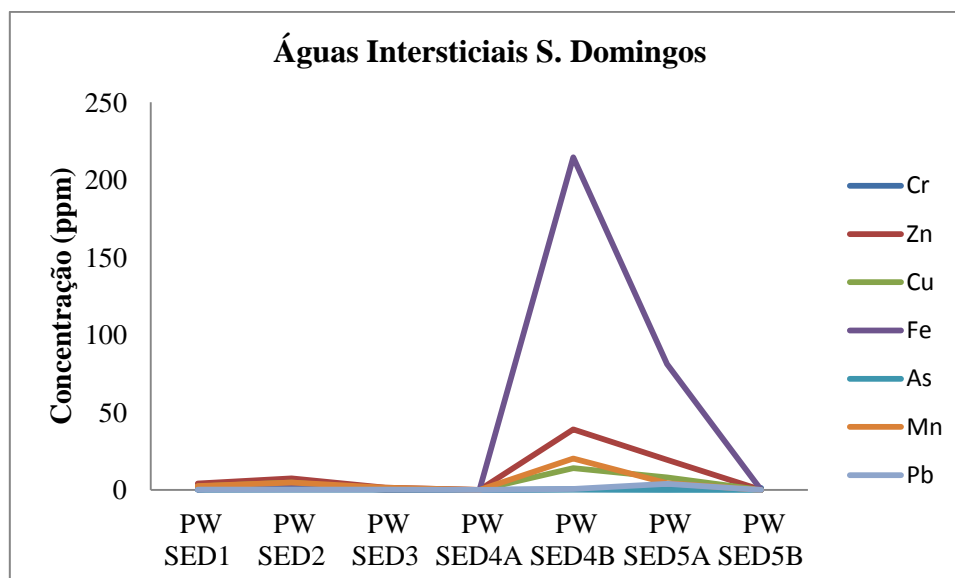


Figura 4.2. Representação das concentrações de Arsênio, Chumbo, Crômio, Zinco, Cobre, Ferro e Manganês obtidas nas amostras de água intersticial extraídas em alguns sedimentos de São Domingos.

De forma geral, as amostras de água intersticial extraídas em alguns sedimentos de São Domingos apresentam valores de pH muito baixos (entre os 2,23 e os 3,51) sendo, de acordo com a escala de pH, valores que indicam elevada acidez das soluções. Estes valores de pH são portanto concordantes com uma forte influência das actividades mineiras que por sua vez geraram um grande impacte nas águas de drenagem da mina, na linha de água que corta a escombreira, tal como ocorreu nas amostras de água recolhidas ao longo da linha de água que atravessa a zona. Estas águas intersticiais possuem as mesmas características de aumento do teor em metais, uma vez que estes são mais solúveis quando expostos a pH baixos.

Observando-se a tabela 4.4, pode-se verificar que o pH de todas as amostras de água intersticial é muito ácido, e se situa entre 2,23 e 3,51, não existindo variações significativas do pH entre as diferentes amostras. Quando comparados com os valores de pH legalmente estabelecidos para a qualidade das águas para rega (tabela 4.3), verifica-se que estes são muito ácidos e que se encontram fora do intervalo e valores de pH recomendável e admissível, o que evidencia um forte impacto das águas ácidas de escorrência provenientes dos resíduos de sulfuretos metálicos (Decreto-lei n.º. 236/98, 1998).

Relativamente ao Arsênio, Chumbo e Crômio todas as amostras possuem teores compreendidos dentro do intervalo admissível (VMR-VMA), já em relação ao Zinco, ao Cobre,

ao Ferro e ao Manganês apesar de a maioria das amostras também se encontrarem dentro do intervalo considerado, ocorre a exceção para as amostras SD PW 4B e 5A que possuem teores destes elementos acima dos VMA.

Estas amostras de água intersticial foram retiradas de amostras recolhidas ao longo da linha de água que atravessa a zona de escombreira, sendo portanto previsível os resultados obtidos e acima mencionados, em particular para estas duas amostras (SD PW 4B e 5A), pelo facto de a natureza dos sedimentos dos quais foi extraída a água intersticial, ser proveniente das escombreiras ricas em metais pesados tais como o zinco, cobre, ferro e manganês.

4.1.2. Bacia do Paraopeba

4.1.2.1. Águas Intersticiais

Em amostras de água intersticial retiradas dos sedimentos das margens das linhas de água (Rio Maranhão, amostras APBi) e de sedimentos de escorrência de algumas minas em actividade na região do Alto Paraopeba, foram determinadas as concentrações em Arsénio (As), Chumbo (Pb), Crómio (Cr), Zinco (Zn), Cobre (Cu), Ferro (Fe) e Manganês (Mn). Na tabela 4.5 encontram-se discriminados os teores destes metais obtidos por Espectrometria de Absorção Atómica de Chama e com gerador de hidretos (para o arsénio) para as diferentes amostras de água intersticial recolhidas.

Tabela 4.5. Teores de Arsênio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro e Manganês nas amostras de água intersticial retiradas de alguns sedimentos de região do Alto Paraopeba.

Amostra	As (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
AP PW2	7,50	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,30	< 0,1
AP PW5	5,80	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
AP PW11	4,80	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
AP PW14	3,10	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
AP PW B1	10,70	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	17,30	12,88
AP PW B2	4,60	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	6,40	14,46
AP PW B3	12,30	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	19,90	2,99
AP PW B4	0,60	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	10,46
AP PW B5	2,60	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	8,40	5,33
Mínimo	0,60	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Média	5,78	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	5,86	5,17
Máximo	12,3	< 0,05	< 0,1	< 0,1	< 0,1	19,9	14,46

Relativamente ao teor de elementos analisados nestas águas intersticiais, a maioria das amostras possuem os teores de elementos analisados dentro dos limites considerados na tabela 4.3. Existe no entanto a exceção para as amostras AP PWB1, AP PWB2, AP PWB3 e AP PWB4, que ultrapassam os VMR e VMA relativamente ao Ferro. Estas amostras correspondem a sedimentos de margem os quais, em termos texturais, são ricos em silte (AP PWB1 – 75,8% e AP PWB3 – 47,7%) e areia (AP PWB2 – 68,9% e AP PWB4 – 85,02%) e a sua colheita foi realizada (1) no Córrego Ventura, a jusante da mina Morro da Mina e de Lavras (AP PWB1), (2) no início do rio Maranhão (AP PW B2), (3) nas margens do rio Maranhão ricas em minério e que recebem a maioria da drenagem da cidade de Lafayette (esgotos) (AP PW B3) e (4) na margem esquerda do rio Maranhão no encontro com o rio Paraopeba que possui minérios de ferro a montante (AP PWB4). É, portanto devido a todos estes factores que os resultados mencionados anteriormente em relação ao teor de metais encontrados nestas quatro amostras de água intersticial, em particular, ultrapassam os VMR e VMA, uma vez que a contaminação natural e antrópica nesta região são acentuadas.

Não foram recolhidas águas nos cursos de água da Bacia do Paraopeba pelo facto de existirem muitos estudos realizados nesta bacia relativamente à qualidade da água, apresentando-se em

seguida os principais pontos de um estudo realizado pelo Instituto Mineiro de Gestão das Águas, IGAM (2008).

4.1.2.2. Qualidade da água do rio Paraopeba

As utilizações dos recursos hídricos no rio Paraopeba estão relacionadas com as actividades económicas dominantes na área, caracterizando-se maioritariamente por abastecimento doméstico e industrial, irrigação, mineração, agricultura, pesca e piscicultura (Figuras 4.3 e 4.4) IGAM (2008).

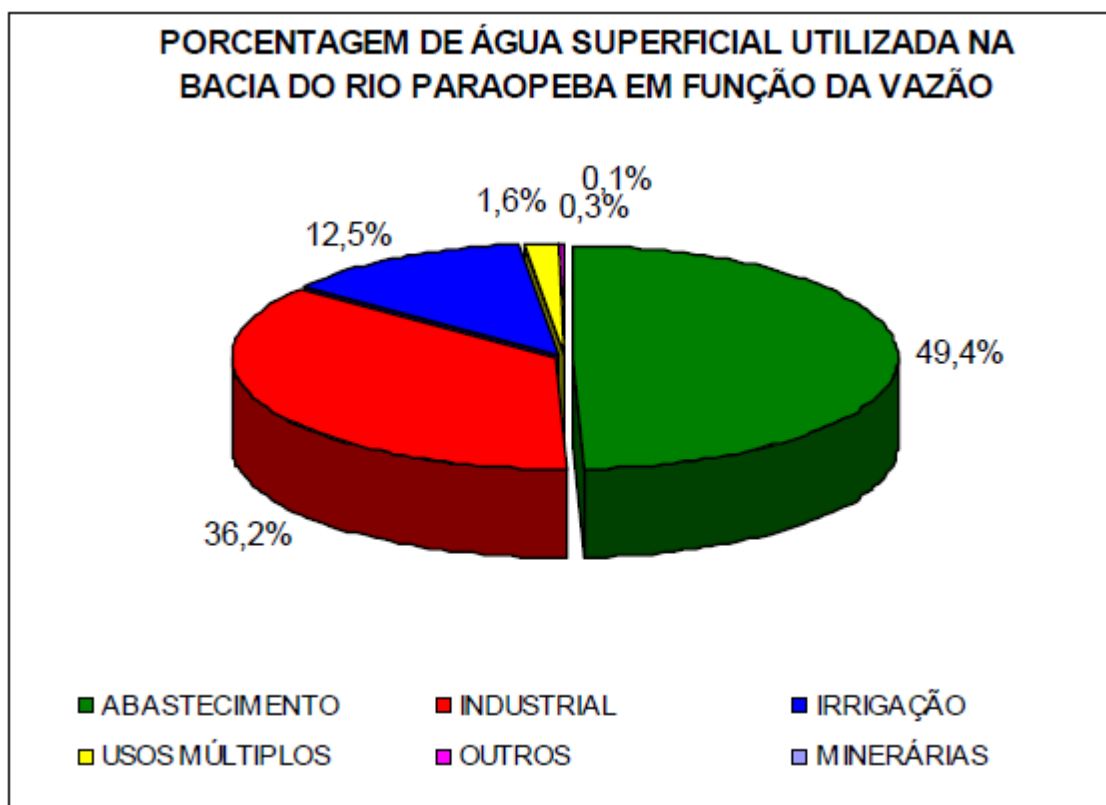


Figura 4.3. Percentagem de água superficial utilizada para os diferentes fins na bacia do rio Paraopeba. Extraído de IGAM (2008)

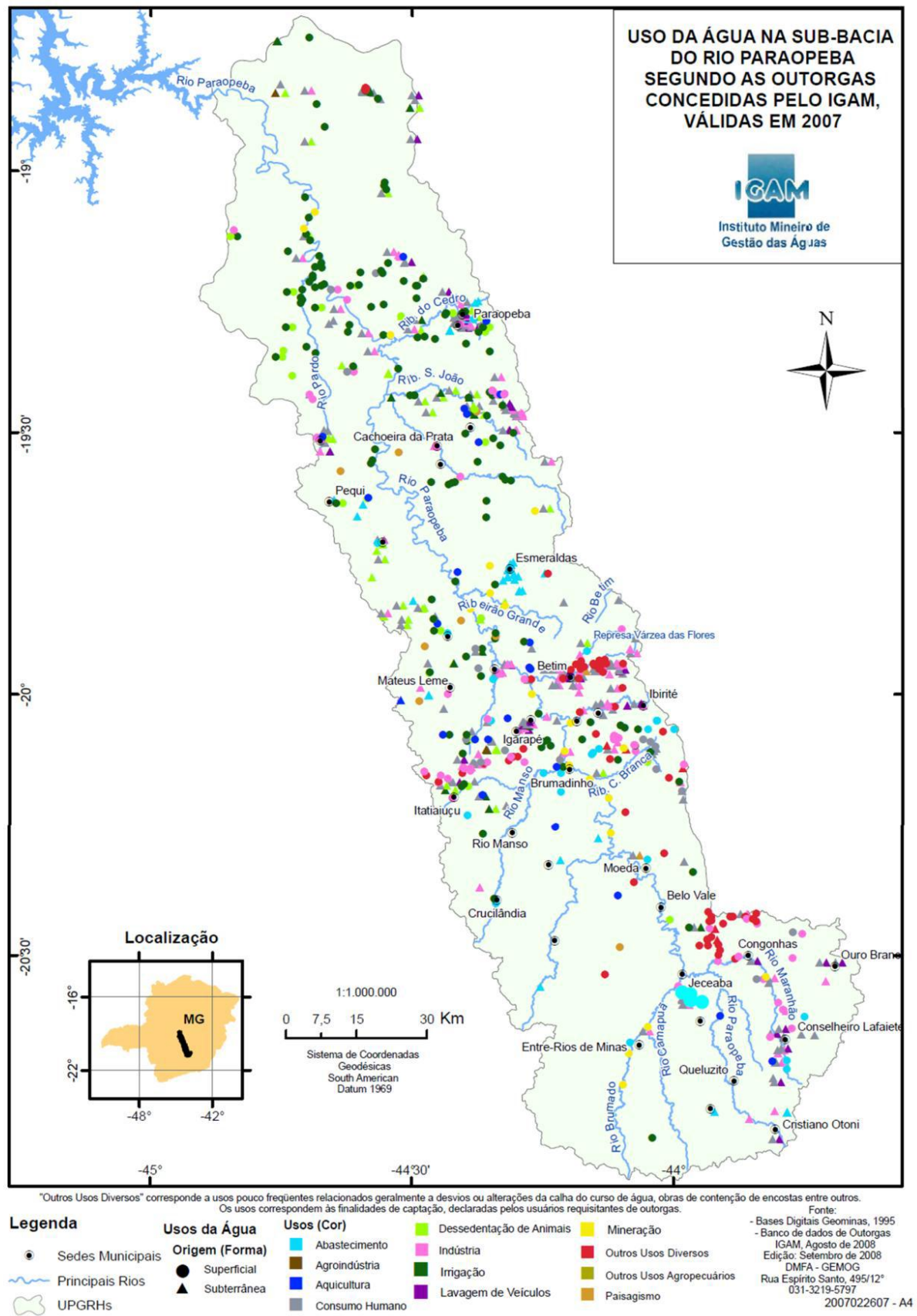


Figura 4.4. Principais utilizações de água na bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)

A água (superficial e subterrânea) por si só, possui uma propriedade química única, sendo capaz de dissolver, absorver e adsorver uma enorme quantidade de compostos, ocorrendo na Natureza não na sua forma pura, mas em conjunto com contaminantes (físicos, químicos e biológicos) que dependem intrinsecamente da área em que se inserem. É portanto necessária a determinação de parâmetros físico-químicos e a monitorização de corpos aquosos como o rio Paraopeba, que consiste num recurso importante para as populações locais. Os parâmetros avaliados nestas monitorizações são os seguintes:

Tabela 4.6. Parâmetros de monitorização das águas do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)

Caracterização Física da Água	Temperatura	Sólidos Suspensos Totais
	Condutividade Eléctrica	Cor
	Sólidos Totais	Turbidez ou Turvação
	Sólidos Dissolvidos Totais	
Caracterização Química da Água	Alcalinidade: Total e de Bicarbonato	Fósforo Total
	Dureza: Total, de Cálcio e de Magnésio	Substâncias Tensoactivas
	pH	Óleos e Graxas
	Oxigénio Dissolvido (OD)	Cianeto Livre
	Carência Bioquímica e Química de Oxigénio (CBO e CQO)	Fenóis Totais
	Azoto: orgânico, amoniacal, nitrato e nitrito	Cloreto total
	Magnésio dissolvido	Potássio total
	Ferro dissolvido	Sódio total
	Sulfuretos dissolvidos	
Caracterização Biológica da Água	Clorofila-a	Coliformes Totais
	Coliformes Termotolerantes	Estreptococos Totais

O IQA (Índice de Qualidade da Água) é caracterizado por um conjunto de nove parâmetros considerados representativos para a caracterização da qualidade das águas, nomeadamente oxigénio dissolvido, coliformes termotolerantes, pH, carência bioquímica de oxigénio, nitratos e fosfatos totais, temperatura, turbidez e sólidos totais. Este índice varia entre 0 e 100, dividindo-se em cinco faixas: excelente, bom, médio, mau (ruim) e muito mau (muito ruim), IGAM (2008).

Por seu lado, a CT (Contaminação por Tóxicos) compara as concentrações observadas em alguns elementos, nomeadamente, Amoníaco, Arsénio total, Bário total, Cádmio total, Chumbo total, Cianeto livres, Cobre total e Cobre dissolvido, Crómio hexavalente e Crómio total, Fenóis totais, Mercúrio total, Nitritos e Nitratos e Zinco total, IGAM (2008). A CT é assim classificada como Baixa, Média ou Alta, a partir da comparação dos valores analisados com os limites máximos definidos na legislação brasileira, sendo que o valor considerado será o pior identificado no conjunto total de campanhas de amostragem IGAM (2008):

- A denominação Baixa refere-se assim à ocorrência de substâncias tóxicas em concentrações que excedam em até 20% o limite máximo legislado;
- A contaminação Média refere-se à faixa de concentração que ultrapasse os limites mencionados no intervalo de 20% a 100%;
- A contaminação Alta refere-se às concentrações que excedam em mais de 100% os limites admitidos.

De acordo com a quantidade de estações de amostragem ao longo do rio Paraopeba e da sua distribuição espacial, é possível compreender os resultados obtidos para os diferentes parâmetros até ao ano de 2007, presentes no relatório do IGAM (2008). As médias anuais para o índice de qualidade da água (IQA) para o período de 1997 a 2007 mostram uma tendência de qualidade média na bacia do rio Paraopeba como se pode observar na figura 4.5.

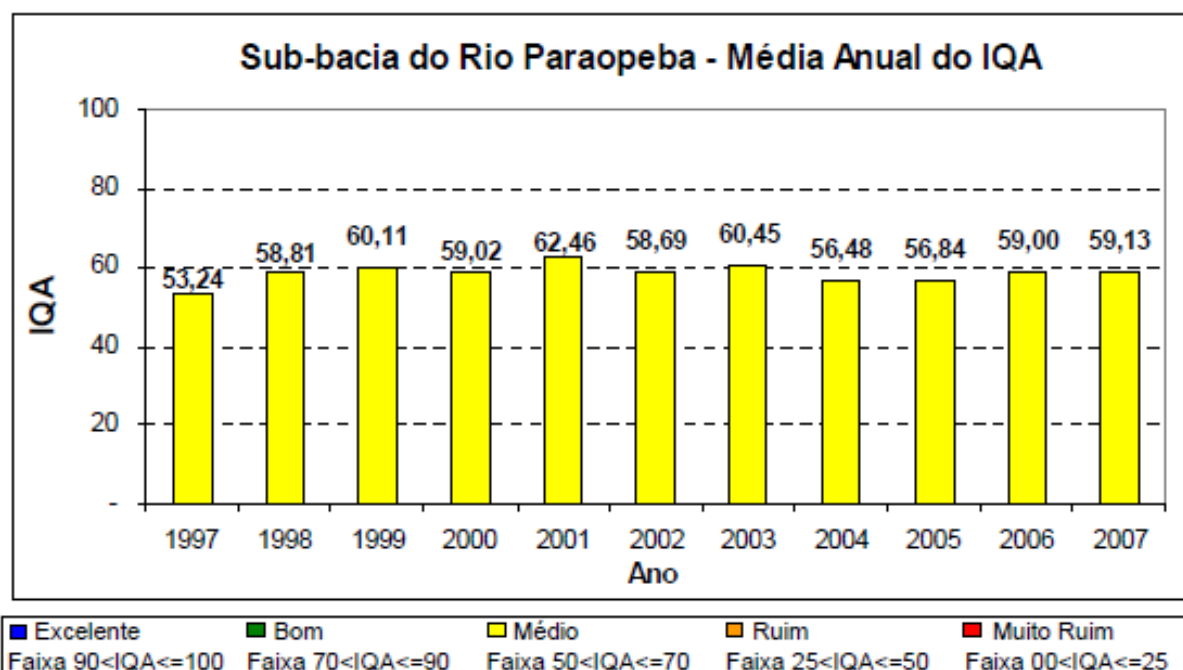


Figura 4.5. IQA médio anual na bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)

A qualidade média das suas águas no ano de 2007 deve-se à concentração exagerada de coliformes termotolerantes que, conforme é notório na figura 4.6, ultrapassa os limites estipulados pelas autoridades locais (limite CONAMA 357/05). Estas elevadas concentrações exibem uma contaminação das águas por efluentes domésticos.

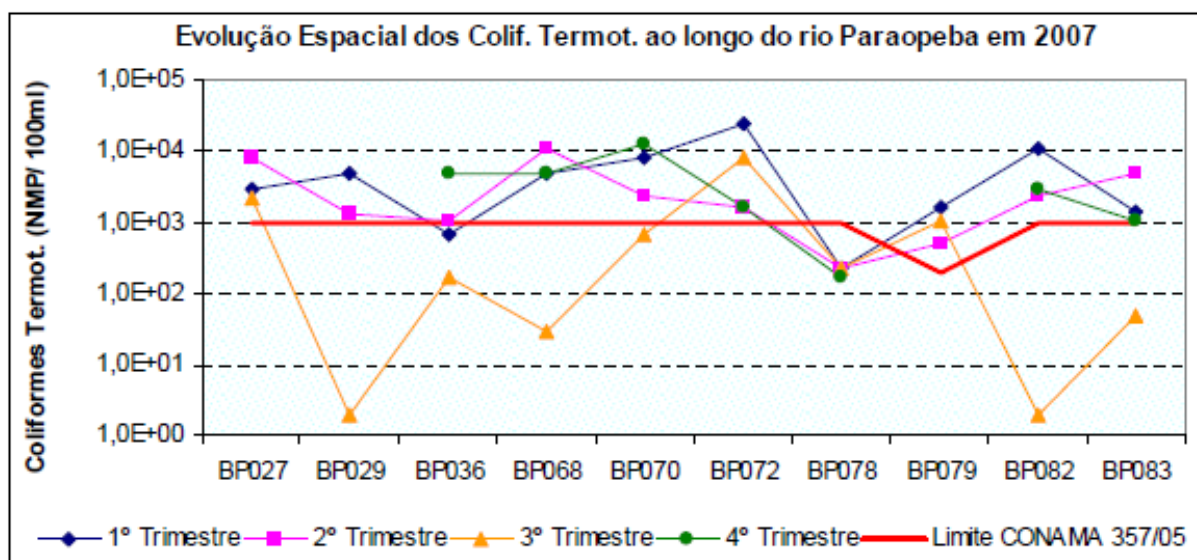


Figura 4.6. Evolução espacial da concentração de coliformes termotolerantes ao longo do rio Paraopeba no ano de 2007. Adaptado de IGAM (2008)

Para além das elevadas concentrações de coliformes termotolerantes é ainda possível detectar algumas zonas onde a concentração de fósforo ultrapassou o limite máximo local (Figura 4.7). O mesmo se passa com a turbidez, denunciando valores superiores aos limites legais em algumas das estações de amostragem (Figura 4.8).

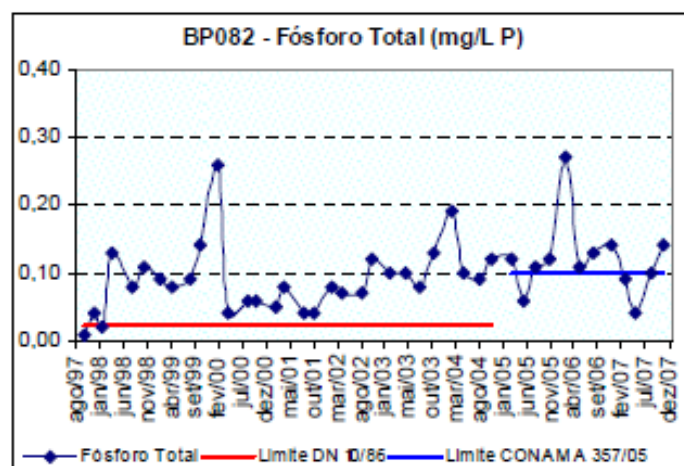
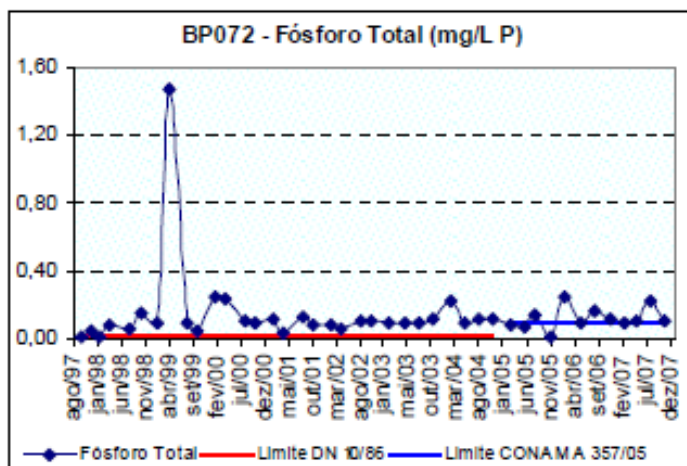
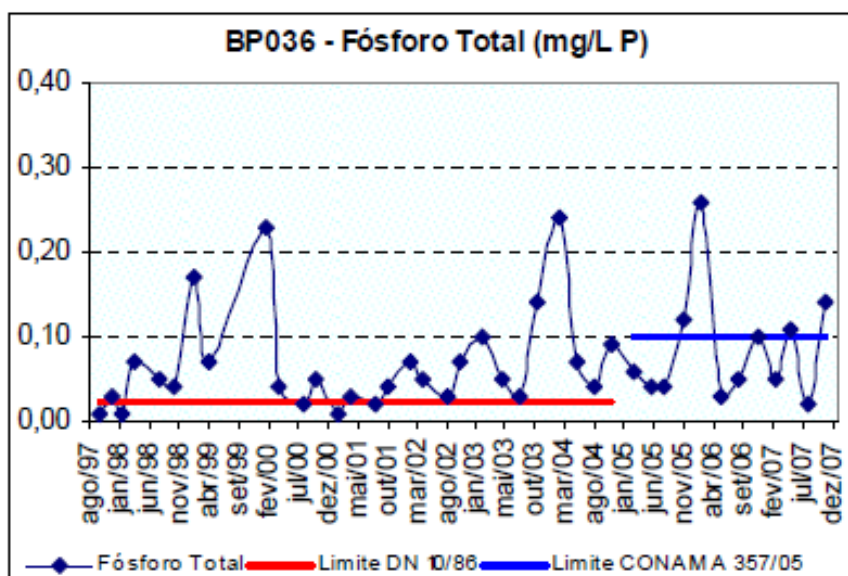


Figura 4.7. Concentração de fósforo total em algumas das estações de amostragem da bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)

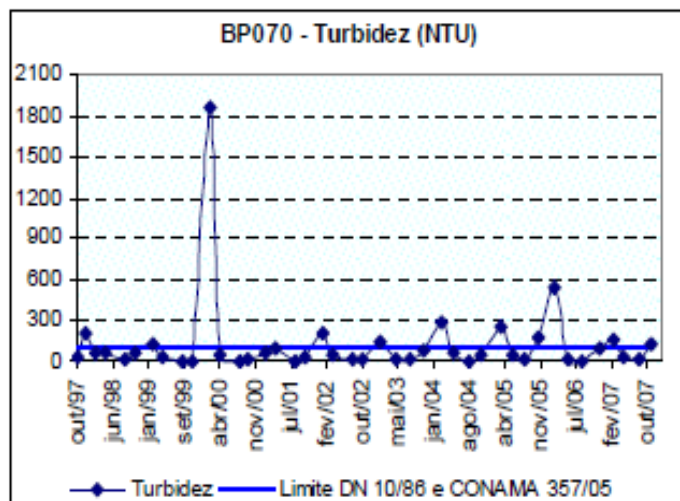
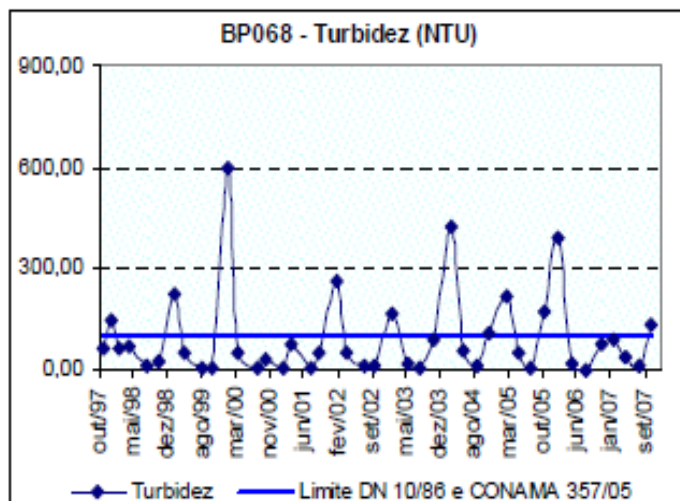
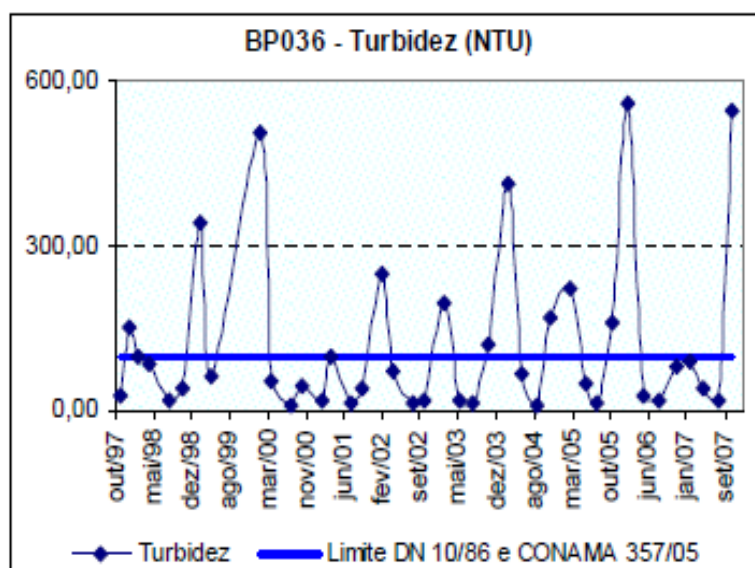


Figura 4.8. Turbidez em algumas das estações de amostragem da bacia do rio Paraopeba.
Adaptado de IGAM (2008)

A turbidez relaciona-se directamente com a quantidade de sólidos dissolvidos, que é teoricamente maior nas estações de chuvas, conforme se pode verificar na figura 4.9.

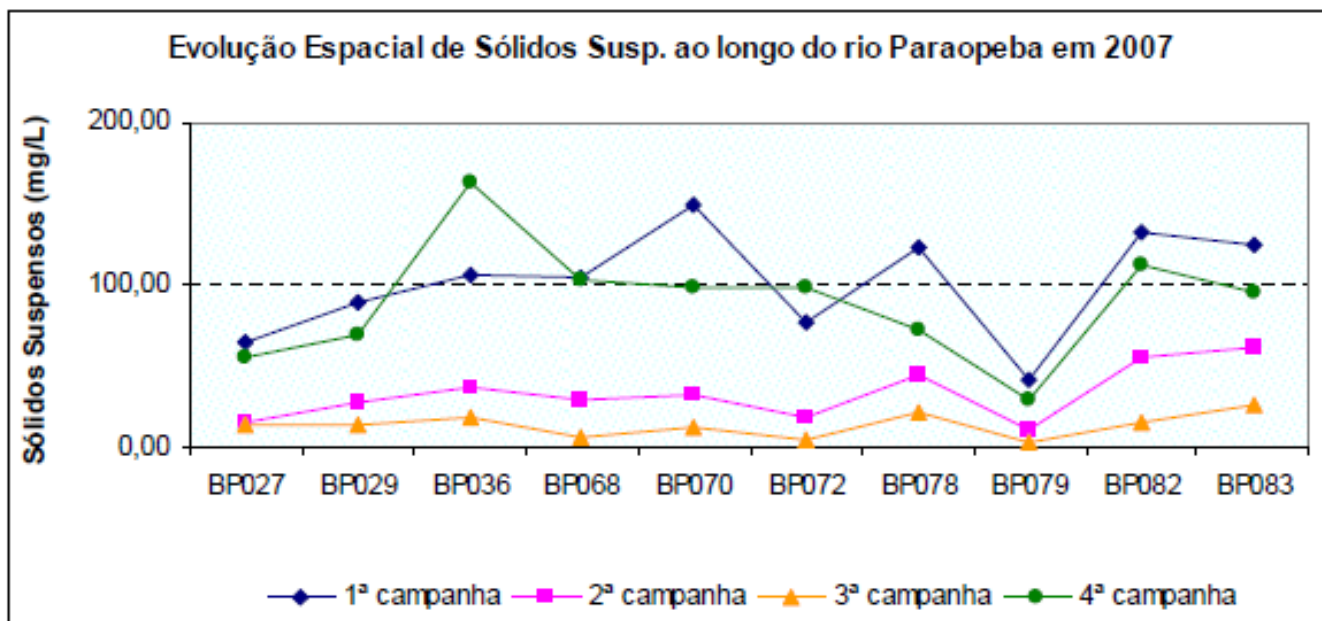


Figura 4.9. Concentração de sólidos suspensos ao longo do rio Paraopeba em 2007. Adaptado de IGAM (2008)

Para além do IQA foram ainda calculados os valores do CT (Contaminação por tóxicos). Estes mostram que os principais parâmetros que levaram a CT médias ou altas foram o azoto amoniacal, os fenóis totais (Figura 4.10), o chumbo total, o cobre dissolvido e o cianeto livre (Figura 4.11). Estes dados confirmam a contaminação por causas da agricultura e da extracção mineira conforme já referido.

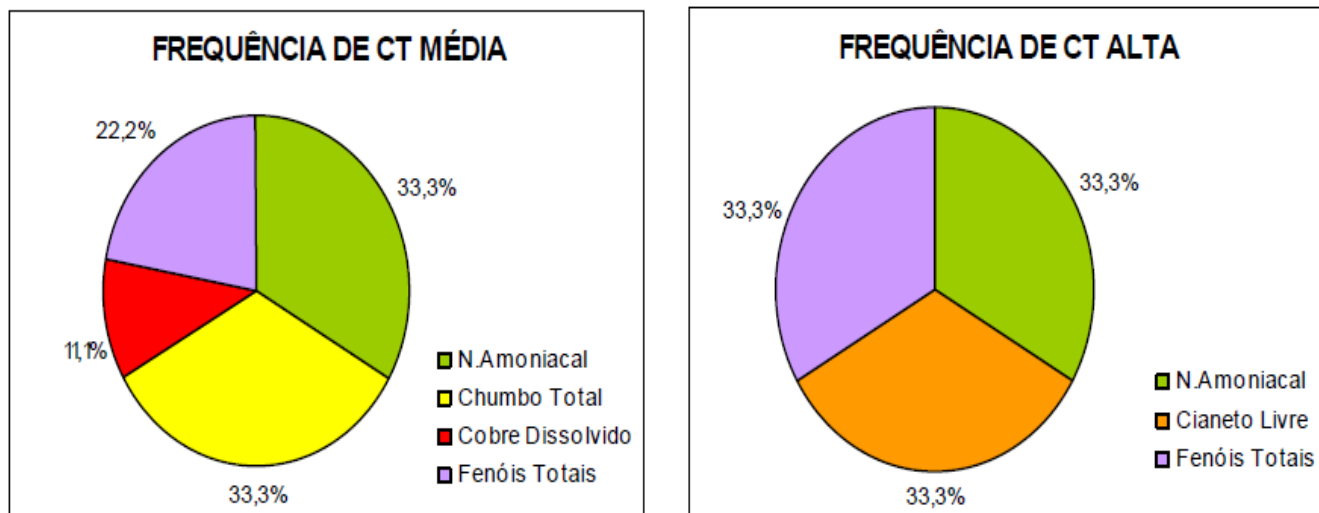


Figura 4.10. Frequência de ocorrência dos parâmetros responsáveis pela Contaminação por Tóxicos (CT) Média e Alta no ano de 2007. Adaptado de IGAM (2008)

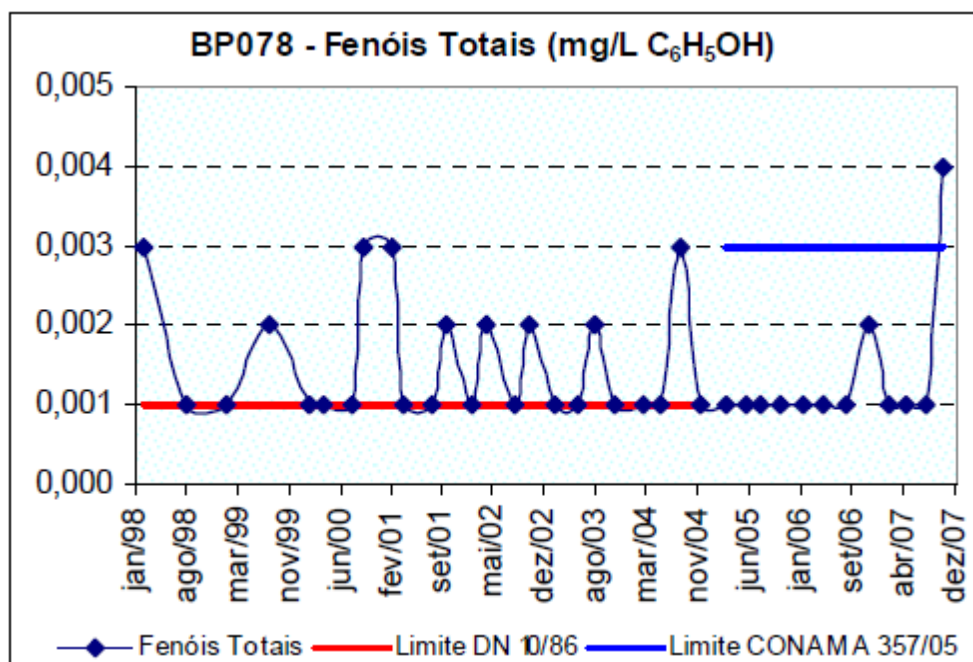


Figura 4.11. Concentração de fenóis no rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)

Para além do IQA e do CT as águas provenientes desta bacia foram ainda analisadas relativamente à concentração de outros parâmetros físico-químicos. Como exemplos temos o ferro dissolvido (Figura 4.12), o manganês total (Figura 4.13) ao longo do rio Paraopeba em 2007. Ambas as Figuras mostram como os valores medidos foram superiores aos permitidos na legislação nacional. Também o chumbo (Figura 4.14) apresenta valores superiores aos permitidos na lei brasileira.

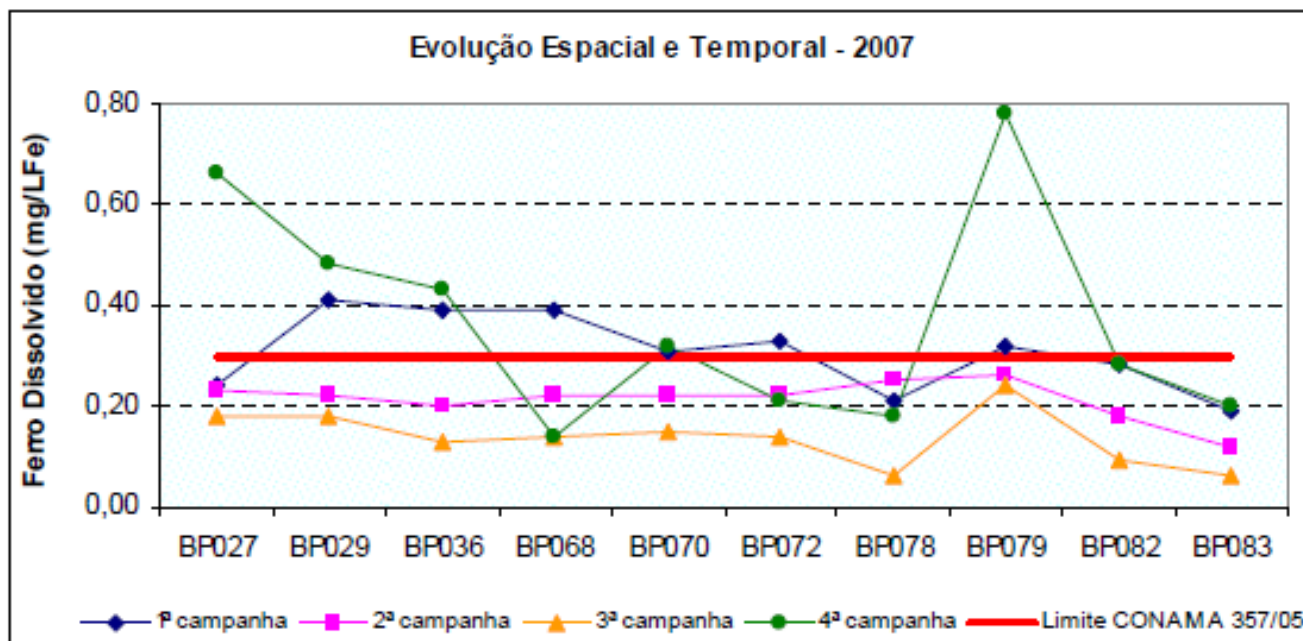


Figura 4.12. Concentração de ferro dissolvido ao longo do rio Paraopeba em 2007. Adaptado de IGAM (2008)

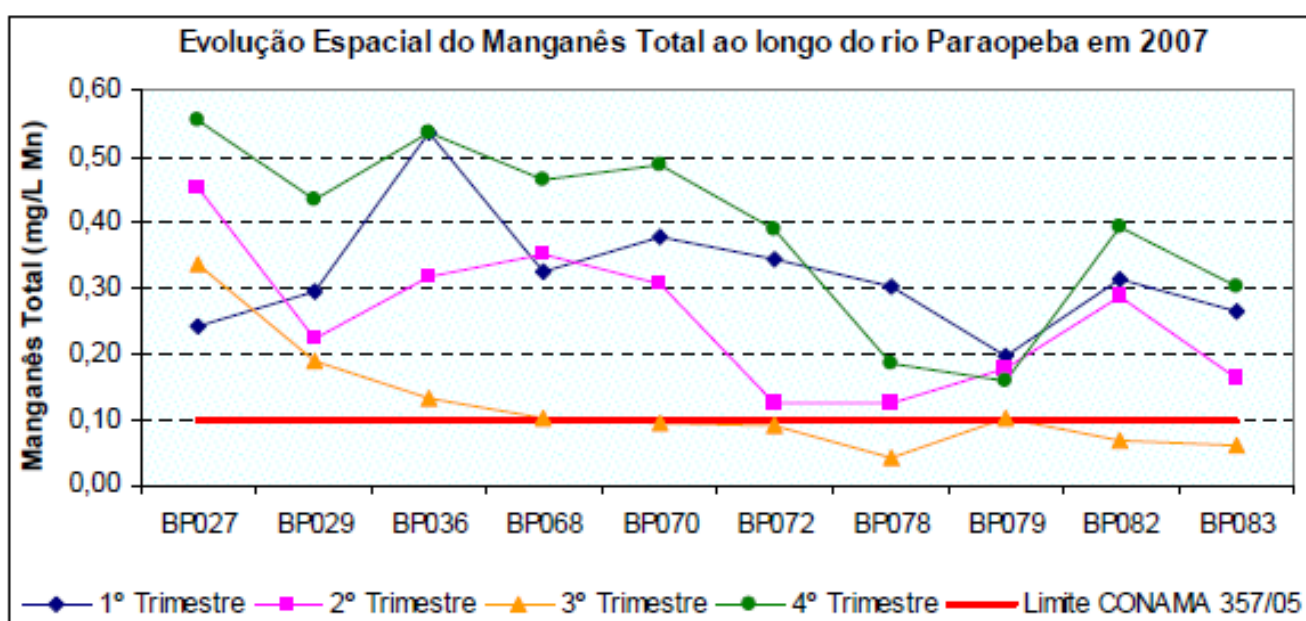


Figura 4.13. Concentração de manganês total ao longo do rio Paraopeba em 2007. Adaptado de IGAM (2008)

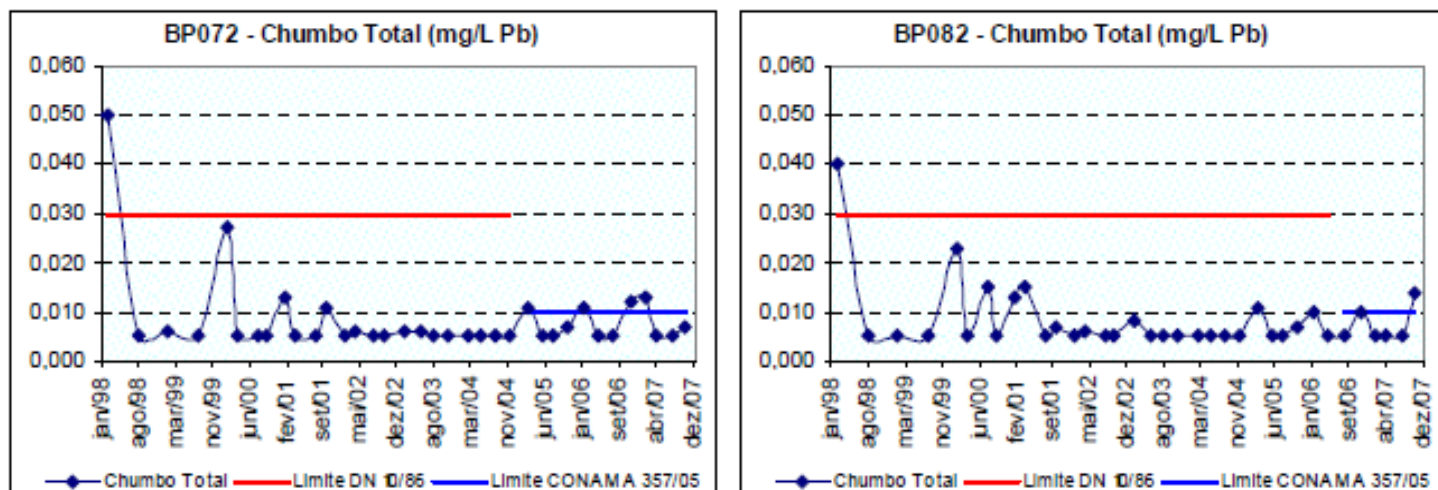


Figura 4.14. Concentração de chumbo total em duas estações de amostragem na bacia do rio Paraopeba. Adaptado de IGAM (2008)

Estes resultados permitiram a construção de cartas onde são expostos os problemas associados à bacia do rio Paraopeba (ANEXO I).

Os mesmos autores referem ainda os parâmetros que em 2007 violaram os níveis admitidos pela legislação brasileira (Figura 4.15), comparando quais, ao longo dos últimos anos de recolha de amostras, têm mostrado maior número de violações. Essa informação está disponível na Tabela 4.7, no entanto destacam-se os metais em solução com violações nos parâmetros, nomeadamente o manganês, o ferro dissolvido, o cobre, o chumbo, o cádmio, o zinco, o níquel, o mercúrio e o arsénio IGAM (2008).

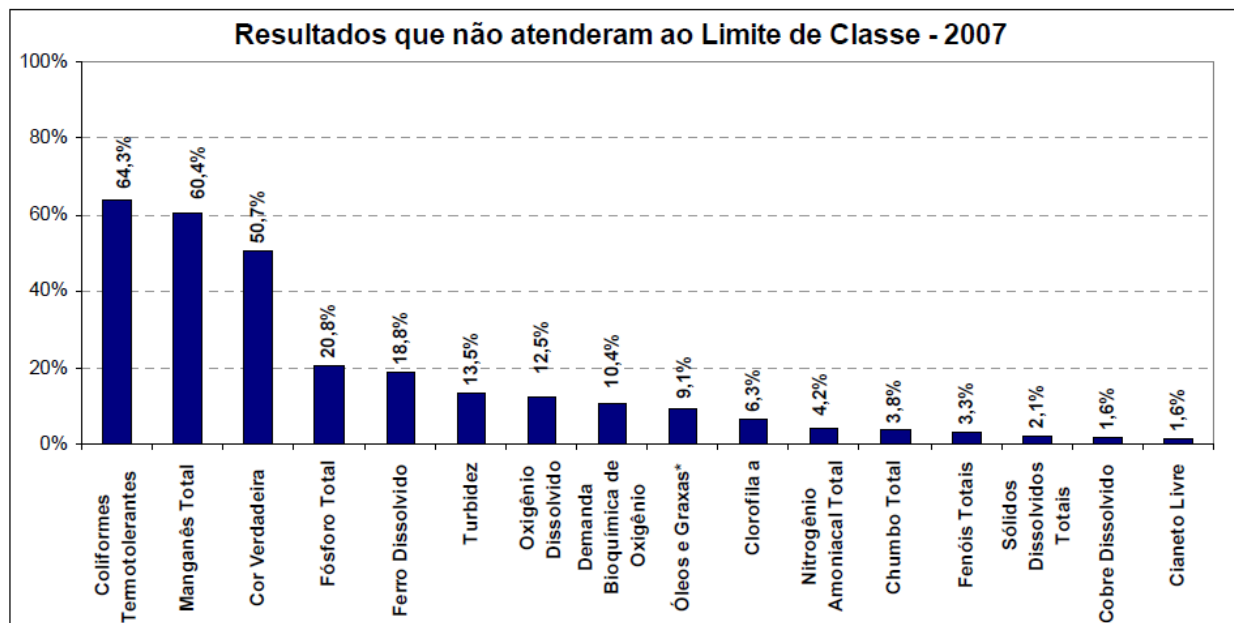


Figura 4.15. Parâmetros físico-químicos que violaram os limites estabelecidos na legislação na bacia do rio Paraopeba em 2007. Adaptado de IGAM (2008).

Tabela 4.7. Violações das concentrações máximas admitidas pela legislação brasileira dos parâmetros físico-químicos. Adaptado IGAM (2008).

PARÂMETRO	Nº DE VIOLAÇÃO	Nº TOTAL DE COLETAS	% VIOLAÇÃO
Coliformes Termotolerantes	497	766	64,9%
Manganês Total	470	761	61,8%
Coliformes Totais**	280	471	59,4%
Fósforo Total	436	779	56,0%
Cor Verdadeira	108	416	26,0%
Fenóis Totais	167	702	23,8%
Óleos e Graxas*	90	382	23,6%
Turbidez	183	779	23,5%
Ferro Dissolvido	143	779	18,4%
Demanda Bioquímica de Oxigênio	73	779	9,4%
Oxigênio Dissolvido	63	779	8,1%
Cobre Total**	22	331	6,6%
Clorofila a	6	102	5,9%
Chumbo Total	33	627	5,3%
Nitrogênio Amoniacal Total	34	779	4,4%
Cádmio Total	26	679	3,8%
Substâncias Tensoativas	17	530	3,2%
Amônia Não Ionizável**	7	514	1,4%
Cianeto Livre	6	539	1,1%
Zinco Total	4	538	0,7%
Cobre Dissolvido	1	146	0,7%
Níquel Total	3	495	0,6%
Mercúrio Total	2	371	0,5%
Arsênio Total	1	394	0,3%
Sólidos Dissolvidos Totais	1	650	0,2%
pH	1	779	0,1%
Alumínio Dissolvido	0	0	0,0%
Bário Total	0	423	0,0%
Boro Total	0	44	0,0%
Cloreto Total	0	779	0,0%
Cromo Total	0	177	0,0%
Densidade de Cianobactérias	0	3	0,0%
Nitrato	0	779	0,0%
Nitrito	0	470	0,0%
Selênio Total	0	431	0,0%
Sulfato Total	0	371	0,0%
Sulfeto	0	489	0,0%
Alumínio Total**	0	0	0,0%
Cromo III**	0	335	0,0%
Cromo VI**	0	336	0,0%

4.2. Avaliação do Potencial de Toxicidade em Solos e Sedimentos

Os teores de metais existentes nos solos podem, por vezes, atingir valores muito elevados induzindo a toxicidade em animais e acumulação em plantas facilitando a sua entrada na cadeia alimentar. Existem por outro lado plantas com propriedades específicas que lhes permite sobreviver em solos metalíferos, sendo estas interessantes para estudos de fitorremediação (González & González-Chávez, 2006). Têm sido mencionadas, por vários autores, a procura de plantas em locais enriquecidos com metais e simultaneamente identificadas várias, para estudos posteriores (Freitas *et al.*, 2004; Conesa *et al.*, 2007; Meers *et al.*, 2007; Unterbrunner *et al.*, 2007; Moreno-Jiménez *et al.*, 2009), tendo como objectivo encontrarem-se plantas autossustentáveis que possam ajudar na limpeza de ambientes poluídos. Existem também outros estudos que se concentram na possibilidade de recuperação de minas e de fitoestabilização de resíduos mineiros com plantas ibéricas tolerantes (Moreno-Jiménez *et al.*, 2009).

Estes estudos são importantes uma vez que estas plantas que colonizam espontaneamente zonas mineiras, apresentam um elevado potencial para fitoextração e /ou fitoestabilização, uma vez que já se encontram adaptadas ao clima da região e às características físico-químicas destes tipos de solos (pH baixos, elevada concentração de metais e baixa capacidade de retenção de água).

A qualidade de um sedimento tem-se tornado cada vez mais relevante para a continuidade sustentável dos ecossistemas. Nos ecossistemas aquáticos, a maioria dos contaminantes acumulam-se em ambientes sedimentares, podendo este, por sua vez, revelar-se tóxico para os organismos que vivem em contacto directo ou indirecto com os sedimentos.

Estes contaminantes podem acumular-se nos organismos entrando na cadeia alimentar, aumentando a sua concentração de nível trófico para nível trófico, provocando potenciais riscos, inclusive para o Homem. A contaminação de sedimentos, gerados em processos de cadeia de efeitos tóxicos, constitui um tema de interesse mundial, particularmente em áreas com forte histórico de actividades industriais (Mendoza, 1998; Sousa e Nipper, 2002). Torna-se então cada vez mais importante a elaboração de análises químicas a sedimentos de forma a identificar possíveis contaminações com o objectivo de evitar ou minimizar efeitos negativos provocados por este tipo de contaminação.

4.2.1. Mina de São Domingos

A área envolvente à mina de São Domingos é constituída principalmente por zonas de acumulação de resíduos, originados pela anterior exploração mineira, onde a vegetação é muito escassa. As plantas autóctones junto à linha de água da mina de São Domingos são, na sua maioria, *Juncus effusus* L. e *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera. De referir que, a planta *Erica andevalensis* é uma planta nativa da região sendo o seu habitat as escombrelas de minas e solos ricos em metais. Um dos objectivos deste estudo prendeu-se, com a avaliação da potencial toxicidade dos solos, e a previsão da disponibilidade e mobilidade dos metais nos solos nas imediações da mina e a sua transferência para a flora selvagem e recursos hídricos.

Foram igualmente recolhidas e analisadas algumas amostras de sedimentos da linha de água, de forma a avaliar a influência da mina de São Domingos nos seus teores em metais pesados, sendo o principal objectivo desta análise, a avaliação da potencial toxicidade dos sedimentos, e a previsão da disponibilidade e mobilidade dos metais nas referidas amostras nas imediações da mina, assim como a sua transferência para a flora selvagem à semelhança das análises realizadas nos solos da mesma zona mineira.

Foram avaliados a potencial toxicidade dos solos e sedimentos da linha de água circundante à mina, e a previsão da disponibilidade e mobilidade dos metais nas componentes sólidas (solos e sedimentos) das imediações da mina, através da análise de várias fracções dos metais, extraídas sequencialmente e através de *áqua regia*, representando esta última o total das fracções extraíveis e, portanto, com possibilidade de serem mobilizadas para o meio através de lixiviação.

Para os solos, os resultados referentes aos teores totais extraíveis dos elementos metálicos estudados encontram-se na tabela 4.8.

Tabela 4.8. Valores de pH e os teores de Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro, Níquel e Manganês dos solos amostrados na mina de São Domingos.

Amostra	pH	As (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Ni (ppm)	Mn (ppm)
SD Solo 1	3,34	64,01	218,05	29,15	92,85	83,03	4,76	11,88	690,00
SD Solo 2	4,10	7,14	79,17	33,24	115,49	60,12	4,69	23,16	926,12
SD Solo 6	3,97	4,61	152,70	22,73	618,70	863,65	7,42	32,24	643,50
Mínimo	3,34	4,61	79,17	22,73	92,85	60,12	4,69	11,88	643,50
Média	3,80	25,25	149,97	28,37	275,68	335,60	5,62	22,43	753,21
Máximo	4,10	64,01	218,05	33,24	618,70	863,65	7,42	32,24	926,12

Como se pode verificar na tabela 4.8, o pH das amostras de solo apresentam valores entre os 3,34 e 4,10 podendo considerar-se que se trata de solos ácidos. Tendo como objectivo a avaliação das concentrações totais das fracções extraíveis de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês obtido nos solos analisados, recolhidos na mina de São Domingos, foram comparados os teores obtidos com os valores médios existentes na crosta continental e também com outros valores mencionados na bibliografia.

A concentração média natural de arsénio em solos não contaminados varia entre 0,1 e 170 ppm. O arsénio é um elemento vestigial na crosta terrestre, sendo o 20º elemento mais abundante com uma concentração de 1,5 a 2 ppm (Reimann and Caritat, 1998). Os teores de arsénio identificados nas amostras de solo analisadas mostram que os solos possuem concentrações elevadas do elemento, encontrando-se porém, ainda dentro do intervalo considerado para os solos não contaminados por arsénio. Relativamente ao intervalo considerado para a concentração do mesmo elemento na crosta terrestre, as concentrações obtidas ultrapassam em muito esse intervalo. O valor médio de chumbo para diferentes solos foi calculado como sendo, em média, 25 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), e o teor de chumbo na crosta continental é de 14,8 ppm (Wedephol, 1995). Os teores de chumbo obtidos nestas amostras de solos são muito superiores aos reportados como valores médios, sendo que são apresentados valores cerca de cinco vezes superiores. A concentração de crómio varia de acordo com a natureza das rochas ou sedimentos, sendo as maiores concentrações encontradas principalmente associadas a grãos de pequenas dimensões. De acordo com Richard & Burg (1991) a concentração típica de crómio na litosfera é de cerca de 2,4 ppm e nos solos de 1,9 ppm. Os teores de crómio nas amostras de

solos analisadas ultrapassam bastante, quer os valores tidos como médios nos solos, que na litosfera.

Os teores totais de zinco detetados nos solos de São Domingos apresentam teores totais em média duas vezes superiores ao teor médio mundial deste elemento nos solos, 50 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), e ao teor de zinco na crosta continental, 65 ppm (Wedphol, 1995). De acordo com (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), os valores médios de cobre nos diferentes tipos de solos em todo o mundo, encontram-se no intervalo compreendido entre 20 e 30 ppm, sendo o teor de cobre na crosta continental de 25 ppm (Wedephol, 1995). Os teores de cobre obtidos nos solos recolhidos na mina de São Domingos, são muito superiores ao intervalo considerado para o teor deste elemento na crosta continental, revelando a nítida toxicidade dos solos uma vez que solos com teores de cobre superiores a 100 ppm são considerados solos contaminados (Oliveira, 1997). Segundo Wedephol, 1995, o teor em ferro na crosta continental é cerca de 4,32%. Quando observamos o teor de ferro determinado nas amostras de solo de São Domingos, verifica-se que estes podem ser considerados como solos não contaminados, uma vez que o seu teor neste elemento se encontra dentro ou perto do teor admitido para a crosta continental, exceto no caso do solo 6, o qual apresenta uma percentagem de ferro na ordem dos 7,42%.

O manganês associa-se ao ferro em processos geoquímicos, sendo que durante os processos de alteração do manganês, o ferro contido numa grande variedade de minerais é oxidado, podendo ser mobilizado (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). O teor médio de manganês na generalidade dos solos é de 437 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), sendo o seu teor na crosta continental de 716 ppm (Wedephol, 1995). Os teores de manganês obtidos nestas amostras de solos são variáveis, uma vez que o solo 1 e 6 apresentam teores dentro do intervalo mencionado na bibliografia; no entanto, o solo 2 possui um teor em manganês superior ao teor médio de manganês na generalidade dos solos minerais e ao existente na crosta continental. É importante mencionar que os compostos de manganês são constituintes de elevada importância nos solos uma vez que é um elemento essencial à nutrição das plantas e que controla a actividade microbiana dos solos. A sua mobilidade nos solos é frequente e encontrar-se relacionada com o pH e o potencial redox (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). A percentagem de níquel na crosta terrestre é de cerca de 0,01%, ou seja 100 ppm. Os teores de níquel obtidos nas amostras são todos inferiores a 100 ppm, significando por isso que o teor encontrado nas

amostras de solos de São Domingos se encontram dentro dos limites considerados para a crosta terrestre.

Os factores de enriquecimento são geralmente utilizados para determinar e caracterizar a amplitude de uma dada contaminação por metais num meio natural (Lee *et al.*, 1997; Voutsas *et al.*, 2002; Tokalıoğlu *et al.*, 2003). De forma a se avaliarem os graus de contaminação de um determinado metal, são estabelecidas comparações entre as suas concentrações no meio e as respectivas concentrações na crosta continental (Lee *et al.*, 1997; Atgin *et al.*, 2000). Neste estudo foram determinados os factores de enriquecimento (FR) relativamente ao ferro, para os solos (tabela 4.8) de São Domingos, a partir dos teores dos diferentes metais determinados nas amostras, de acordo com a equação 4.1.

$$FE = \frac{(Cx/CFe) \text{ Solo ou Sedimento}}{(Cy/CFe) \text{ Crosta Continental}}$$

Equação 4.1

Onde (Cx/CFe) Solo / Sedimento é a razão da concentração do elemento a ser determinado (Cx) em relação à do ferro (CFe) da amostra de solo ou sedimento e (Cy/CFe) Crosta Continental é a razão da concentração de referência na crosta continental (Atgin *et al.*, 2000).

Regra geral, valores de FE inferiores a 5,0 não são considerados significativos, uma vez que esses pequenos enriquecimentos podem surgir das diferenças na composição do solo local e no solo de referência utilizado para o cálculo de FE (Atgin *et al.*, 2000; Voutsas *et al.*, 2002). Porém, ainda não existe um sistema de classificação ou categorização do grau de poluição aceite para a metodologia do FE. Foi proposto em 2000, por Sutherland, um sistema constituído por cinco categorias: FE <2 enriquecimento em estado de carência mínima, FE = 2-5 enriquecimento moderado, FE = 5-20 enriquecimento significativo, FE = 20-40 enriquecimento muito grande, e FE > 40 enriquecimento extremamente elevado. Sutherland, (2000) e Reimann & Caritat, (2005) afirmaram, no entanto, que o FE deve ser utilizado de uma forma mais cuidadosa não podendo fornecer uma indicação fiável do grau de interferência humana com o meio ambiente global.

Os factores de enriquecimento calculados de acordo com a equação 4.1 encontram-se descritos na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Factores de enriquecimento do arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel e manganês nos solos da Mina de S. Domingos.

Amostra	FE As	FE Pb	FE Cr	FE Zn	FE Cu	FE Ni	FE Mn
SD Solo 1	32,01	14,73	12,15	1,43	3,32	0,12	0,96
SD Solo 2	3,57	5,35	13,85	1,78	2,40	0,23	1,29
SD Solo 6	2,31	10,32	9,47	9,52	34,55	0,32	0,90
Mínimo	2,31	5,35	9,47	1,43	2,40	0,12	0,90
Média	12,63	10,13	11,82	4,24	13,42	0,22	1,05
Máximo	32,01	14,73	13,85	9,52	34,55	0,32	1,29

Tendo em conta o sistema de classificação proposto por Sutherland (2000) e analisando os valores de cada um dos factores de enriquecimento obtidos nos solos pode-se avaliar o grau de contaminação em arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel e manganês na zona estudada.

Os resultados evidenciam a existência de um enriquecimento em arsénio muito grande no solo 1 (FE = 20 – 40), significativo no solo 2 (FE = 5-20) e moderado no solo 6 (FE = 2-5). Os resultados indicam a existência de um enriquecimento em chumbo significativo, traduzido pelos valores de FE (máximo FE = 5-20) obtidos nos solos analisados. Relativamente aos valores de FE obtidos para o crómio observa-se que todos os solos possuem um enriquecimento significativo (FE = 5-20). Os valores do factor de enriquecimento calculados para o Zn traduzem um enriquecimento em estado de carência mínima para o solo 1 e 2 (FE <2), sendo que no caso do solo 6 o FE corresponde a um enriquecimento significativo (FE = 5-20). Relativamente aos valores de FE obtidos para o cobre estes são moderados no caso do solo 1 e 2 (FE = 2-5) e possuem um enriquecimento muito grande no caso do solo 6 (FE = 20-40). Em relação ao enriquecimento em manganês todos os solos analisados apresentam valores de FE em estado de carência mínima, não possuindo neste caso enriquecimento neste elemento. Relativamente ao

níquel todos os solos analisados possuem um factor de enriquecimento em estado de carência mínima ($FE < 2$).

Este estudo permite concluir que as amostras de solos recolhidas na mina de São Domingos possuem elevadas concentrações de metais, nomeadamente arsénio, chumbo, crómio e cobre. O enriquecimento neste elementos não é uniforme, verificando-se no solo 1 um maior enriquecimento de arsénio e chumbo, no solo 2 um maior enriquecimento de crómio e no solo 6 um maior enriquecimento de cobre e zinco. Os factores de enriquecimento obtidos nestas amostras de solo estão relacionados com as actividades desenvolvidas ao longo da zona mineira e, conseqüentemente com a sua localização geográfica. Os solos 1 e 2, ricos em arsénio, chumbo e crómio foram recolhidos numa zona mais distante da antiga corta da mina denominada Achada do Gamo. Esta zona possui uma barragem, construída com os próprios sedimentos provenientes da corta da mina, que forma uma bacia de decantação, sendo que os sedimentos transportados pela linha de água que atravessa toda a anterior zona mineira se depositam no fundo desta bacia. Desta forma o enriquecimento destes elementos metálicos nestas amostras pode ser justificado pela sua localização geográfica dados os factores anteriormente mencionados. O solo 6 foi recolhido mais próximo da corta da mina o que justifica o seu forte enriquecimento em cobre e zinco que foram os principais metais explorados nesta antiga zona mineira.

Relativamente aos sedimentos da linha de água da Mina de São Domingos, apresentam-se na tabela 4.10 os valores de pH e os teores de Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro, Níquel e Manganês.

Tabela 4.10. Valores de pH e os teores de Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro, Níquel e Manganês dos sedimentos recolhidos na linha de água da mina de São Domingos.

Amostra	pH	As (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Ni (ppm)	Mn (ppm)
SD Sed 1	3,07	48,35	168,99	23,03	108,17	52,22	6,47	8,40	323,85
SD Sed 2	2,47	96,16	1917,75	13,55	84,45	228,60	9,50	7,00	96,00
SD Sed 4A	2,58	58,29	3914,40	29,83	168,50	390,80	14,03	28,00	250,00
SD Sed 4B	3,52	51,79	1826,40	7,00	36,81	87,71	9,19	3,50	31,00
SD Sed 4C	3,40	10,86	79,06	27,68	68,15	72,59	9,55	7,60	124,97
SD Sed 5A	2,74	38,72	9927,36	14,19	984,75	1468,17	12,65	7,13	88,86
SD Sed 5B	3,42	22,46	14616,00	23,48	188,75	360,75	6,17	10,71	100,50
SD Sed 6	3,62	33,26	738,90	17,75	120,08	183,23	9,58	8,21	87,50
Mínimo	2,47	10,86	79,06	7,00	36,81	52,22	6,47	3,50	31,00
Média	3,10	44,99	4148,61	19,56	219,96	355,51	9,64	10,07	137,84
Máximo	3,62	96,16	14616,00	27,68	984,75	1468,17	14,03	28,00	323,85

Como se pode verificar na tabela 4.10, o pH das amostras apresentam valores entre os 2,47 e 3,62 podendo considerar-se que se trata de sedimentos muito ácidos. Tendo como objectivo a avaliação das concentrações totais de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês obtido nos sedimentos analisados, foram comparados os teores obtidos com os valores médios existentes na crosta continental, à semelhança do efectuado para os solos da mesma zona.

Relativamente ao arsénio, os valores dos sedimentos ultrapassam o intervalo considerado na tabela 4.15. para o teor médio na litosfera deste elemento. O teor médio de chumbo presente na crosta continental é de 14,8 ppm. Os teores de chumbo obtidos nas amostras de sedimentos são muito superiores aos reportados como normais, sendo que são apresentados valores cerca de cinco vezes superiores. Relativamente aos teores de crómio detetados nas amostras pode-se dizer, quando comparados ao valor médio do seu teor na crosta continental, 2,4 ppm, que todos os sedimentos a apresentam elevadas concentrações de crómio que ultrapassam largamente esse valor. Os teores de zinco analisados nas amostras são também, de forma geral, muito superiores ao teor deste elemento na crosta continental, cerca de 65 ppm, assim como os teores de cobre, muito superiores ao intervalo considerado para o teor deste elemento na crosta continental que é de cerca de 25 ppm.

Quando observamos o teor de ferro quantificado nestas amostras verifica-se que os sedimentos possuem teores superiores ao considerado para a crosta continental (4,32%, de acordo com Wedephol, 1995). Com valores, em média inferiores aos verificados nos solos da região, os teores de manganês dos sedimentos encontram-se dentro dos valores admitidos para o teor deste elemento na crosta continental, cerca de 716 ppm. Os teores de níquel contabilizados nas amostras são também, de forma geral, muito inferiores ao teor deste elemento na crosta continental, cerca de 100 ppm. Os factores de enriquecimento foram igualmente determinados para estas amostras sendo realizadas as mesmas análises (tabela 4.11), partindo dos teores determinados nas amostras para os diferentes metais de acordo com a equação 4.1.

Tabela 4.11. Factores de enriquecimento do arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre e manganês nos sedimentos de S. Domingos.

Amostra	FE As	FE Pb	FE Cr	FE Zn	FE Cu	FE Ni	FE Mn
SD Sed 1	24,18	11,42	9,60	1,66	2,09	0,08	0,45
SD Sed 2	48,08	129,58	5,65	1,30	9,14	0,07	0,13
SD Sed 4A	29,15	264,49	12,43	2,59	15,63	0,28	0,35
SD Sed 4B	25,90	123,41	2,92	0,57	3,51	0,04	0,04
SD Sed 4C	5,43	5,34	11,53	1,05	2,90	0,08	0,17
SD Sed 5A	19,36	670,77	5,91	15,15	58,73	0,07	0,12
SD Sed 5B	11,23	987,57	9,78	2,90	14,43	0,11	0,14
SD Sed 6	16,63	49,93	7,40	1,85	7,33	0,08	0,12
Mínimo	4,94	5,34	2,92	0,57	2,09	0,04	0,04
Média	22,49	280,31	8,15	3,38	14,22	0,10	0,19
Máximo	43,71	987,57	12,43	15,15	58,73	0,28	0,45

Os resultados traduzem um enriquecimento em arsénio nas amostras que varia entre um FE significante (FE =5-20), um FE muito grande (FE= 20-40) e um FE Extremamente elevado (FE > 40). Os resultados indicam a existência de um enriquecimento em chumbo extremamente elevado traduzido pelos valores de FE (máximo FE > 40) obtidos nos sedimentos analisados. Os teores de crómio encontrados nestas amostras de sedimentos traduzem um enriquecimento na maioria significante (FE = 5-20). Os valores do factor de enriquecimento calculados para o zinco apontam para um enriquecimento em estado de carência mínima para os sedimentos 1, 2, 4B, 4C e 6 (FE <2), sendo que nos restantes o FE corresponde a um enriquecimento significante a

moderado ($FE = 2-5$, $FE = 5-20$). Relativamente aos valores de FE obtidos para o cobre estes são na maioria das amostras moderados e significantes ($FE = 2-5$, $FE = 5-20$) à exceção do sedimento 5A, localizada numa zona de maior proximidade com a corta da mina, que possui um enriquecimento extremamente elevado ($FE > 40$). Em relação ao enriquecimento em manganês todos os solos analisados apresentam valores de FE em estado de carência mínima, não possuindo neste caso enriquecimento neste elemento. Os valores do factor de enriquecimento calculados para o níquel traduzem um enriquecimento em estado de carência mínima para todos os sedimentos analisados.

Este estudo permite concluir que as amostras de sedimentos recolhidas na mina de São Domingos possuem elevadas concentrações de metais, nomeadamente arsénio, chumbo, crómio e cobre existindo um notável enriquecimento destes metais junto à zona de maior impacto, especialmente em chumbo à semelhança das amostras de solo recolhidas na mesma mina. Os elevados teores nestes metais pesados associam-se a elevadas concentrações de ferro, com valores nos sedimentos que oscilam entre 6,47 % e 14,03 %.

4.2.2. Bacia do Paraopeba

Como já foi referido anteriormente foram recolhidos solos e sedimentos de escorrência na zona da Bacia do Paraopeba e sedimentos fluviais na sub-bacia do Maranhão (zona de forte influência mineira e de lançamento de efluentes domésticos e industriais). Estas amostras encontram-se descritas nas tabelas 4.12 e 4.13.

Tabela 4.12. Descrição e localização das amostras de solos e sedimentos de escorrência recolhidos na bacia do Paraopeba.

Amostras	Local	Descrição
AP 1	Bacia do Rio Brumado/ Camapuã- Entre-Rios de Minas	Latossolo vermelho típico. A montante das minerações
AP 2	Bacia do Rio Brumado/ Camapuã-margem do rio Brumado	Neossolo flúvico. A montante das minerações
AP 3	Bacia do Rio Brumado/ Camapuã-margem do rio Camapuã- Jaceaba	Argissolo. Solo com horizonte A > 30 cm. Térmitas. A montante das minerações
AP 4	Bacia do Rio Brumado/ Camapuã-Belo Vale	Neossolo litólico. Em frente a uma grande extracção mineira (Vale). Não tem influência directa da mineração
AP 5	Bacia do Rio Brumado/Camapuã-Mina do Engenho/Mina Casa da Pedra	Sedimento de amostra de escorrência da mineração
AP 6	Bacia do Rio Brumado/Camapuã-Mina do Engenho/Mina Casa da Pedra	Neossolo litólico. Perfil em frente da lagoa de escorrência
AP 7	Bacia do Rio Manso- Estrada Itaguara/ Crucilândia	Argissolo vermelho. Fora da influência de mineração
AP 8	Bacia do Rio Manso-Itatiaiuçu	Sedimento (seco) de escorrência de mineração. Zona abandonada. Mineração de porte médio mais acima em cota
AP 9	Bacia do Rio Manso-Itatiaiuçu	Argissolo cascalhento (mesma zona do sedimento de escorrência)
AP 10	Zona de grandes complexos de mineração próximo de Igarapé	Neossolo litólico. Solo na zona de exploração. Grandes afloramentos de quartzito do outro lado da estrada (mesma exploração)
AP 11	Zona de grandes complexos de mineração próximo de Igarapé	Sedimento de escorrência (zona de mineração activa)
AP 12	A caminho de Moeda. Zona de mineração abandonada	Sedimento de escorrência seco (zona de mineração abandonada)
AP 13	A caminho de Moeda. Zona de mineração abandonada	Perfil de solo sobre xisto. Neossolo litólico
AP 14	Ex-viaduto das Almas. Zona a jusante de grande mineração-Extracção de Minérios Serra da Moeda.	Sedimento de escorrência (lagoa de decantação situada mais abaixo da antiga zona de exploração (entretanto estabilizada-taludes vegetados)
AP 15	Zona mais baixa do local da actual extracção (vedado) Mineração em actividade (Extracção de Minérios Serra da Moeda) - MSM	Latossolo vermelho. Microtrincheira em frente da lagoa de decantação. Situado mais em cima em cota relativamente às amostragens

Tabela 4.13. Descrição e localização das amostras de sedimentos fluviais recolhidos na sub-bacia do Maranhão.

Amostras	Local	Descrição
APB1	Sedimentos do Córrego ventura Luís a jusante da Mina Morro da Mina e de Lavras. Pedreiras de granito	Sedimento da margem
APB2	Sedimento da margem do encontro dos rios Bananeira e Ventura Luis. Início do rio Maranhão	Sedimento da margem
APB3	Sedimento rio Maranhão. Drenagem cidade de Lafayette (indústria e esgotos). Mineração. Urb. Nas margens	Sedimento da margem
APB4	Sedimentos da margem esquerda do Maranhão no encontro com o Paraopeba. Minerações de Fe a montante	Sedimento da margem
APB5	Sedimento na margem direita do Paraopeba no encontro com o Maranhão.	Sedimento da margem

Como se pode verificar nas tabelas 4.12 e 4.13 foram recolhidas amostras de solos e sedimentos de escorrência que se encontram tanto fora como dentro da zona de influência das actividades mineras, sendo que alguns solos foram mesmo recolhidos no interior do espaço ocupado pelas minas. Os solos localizados na bacia fora da influência das explorações mineiras, representam o *background* geoquímico da região, servindo de comparação para a avaliação do grau de contaminação das regiões mais fortemente influenciadas por esta actividade.

Nas tabelas 4.14 e 4.15 apresentam-se os valores de pH e os teores de Arsénio, Chumbo, Crómio, Zinco, Cobre, Ferro, Níquel e Manganês dos solos e sedimentos de escorrência recolhidos na região do Alto Paraopeba.

Tabela 4.14. Valores de pH e os teores de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês dos solos recolhidos na região do Alto Paraopeba.

Amostra	pH	Eh	As (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Ni (ppm)	Mn (ppm)
AP 1	6,26	387,40	0,52	7,50	147,63	53,47	73,95	11,15	23,62	472,20
AP 2	6,72	429,40	0,42	15,73	33,74	21,28	12,67	4,13	10,19	239,28
AP 3	6,50	416,00	0,55	11,43	64,78	27,44	8,07	5,94	11,41	250,47
AP 4	5,09	405,50	0,14	19,00	9,08	18,69	4,00	8,64	3,84	274,43
AP 6	7,15	387,00	0,32	13,00	20,10	20,07	5,00	11,75	5,07	425,25
AP 7	4,64	292,20	0,05	26,30	354,97	60,08	20,50	3,40	43,09	232,96
AP 9	7,81	252,20	1,16	14,91	599,62	43,58	40,50	7,66	109,38	106,24
AP 10	7,34	235,10	0,49	25,00	24,07	27,81	3,50	7,67	11,93	24,13
AP 13	6,95	267,50	0,03	9,90	9,77	25,33	7,00	12,27	3,19	882,67
AP 15	6,85	310,00	0,16	17,40	35,00	27,92	5,50	11,88	4,33	9617,65
Mínimo	4,64	235,10	0,03	7,50	9,08	18,69	4,00	4,13	3,19	24,13
Média	6,53	338,23	0,38	16,02	129,88	32,57	18,07	8,45	22,61	1252,53
Máximo	7,81	429,4	1,16	26,30	599,62	60,08	73,95	12,27	109,38	9617,65

Como se pode verificar na tabela 4.14, o pH das amostras de solo apresentam valores entre os 4,64 e 7,81, verificando-se características ácidas apenas em duas amostras, AP 4 e AP 7, sendo que estas amostras se encontram em zonas não afectadas directamente pela contaminação. Estes valores de pH baixo representam as situações normais em solos Lateríticos de regiões tropicais. Pela sua posição geográfica, fora das regiões de extracção mineira, representando o *background* geoquímico da região, não se encontram sob o influência dos grupos OH⁻, libertados pelas zonas mineralizadas em óxidos de Ferro, mecanismo que aumentaria o seu pH.

Tendo como objectivo a avaliação das concentrações totais das fracções extraíveis de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês dos solos analisados, recolhidos na região do Ato Paraopeba, foram comparados os teores obtidos com os valores médios existentes na crosta continental e também com outros valores mencionados na bibliografia, à semelhança do que já foi realizado para os solos da mina de São Domingos.

De acordo com a bibliografia consultada (Wedephol, 1995) os teores médios dos elementos analisados na crosta continental são:

Tabela 4.15. Teores médios na crosta continental dos elementos analisados (Wedephol, 1995, Pb, Zn, Cu, Fe e Mn, Reimann and Caritat, 1998, As e Richard & Burg, 1991, Cr)

Elementos	Teor médio na Crosta Continental
Arsénio (As)	1,5 a 2 ppm
Chumbo (Pb)	14,8 ppm
Crómio (Cr)	2,4 ppm
Zinco (Zn)	65 ppm
Cobre (Cu)	25 ppm
Ferro (Fe)	4,32%
Níquel (Ni)	100 ppm
Manganês (Mn)	716 ppm

De acordo, com os valores obtidos para o arsénio nos solos analisados indicados na tabela 4.14 e com o teor médio de arsénio na crosta terrestre, compreendido entre 1,5 e 2 ppm (tabela 4.15), verifica-se que a média dos valores de arsénio obtidos nas amostras de solos da bacia do Alto Paraopeba é sempre inferior a este intervalo, não existindo portanto, qualquer sinal de contaminação relativamente a este elemento. Os valores são igualmente muito semelhantes entre as amostras colhidas fora e dentro da influência das explorações mineiras, o que uma vez mais denota a ausência de contaminação antrópica nos solos no que respeita ao arsénio.

O teor médio de chumbo presente na crosta continental é de 14,8 ppm. Os teores de chumbo obtidos nas amostras de solos são maioritariamente superiores a estes valores médios. Contudo, comparando os valores deste elemento nas diferentes amostras, não se verifica uma distribuição dos valores mais elevados nos solos situados apenas nas zonas de influência mineira, verificando-se, por vezes o oposto, como é o caso das amostras AP7, que apresentando o valor em Pb mais elevado, se situa na Bacia do Rio Manso, fora da influência de qualquer processo extractivo. Relativamente aos teores de crómio analisados nas amostras pode-se dizer, quando comparados ao valor médio na crosta continental, 2,4 ppm, que todos os solos apresentam elevadas concentrações de crómio, ultrapassando largamente esse valor. À semelhança do chumbo, o crómio tem valores igualmente elevados nos solos situados a montante da área das minerações, o que aponta para valores elevados deste elemento relacionados com a natureza litológica da região onde se podem identificar três principais tipos de solos (1) Argissolo, com

origem em diversos materiais geológico e uma forte percentagem de argila, (2) Latossolo vermelho, oriundo de rochas máficas nomeadamente basaltos e (3) Neossolos Flúvicos, com origem em sedimentos recentes do Quaternário. Relativamente às amostras que apresentam valores de crómio mais elevados (AP9, AP7, AP1 e AP3), apenas a amostra AP9, com a concentração mais elevada representa um Argissolo cascalhento localizado numa área de exploração, correspondendo os restantes, a solos aflorantes a montante destas áreas. Os teores de zinco, para todas as amostras analisadas são inferiores ao teor deste elemento na crosta continental, cerca de 65 ppm, registando-se, novamente, os valores mais elevados em amostras de solo laterítico vermelho (AP1) e argissolo vermelho (AP7), localizados a montante das explorações mineiras. Os teores de cobre dos solos são, de forma geral, inferiores ao intervalo considerado para o teor deste elemento na crosta continental que é de cerca de 25 ppm, embora existam algumas amostras com teor superior a 25 ppm nomeadamente a AP1 e AP9. Estas amostras correspondem a um latossolo vermelho típico e a um argissolo cascalhento, respectivamente (tabela 4.10), que se localizam a montante da mineração (AP 1) e numa zona de mineração média (AP 9), o que se relaciona de forma directa com os mais elevados teores de cobre determinados. Relativamente ao zinco, as amostras de solo analisadas encontram-se maioritariamente abaixo do valor considerado para a crosta terrestre (100 ppm), com a exceção da amostra AP 9 que se encontra numa zona de mineração de média intensidade e que ultrapassa um pouco esse valor.

Segundo Wedephol (1995) o teor em ferro na crosta continental é de cerca de 4,32%. Quando observamos o teor de ferro analisado nestas amostras verifica-se que os solos possuem, na sua maioria, elevadas concentrações deste metal, ultrapassando o teor médio de ferro na crosta continental, o que denota a grande concentração de minerais ricos em ferro nas litologias desta região do Quadrilátero Ferrífero. Os mais elevados teores estão relacionados com solos localizados nas zonas de exploração mineral (AP13, AP15, AP1, AP6, AP4). Os teores de manganês obtidos nestas amostras encontram-se dentro dos valores admitidos para o teor deste elemento na crosta continental, cerca de 716 ppm exceto nas amostras AP 13 e AP 15. A primeira amostra trata-se de um neossolo litólico de uma zona de exploração abandonada e, a segunda, a um latossolo vermelho recolhido na zona em frente a uma lagoa de decantação, o que pode justificar os maiores teores em manganês como influência da exploração mineral.

Da análise destes teores totais de elementos metálicos em amostras localizadas a montante e dentro das áreas mineiras, ressalta a forte influência das explorações minerais nos elevados valores de Fe e Mn e, secundariamente de Cu e Zn, dos solos da Bacia do Paraopeba.

Na tabela 4.16 apresentam-se os valores de pH e os teores de Arsênio, Chumbo, Crômio, Zinco, Cobre, Ferro, Níquel e Manganês dos sedimentos de escorrência recolhidos na região do Alto Paraopeba e sedimentos fluviais da sub-bacia do Maranhão.

Tabela 4.16. Valores de pH e os teores de Arsênio, Chumbo, Crômio, Zinco, Cobre, Ferro, Níquel e Manganês dos sedimentos de escorrência da região do Alto Paraopeba e sedimentos fluviais da sub-bacia do Maranhão.

Amostra	pH	Eh	As (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Zn (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Ni (ppm)	Mn (ppm)
AP 5	5,55	408,8	0,14	18,65	38,21	22,92	12,50	8,50	7,91	520,94
AP 8	7,46	265,4	1,48	13,00	490,00	22,55	35,00	5,91	84,42	85,00
AP 11	4,96	425,0	0,55	13,50	33,95	22,35	8,00	6,84	5,69	84,50
AP 12	7,63	355,0	ND	21,75	8,37	212,98	7,62	9,15	6,01	38492,31
AP 14	7,40	335,0	0,09	15,00	10,83	19,24	5,50	10,62	4,29	13141,43
AP B1	4,45	-	0,29	35,40	81,40	89,64	83,75	7,89	74,16	2750,00
AP B2	5,50	-	0,14	23,38	20,37	35,93	17,22	1,59	13,71	2200,67
AP B3	5,59	-	0,26	26,58	33,78	84,51	22,44	3,97	15,52	720,18
AP B4	5,58	-	ND	15,78	44,54	29,56	14,31	1,10	12,33	2220,17
AP B5	5,38	-	ND	18,30	49,20	43,41	18,77	6,50	31,64	870,86
Mínimo	4,96	265,40	0,09	13,00	8,37	19,24	7,62	1,10	4,29	84,50
Média	5,95	357,84	0,42	20,13	81,07	58,31	22,51	6,21	25,57	6108,61
Máximo	7,63	425,00	1,48	35,40	490,00	212,98	83,75	10,62	84,42	38492,31

Como se pode verificar na tabela 4.16, o pH das amostras de sedimentos apresentam valores entre os 4,96 e 7,63 podendo considerar-se que se trata de sedimentos ácidos a neutros, com valores de pH em geral idênticos aos dos solos lateríticos, litólicos e argissolos da região, localizados fora da influência mineira.

Nestes sedimentos foram realizadas as mesmas análises feitas nos solos para a avaliação das concentrações totais de arsênio, chumbo, crômio, zinco, cobre, ferro, níquel, tendo-se comparado igualmente os teores obtidos com os valores médios existentes na crosta continental.

Os valores obtidos nos sedimentos analisados relativamente ao arsénio não ultrapassam o intervalo considerado na tabela 4.15. para o teor médio na litosfera deste elemento.

De acordo com a mesma tabela o teor médio de chumbo presente na crosta continental é de 14,8 ppm. Os teores de chumbo obtidos nas amostras de sedimentos são superiores aos considerados como normais (ver tabela 4.16), em particular nos sedimentos fluviais da Bacia do Maranhão, o que aponta para a grande contaminação por actividades industriais e lançamento de efluentes domésticos, reportados nesta região. Relativamente aos teores de crómio detetados nas amostras pode-se dizer, quando comparados ao valor médio do seu teor na crosta continental, 2,4 ppm, que todos os sedimentos apresentam elevadas concentrações de crómio, ultrapassando largamente este valor. De referir a amostra AP8, com valores da ordem dos 490 ppm e que corresponde a um sedimento de escorrência de uma exploração mineira abandonada, na sub-bacia do Rio Manso- Itaitaiucu. Na sub-bacia do Rio Maranhão, os valores das amostras são aproximadamente homogéneos, situando-se no intervalo 40-80 ppm.

Os teores de zinco analisados nas amostras são também superiores ao teor deste elemento na crosta continental, cerca de 65 ppm, apresentando valores anómalos, cerca de 10 vezes superiores ao das restantes amostras da região, num sedimento de escorrência numa zona de mineração abandonada –AP12, amostra que apresenta igualmente valor anómalo relativamente à concentração de Mn.

Os teores de cobre obtidos nos sedimentos recolhidos na região do Alto Paraopeba, são inferiores ao intervalo considerado para o teor deste elemento na crosta continental que é de cerca de 25 ppm exceto para o caso das amostras AP 8 e AP B1 que possuem um teor mais elevado. O teor em ferro na crosta continental é cerca de 4,32% (Wedephol, 1995). Quando observamos o teor de ferro detectado nestas amostras verifica-se que os sedimentos possuem teores superiores ao considerado para a crosta continental exceto para algumas amostras correspondentes a sedimentos da margem na sub-bacia do Maranhão (AP B2, AP B3 e AP B4). Os teores de manganês obtidos nestas amostras de sedimentos são consideravelmente mais elevados que os valores admitidos para o teor deste elemento na crosta continental, cerca de 716 ppm, exceto em duas amostras de sedimentos de escorrência em zonas de minas activas e abandonadas (AP 8 e AP 11). Quando observamos o teor de níquel detectado nestas amostras verifica-se que os sedimentos possuem, em média, teores inferiores ao considerado para a crosta continental, que é cerca de 100 ppm.

Os factores de enriquecimento são, como já foi referido anteriormente, geralmente utilizados para determinar e caracterizar a amplitude de uma dada contaminação por metais num meio natural (Lee *et al.*, 1997; Voutsas *et al.*, 2002; Tokalioğlu *et al.*, 2003). Desta forma, à semelhança do calculado para as amostras da Mina de São Domingos, foram determinados para os solos e sedimentos de escorrência recolhidos na região do Alto Paraopeba, os factores de enriquecimento (FR) relativamente ao ferro, de acordo com a equação 4.1.

Tabela 4.17. Factores de enriquecimento do arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel e manganês nos solos da região do Alto Paraopeba.

Amostra	FE As	FE Pb	FE Cr	FE Zn	FE Cu	FE Ni	FE Mn
AP 1	0,26	0,51	61,51	0,82	2,96	0,24	0,66
AP 2	0,21	1,06	14,06	0,33	0,51	0,10	0,33
AP 3	0,28	0,77	26,99	0,42	0,32	0,11	0,35
AP 4	0,07	1,28	3,78	0,29	0,16	0,04	0,38
AP 6	0,16	0,88	8,38	0,31	0,20	0,05	0,59
AP 7	0,02	1,78	147,90	0,92	0,82	0,43	0,33
AP 9	0,58	1,01	249,84	0,67	1,62	1,09	0,15
AP 10	0,25	1,69	10,03	0,43	0,14	0,12	0,03
AP 13	0,02	0,67	4,07	0,39	0,28	0,03	1,23
AP 15	0,08	1,18	14,58	0,43	0,22	0,04	13,43
Mínimo	0,02	0,51	3,78	0,29	0,14	0,03	0,03
Média	0,19	1,08	54,12	0,50	0,72	0,23	1,75
Máximo	0,58	1,78	249,84	0,92	2,96	1,09	13,43

Os resultados traduzem um enriquecimento em arsénio, chumbo, zinco e níquel em estado de carência mínima (FE <2) para todas as amostras analisadas. Os teores de crómio encontrados nestas amostras traduzem diferentes tipos de enriquecimento. As amostras AP 4, AP 6 e AP 13 apresentam um valor de FE 2-5, ou seja um enriquecimento moderado, estas amostras localizam-se de acordo com a tabela 4.12 numa zona sem influência da mineração (AP 4), em frente a uma lagoa de escorrência (AP 6) e numa zona mineira abandonada (AP 13) o que justifica os valores de enriquecimento em crómio obtidos, o que não é concordante com o enriquecimento significativo (FE = 5-20) encontrado nas amostras AP 2 localizada a montante da mineração, AP 10 recolhida na zona de exploração e AP 15 situada em frente a uma lagoa de

decantação. A amostra AP 3 apresenta um FE = 20-40, considerado muito elevado, sendo a que mais se aproxima das restantes amostras (AP 1, AP 7 e AP 9) que apresentam enriquecimento extremamente elevado (FE > 40). Estas amostras foram recolhidas maioritariamente a montante da zona de exploração, em frente a lagoas de decantação e na zona de exploração, o que fornece dados para se concluir que os elevados teores neste elemento não correspondem a contaminação em consequência da exploração mineira mas, devido a um elevado background geoquímico, dada a litologia dominante que se caracteriza pela existência de rochas máficas, ultramáficas, xistos e pegmatitos, rochas félsicas intercaladas com rochas sedimentares, de entre as quais, rochas ferríferas, de rochas metamórficas, de onde se salienta o itabirito que constitui a principal fonte de minério ferrífero da região. Estas litologias são ricas em minerais de ferro com crómio na estrutura cristalina, podendo ainda dever-se os seus altos teores à ocorrência de óxidos de crómio (cromite).

Relativamente aos valores de FE obtidos para o cobre estes são na maioria das amostras em estado de carência mínimas e significantes (FE <2, FE = 2-5), o que está concordante com os valores absolutos deste elemento, inferiores ao valor médio na crosta continental. Em relação ao enriquecimento em manganês a maioria dos solos analisados apresentam valores de FE em estado de carência mínima e significativa. Apenas uma amostra, AP 15, situada em frente a uma lagoa de decantação apresenta um maior enriquecimento neste elemento, provavelmente devido a acumulação deste elemento nos solos retidos nesta bacia.

Esta análise permite concluir que, de entre os elementos metálicos, apenas o crómio apresenta valores preocupantes nos solos recolhidos na região do Alto Paraopeba.

Foram também realizadas, para os sedimentos de escorrência recolhidos na região do Alto Paraopeba, as mesmas análises e determinados os factores de enriquecimento (FE) relativamente ao ferro para os solos recolhidos na mesma zona, partindo dos teores determinados nas amostras para os diferentes metais de acordo com a equação 4.1. Os factores de enriquecimento calculados de acordo com a equação 4.1 encontram-se descritos na tabela 4.18.

Tabela 4.18. Factores de enriquecimento do arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel e manganês nos sedimentos de escorrência da região do Alto Paraopeba e sedimentos fluviais da sub-bacia do Maranhão.

Amostra	FE As	FE Pb	FE Cr	FE Zn	FE Cu	FE Ni	FE Mn
AP 5	0,07	1,26	15,92	0,35	0,50	0,08	0,73
AP 8	0,74	0,88	204,17	0,35	1,40	0,84	0,12
AP 11	0,27	0,91	14,15	0,34	0,32	0,06	0,12
AP 12	ND	1,47	3,49	3,28	0,30	0,06	53,76
AP 14	0,05	1,01	4,51	0,30	0,22	0,04	18,35
AP B1	0,15	2,39	33,92	1,38	3,35	0,74	3,84
AP B2	0,07	1,58	8,49	0,55	0,69	0,14	3,07
AP B3	0,13	1,80	14,08	1,30	0,90	0,16	1,01
AP B4	ND	1,07	18,56	0,45	0,57	0,12	3,10
AP B5	ND	1,24	20,50	0,67	0,75	0,32	1,22
Mínimo	0,05	0,88	3,49	0,3	0,22	0,04	0,12
Média	0,21	1,36	33,78	0,90	0,90	0,26	8,53
Máximo	0,74	2,39	204,17	1,38	3,35	0,84	53,76

Os resultados traduzem um enriquecimento em arsénio nas amostras em estado de carência mínima ($FE < 2$), sendo que em algumas delas não foi detectado este elemento com teores abaixo do limite de detecção do método (L.D. 0,02 ppm). Os resultados indicam a existência de um enriquecimento em chumbo em estado de carência mínima ($FE < 2$) obtidos nos sedimentos de escorrência analisados, embora em média superiores nos sedimentos fluviais da bacia do Maranhão, bacia caracterizada pelo lançamento de diversos tipos de efluentes, nomeadamente os da cidade de Lafayette, cidade com algumas dezenas de milhares de habitantes. Os teores de crómio encontrados nestas amostras de sedimentos traduzem um enriquecimento deste elemento, na maioria significativa ($FE = 5-20$), destacando-se o caso da amostra AP 8 que possuiu um teor de FE extremamente elevado ($FE > 40$). Esta amostra foi recolhida numa zona mineira abandonada (tabela 4.12) de mineração de intensidade média, sendo desta forma justificável o seu enriquecimento em crómio.

Os valores do factor de enriquecimento calculados para o zinco traduzem um enriquecimento em estado de carência mínima para todas as amostras ($FE < 2$), à excepção do

sedimento de escorrência AP12 (estado de carência moderado) que apresentou um valor anômalo, de aproximadamente 10 vezes superior aos valores das restantes amostras da região. Relativamente aos valores de FE obtidos para o cobre, as amostras apresentam enriquecimento em estado de carência mínima ($FE < 2$) à exceção da amostra AP B1, sedimento de margem da bacia do Maranhão, que possui um FE moderado ($FE = 2-5$), o qual reflecte a concentração mais elevada de entre as amostras analisadas. Em relação ao enriquecimento em manganês a maioria das amostras apresenta um enriquecimento em estado de carência mínima e moderado ($FE < 2$ e $FE = 2-5$), com a exceção das amostras AP 12 situada numa zona de mineração abandonada e AP 14 recolhida numa lagoa de decantação localizada mais abaixo da zona de exploração, que apresentam um FE Extremamente elevado ($FE > 40$), no caso da primeira, e muito elevado ($FE = 20-40$), no caso da segunda. Os valores do factor de enriquecimento calculados para o níquel traduzem um enriquecimento em estado de carência mínima para todos os sedimentos ($FE < 2$).

Este estudo permite concluir que as amostras de sedimentos recolhidas na região do Alto Paraopeba, possuem elevadas concentrações de metais, nomeadamente crómio, ferro e, em alguns locais, de manganês, o que indica as características das bacias de escorrência e bacias fluviais, como receptáculo da maior parte das actividades desenvolvidas nas respectivas bacias de drenagem.

4.3. Avaliação da Mobilidade dos Elementos Contaminantes

4.3.1. Extracção Sequencial de Metais nos Solos

Neste trabalho, como já referido anteriormente foi aplicado aos solos e sedimentos um método modificado do método clássico de extracção sequencial de Tessier (Tessier *et al.*, 1979). Procedeu-se a este estudo de modo a avaliar a mobilização natural provocada nos solos e sedimentos e conhecer a dinâmica dos metais presentes, e assim prever a sua biodisponibilidade e absorção por parte das plantas, assim como o nível de contaminação dos solos.

Na figura 4.16 e figura 4.17 e tabelas 4.19 e 4.20 apresentam-se as percentagens de chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês extraídas em cada uma das fracções da extracção sequencial segundo o método Tessier modificado, nas amostras de solos das duas regiões analisadas (mina de São Domingos e Alto Paraopeba). As diferentes fracções da

extracção sequencial segundo o método Tessier modificado foram identificadas por F1, F2, F3, F4 e F5, sendo que F1 corresponde à extraível com acetato de amónio, F2 à fracção de extracção dos metais ligados a óxidos de manganês, F3 à fracção de extracção de metais ligados a óxidos e hidróxidos de ferro amorfos, F4 à fracção de extracção dos metais ligados a material orgânico e parcialmente a sulfuretos e F5 à fracção de extracção dos metais ligados a óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos.

4.3.1.1. Mina de São Domingos

Com base da figura 4.16, de um modo geral, verifica-se que as quantidades extraídas nas três primeiras fracções do procedimento de extracção sequencial, que correspondem às fracções de maior mobilidade, representam uma pequena proporção do teor total (obtido pela soma das cinco fracções). A ordem dos teores do total das fracções extraíveis dos diferentes metais nos solos seguem aproximadamente a sua ordem na litosfera (ver Tabela 4.13) - ferro > manganês > cobre > zinco > chumbo > crómio > níquel, à excepção do cobre com valores superiores aos do zinco, e do crómio com valores superiores aos do níquel, mostrando o elevado risco ambiental que estes metais (crómio e cobre) apresentam, assim como o manganês e, em alguns locais o ferro, com valores significativamente mais elevados do que os valores médios na litosfera.

A sequência decrescente obtida para a percentagem de extracção de metal biodisponível (F1, fracção solúvel em ácido) foi: manganês > cobre > zinco > chumbo > níquel > crómio > ferro.

A percentagem de metais extraíveis nesta fracção, a mais perigosa para o ambiente por apresentar a maior mobilidade no meio, em relação aos metais totais no solo, mostra que o manganês, o cobre e o zinco são significativamente mais facilmente extraíveis e, conseqüentemente, mais solúveis que o chumbo, o níquel e o crómio. O ferro é extraído em muito baixa concentração, pelo que se pode concluir que o ferro não se encontra em fases minerais solúveis ou associadas aos catiões permutáveis e carbonatos, sendo fortemente retido nos solos, o que pode ser indicado pela elevada percentagem deste elemento extraída percentagem na fracção correspondente a óxidos de ferro cristalinos (fracção 5).

Relativamente à fracção de metais ligados a óxidos e hidróxidos de ferro amorfos, F3, a sequência decrescente média obtida foi cobre (37,95 %) > chumbo (27,70 %) > crómio (24,56

) > ferro (19,60 %) > zinco (18,78 %) > níquel (18,24 %) > manganês (13,14 %) (tabela 4.19). Verificou-se que o solo 6 correspondente à amostra com maior teor em ferro e que o solo 2 possuem os valores mais baixos para esta fracção (tabela AII.1 Anexo II), apresentando o primeiro uma elevada proporção de óxidos de ferro cristalinos e o segundo metais como o cobre, o zinco e o manganês em formas de maior mobilidade. A ordem sequencial decrescente obtida para a fracção F4 (fracção de metais ligados a material orgânico e parcialmente sulfuretos) foi chumbo (24,25 %) > zinco (4,89 %) > níquel (4,72 %) > cobre (3,87 %) > crómio = manganês (1,86 %) > ferro (1,83 %) (tabela 4.19), apontando para o grande significado dos sulfuretos de chumbo, nesta área.

No que se refere aos metais ligados a óxidos e hidróxidos de ferro cristalino, determinados na fracção F5, a sequência decrescente média obtida foi a seguinte: ferro (70,90 %) > níquel (62,52 %) > crómio (53,57 %) > zinco (44,56 %) > cobre (22,86 %) > manganês (17,27 %) > chumbo (14,82 %) (tabela 4.19). A amostra de solo que apresentou um maior teor em óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos foi, à semelhança da fracção F3, o solo 6. O menor teor nestes elementos foi determinado na amostra de solo 1, amostra que apresentou elevados teores em óxidos de Mn (tabela AII.1 Anexo II).

A dissolução dos óxidos de Fe é muito importante, na medida em que dela depende, não somente a disponibilidade deste elemento para as plantas, mas também a libertação de aniões e catiões (metais pesados) associados às suas superfícies específicas, podendo significar impactos na qualidade ambiental de um solo. Como já foi referido anteriormente as maiores quantidades de ferro nos solos em estudo, estão associadas às fracções F3 e F5, correspondendo a óxidos de Fe amorfos e cristalinos. Desta forma, de acordo com os resultados obtidos em todas as fracções da extracção sequencial realizada e particularmente nas fracções F3 e F5, pode-se concluir que as amostras de solo da mina de São Domingos analisadas possuem contaminação por óxidos de ferro na forma amorfa e cristalina.

Tabela 4.19. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos solos recolhidos na mina de São Domingos para o chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês.

		% Pb Extraído	% Cr extraído	% Zn extraído	% Cu extraído	% Ni extraído	% Fe extraído	% Mn extraído
Fracção 1	Máximo	31,07	15,74	32,84	53,21	18,84	4,14	65,52
	Mínimo	9,43	9,61	6,05	11,91	4,32	0,27	9,56
	Média	19,40	11,84	15,53	22,00	10,52	1,68	33,68
	Mediana	17,69	10,18	7,70	18,87	8,42	0,62	25,96
Fracção 2	Máximo	23,92	4,40	24,00	22,99	12,63	3,72	51,12
	Mínimo	1,80	3,01	8,46	2,77	9,38	2,13	5,63
	Média	13,81	3,61	15,63	13,48	11,01	2,84	33,50
	Mediana	15,71	3,43	14,42	14,68	11,02	2,66	43,75
Fracção 3	Máximo	33,36	32,13	23,65	54,12	23,37	36,75	15,87
	Mínimo	18,02	9,93	16,03	29,40	15,30	6,03	7,92
	Média	27,70	24,56	18,78	37,95	18,24	19,60	13,14
	Mediana	31,70	31,62	16,66	30,32	16,04	16,02	15,63
Fracção 4	Máximo	32,85	4,58	5,31	5,14	7,49	2,83	2,27
	Mínimo	10,37	0,00	4,68	2,66	2,95	0,55	1,56
	Média	24,25	1,86	4,89	3,87	4,72	1,83	1,86
	Mediana	29,52	1,00	4,69	3,82	3,73	2,12	1,76
Fracção 5	Máximo	18,16	62,86	56,40	42,78	81,75	80,52	22,24
	Mínimo	8,81	48,06	21,17	1,84	43,04	53,14	10,00
	Média	14,82	53,57	44,56	22,86	62,52	70,90	17,27
	Mediana	17,49	49,79	56,13	23,97	62,77	79,05	19,56

Solos São Domingos

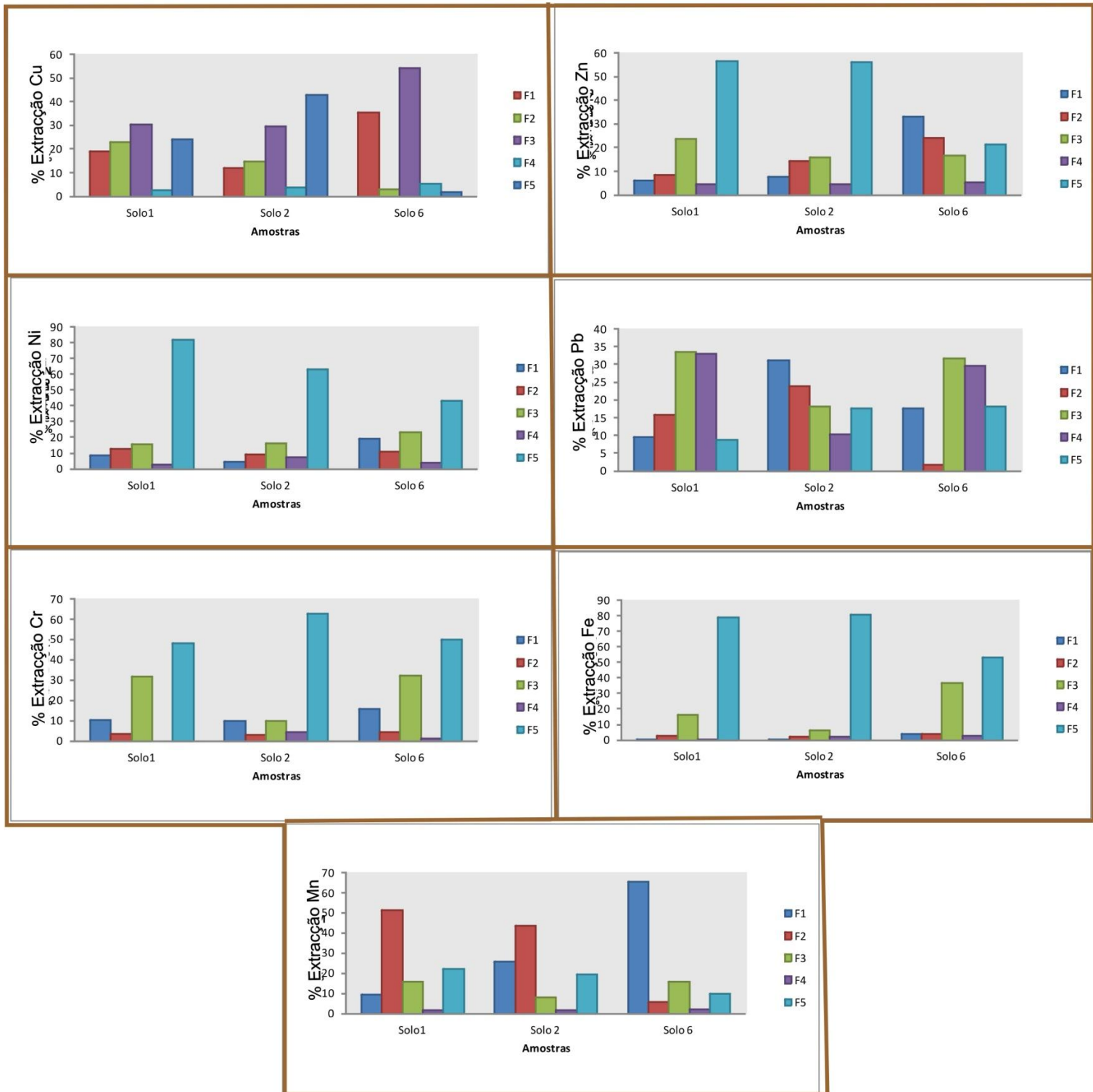


Figura 4.16. Percentagens de Pb, Cr, Zn, Cu, Ni, Fe e Mn extraídas segundo o método de Tessier modificado para os solos da mina de São Domingos.

4.3.1.2. Bacia do Paraopeba

Relativamente aos solos recolhidos na região do Alto Paraopeba, de acordo com a figura 4.17, de um modo geral, verifica-se que as quantidades extraídas nas três primeiras fracções do procedimento de extracção sequencial Tessier modificado são menores comparativamente com o teor total, tal como se verificou nos solos recolhidos na mina de São Domingos. A abundância absoluta do total de metais nos solos foi: ferro > manganês > crómio > níquel > cobre > zinco > chumbo, mostrando o elevado risco ambiental que estes metais apresentam, nomeadamente o crómio e o níquel que apresentam uma ordem distinta da que existe naturalmente no meio, e o manganês, que em muito ultrapassa os valores médios na litosfera. A sequência decrescente obtida para a percentagem de extracção de metal biodisponível (F1) foi: níquel > crómio > manganês > cobre > chumbo > zinco > ferro. A percentagem de metais extraíveis, em relação aos metais totais no solo, mostra então que o manganês, o crómio e o níquel têm maior mobilidade que o chumbo, o cobre e o zinco e que o ferro é retido nos solos com grande intensidade, à semelhança do verificado nos solos recolhidos na mina de São Domingos. Este elemento é extraído em grande percentagem durante a fracção 5, o que indica que, nestes materiais, o ferro ocorre maioritariamente sob a forma de óxidos cristalinos, com elevada estabilidade no meio.

Da fracção biodisponível, F1, a de maior mobilidade no meio e, portanto, a mais perigosa para o ambiente, foram lixiviadas concentrações mais elevadas para o níquel, o crómio e o manganês. Nesta etapa da extracção sequencial a percentagem de chumbo, zinco e cobre extraído é relativamente pequena na F1 e aumenta significativamente nas fracções F2 e F3. À semelhança dos solos de São Domingos, o ferro é extraído em muito pequena proporção, pelo que se pode concluir que este elemento não se encontra na fase mineral associada aos catiões permutáveis e carbonatos. O ferro é extraído na fracção F5, sendo a ordem decrescente média de teores a seguinte ferro (84,67 %) > cobre (63,22 %) > zinco (59,31 %) > crómio (55,48 %) > níquel (44,70 %) > chumbo (36,59 %) > manganês (30,21 %) (tabela 4.20), significando que este elemento se encontra preferencialmente presente na estrutura cristalina dos componentes do solo tal como se verifica nos solos recolhidos na mina de São Domingos.

Ao contrário do que se verificou nos solos de São Domingos, verifica-se nestas amostras que a extracção de Fe na fracção F3 (extracção de metais ligados a óxidos e hidróxidos de ferro

amorfos) não possui valores muito elevados comparativamente aos restante elementos extraídos na mesma fracção (tabela 4.20). Os óxidos de Fe encontrados em maior proporção foram então extraídos na fracção F5, correspondente a óxidos de Fe cristalinos, como a goetite (mineral que foi identificado em amostras de solo da Bacia do Paraopeba através da análise mineralógica de difracção por raios X (DRX) abordada mais a frente, tabela 4.24). Estes óxidos são, geralmente, correspondetes a fases residuais de decomposição de silicatos e por isso, abundantes em solos tropicais meteorizados, sendo este o caso de estudo.

Tabela 4.20. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos solos recolhidos na Bacia do Paraopeba para o chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês.

		% Pb extraído	% Cr extraído	% Zn extraído	% Cu extraído	% Ni extraído	% Fe extraído	% Mn extraído
Fracção 1	Máximo	13,82	22,53	10,10	14,57	31,35	0,91	20,37
	Mínimo	4,00	0,41	1,50	0,00	0,91	0,01	1,80
	Média	8,63	8,44	4,83	1,78	13,46	0,31	9,40
	Mediana	8,22	6,37	4,04	0,00	9,29	0,16	8,91
Fracção 2	Máximo	20,70	11,01	16,25	42,86	47,03	1,69	75,62
	Mínimo	5,70	0,17	0,83	7,66	1,37	0,12	0,84
	Média	12,13	3,89	5,68	22,36	20,19	0,62	39,92
	Mediana	12,48	2,91	2,73	20,78	13,93	0,55	37,03
Fracção 3	Máximo	56,45	89,57	59,96	79,68	73,75	60,31	49,55
	Mínimo	21,12	0,00	11,80	4,97	4,59	0,46	8,01
	Média	36,81	30,87	28,08	39,11	29,68	14,24	17,38
	Mediana	37,84	22,99	24,51	38,15	21,53	6,96	13,79
Fracção 4	Máximo	22,39	12,52	5,99	14,29	52,42	1,80	9,75
	Mínimo	3,97	0,00	1,00	1,23	2,93	0,00	0,51
	Média	15,58	4,02	2,55	6,87	25,62	0,39	2,55
	Mediana	16,10	3,16	1,34	6,67	23,60	0,16	1,73
Fracção 5	Máximo	58,47	92,65	81,81	93,75	92,48	99,28	59,78
	Mínimo	0,00	4,87	36,35	8,27	13,38	37,18	7,98
	Média	36,59	55,48	59,31	63,22	44,70	84,67	30,21
	Mediana	37,32	62,49	56,67	67,59	32,22	91,53	26,68

Solos Paropeba

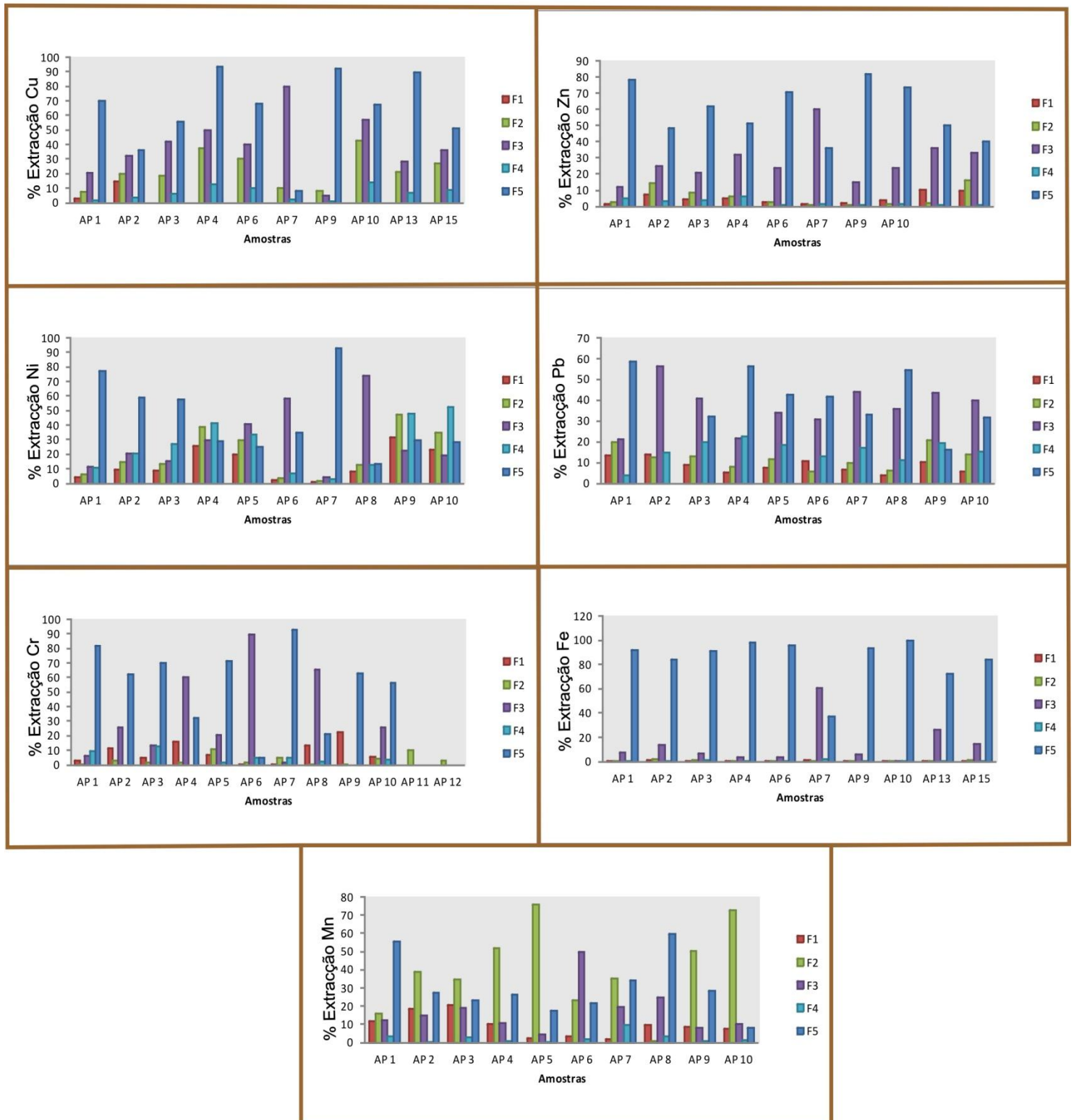


Figura 4.17. Percentagens de Pb, Cr, Zn, Cu, Ni, Fe e Mn extraídas segundo o método de Tessier modificada para os solos da Bacia do Paraopeba.

4.3.2. Extracção Sequencial de Metais nos Sedimentos

Com o objectivo de se obter informação referente à distribuição dos elementos em diferentes fases adoptou-se como metodologia de análise dos sedimentos, tal como nos solos, o esquema de extracção sequencial segundo o método de Tessier modificado, usando-se para tal, diferentes reagentes para extrair os elementos ligados aos componentes dos sedimentos de diferentes formas e que compreendem, desde os componentes adsorvidos fisicamente e fracamente ligados, até aos componentes da estrutura dos minerais, ligados fortemente por ligações químicas.

A partir dos valores de percentagem de extracção ($\text{metal extraído} \cdot 100 / \text{teor total metal}$), deduz-se a imobilização natural que sofrem estes metais. Na tabela 4.21 e tabela 4.22 apresenta-se a média, máximo e mínimo referente à percentagem extraída em cada uma das etapas da extracção sequencial, para os diferentes elementos analisados nos sedimentos recolhidos na mina de São Domingos e na região da Bacia Paraopeba.

4.3.2.1. Mina de São Domingos

Na fracção 1, extracção com acetato de amónio, pretende-se extrair as formas mais lábeis dos metais nos sedimentos, formas que podem existir na fase solúvel, adsorvidas como catiões de troca e ligadas a carbonatos. A fracção extraída nesta etapa representa a fracção solúvel, de troca, e carbonatada. Esta fracção é a mais instável e portanto a mais perigosa e biodisponível para o ambiente. De acordo com a tabela 4.21 a percentagem de chumbo extraído na primeira etapa situa-se entre os 0,43% e os 76,41%, a de crómio, extraído na mesma fracção, encontra-se entre 1,28% e 23,71%. Relativamente à percentagem de zinco o valor mínimo e máximo extraído, nesta primeira fracção, foram de 5,76% e 49,5% respectivamente.

Tabela 4.21. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos sedimentos recolhidos na mina de São Domingos para o chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês.

		% Pb extraído	% Cr extraído	% Zn extraído	% Cu extraído	% Ni extraído	% Fe extraído	% Mn extraído
Fracção 1	Máximo	76,41	23,71	49,50	30,07	28,57	4,48	22,74
	Mínimo	0,43	1,28	5,76	6,93	3,57	0,42	1,21
	Média	16,87	12,31	18,10	16,78	13,38	1,65	9,65
	Mediana	3,86	10,76	12,45	14,05	12,67	1,32	7,28
Fracção 2	Máximo	24,27	11,43	35,81	25,15	42,86	10,33	26,34
	Mínimo	2,02	3,35	6,29	12,85	5,36	1,99	6,49
	Média	11,46	5,99	14,11	17,02	20,07	5,06	13,41
	Mediana	11,60	5,42	12,37	15,72	19,01	4,34	13,20
Fracção 3	Máximo	31,77	42,71	28,17	35,50	53,46	41,92	42,28
	Mínimo	1,34	0,00	11,27	17,73	0,00	17,10	15,65
	Média	14,23	30,74	21,22	27,85	22,00	25,37	28,78
	Mediana	12,91	36,10	20,97	27,76	23,43	25,84	27,74
Fracção 4	Máximo	47,14	9,58	12,66	29,93	7,64	1,41	4,37
	Mínimo	0,40	0,00	2,94	1,49	0,00	0,51	0,49
	Média	21,16	3,71	7,07	8,36	2,92	0,89	2,35
	Mediana	20,26	2,83	5,95	5,50	1,38	0,89	2,45
Fracção 5	Máximo	74,97	64,39	53,81	43,48	97,80	78,84	58,67
	Mínimo	2,63	37,67	19,31	10,78	51,59	41,87	33,78
	Média	33,73	47,78	39,24	27,07	62,88	66,82	44,88
	Mediana	29,77	45,33	39,35	27,56	58,17	68,29	44,51

A percentagem de cobre extraída nesta fracção situa-se entre os 6,93% e os 30,07%, potenciando este factor reacções de desadsorção e troca iónica que poderão facilmente conduzir à fácil dispersão deste contaminante móvel. Em relação à percentagem de níquel, ferro e manganês extraído nesta mesma fracção os valores situam-se entre 3,57% e 28,57% para o níquel, 0,42% e 4,48% no caso do ferro e 1,21% e 22,74% para o manganês. Os teores lixiviados na fracção biodisponível decrescem, portanto, pela seguinte: ordem chumbo (0,43% - 76,41%) > zinco (5,76% - 49,50%) > cobre (6,93% - 30,07%) > níquel (3,57% - 28,57%) > crómio (1,28% - 23,71%) > manganês (1,21% - 22,74%) > ferro (0,42% - 4,48%). De acordo com os resultados obtidos, conclui-se então que o chumbo é o elemento que se encontra mais biodisponível e o ferro praticamente não se encontra biodisponível. Os resultados que se obtêm, mesmo quando são valores por defeito, podem dar-nos informação sobre uma mobilização provocada em condições em que o meio ambiental apresenta um valor de pH ligeiramente ácido.

Na fracção 2, as condições são ligeiramente redutoras devido a se tratar de um meio ácido com o objectivo de se extraírem os metais ligados aos óxidos de manganês. Os teores lixiviados na fracção redutível (F2) decrescem na seguinte ordem: níquel (5,36% - 42,86%) > zinco (6,29% - 35,81%) > manganês (6,49% - 26,34%) > cobre (12,85% - 25, 15%) > chumbo (2,02% - 24,27%) > crómio (3,35% - 11,43%) > ferro (1,99% - 10, 33%). Considerando-se os teores médios lixiviados verifica-se que o cobre e o níquel são os elementos que se apresentam maioritariamente associados a óxidos de manganês.

Relativamente à fracção 3, que condiciona um meio oxidante e ácido, tendo como objectivo a extração dos metais ligados aos óxidos e hidróxidos de ferro amorfos, os teores lixiviados decrescem na seguinte ordem: níquel (0% - 53,46%) > crómio (0% - 42,71%) > manganês (15,65% - 42,28%) > ferro (17,10% - 41,92%) > cobre (17,73% - 35,50%) > chumbo (1,34% - 31,77%) > zinco (11,27% - 28,17%). Significa, portanto que, em média, o elemento mais associado a óxihidróxidos de ferro amorfos será o crómio e o menos associado, o chumbo.

Na fracção 4, referente à extracção dos metais ligados a material orgânico e, parcialmente, a sulfuretos, a ordem decrescente, relativamente aos teores lixiviados é a seguinte: chumbo (0,40% - 47,14%) > cobre (1,49% - 29,93%) > zinco (2,94% - 12,66%) > crómio (0% - 9,58%) > níquel (0% - 7,64%) > manganês (0,49% - 4,37%) > ferro (0,51% - 1,41%). Em termos médios verifica-se que o chumbo e o cobre apresentam as maiores concentrações nesta fracção relativamente aos restantes elementos extraídos. Considerando a litologia dominante nesta

região, rica em sulfuretos de ferro e outros sulfuretos metálicos, é óbvia, a degradação que estes minerais sofrem no meio, que conduz, por um lado à libertação de elementos metálicos que se ligam a outras formas químicas e, por outro, à libertação de enxofre que, ligando-se ao oxigênio atmosférico e da água, produz ácido sulfúrico, que justifica os elevados teores de acidez encontrados.

Em relação à fracção 5, tendo como objectivo a extração dos metais ligados aos óxidos e hidróxidos de ferro cristalinos, os teores lixiviados decrescem na seguinte ordem: níquel (51,59% - 97,80%) > ferro (41,87% - 78,85%) > chumbo (2,63% - 74,97%) > crómio (37,67% - 64,39%) > manganês (33,78% - 58,67%) > zinco (19,31% - 53,81%) > cobre (10,78% - 43,48%). Significa que o ferro ocorre nestes sedimentos preferencialmente sob a forma de óxidos cristalinos e que mais de 50% do níquel se encontra retido em óxidos de ferro cristalinos, o que diminui a sua mobilidade para o meio. O cobre, elemento que apresenta menor proporção na associação com estes óxidos cristalinos, apresenta idêntica quantidade associada a óxidos de ferro amorfos, o que o torna mais vulnerável à mobilização.

Na mina de São Domingos, a percentagem de metais extraíveis, relativamente aos valores totais dos metais nos sedimentos, mostra que o chumbo, o cobre e o zinco são mais facilmente extraíveis que outros metais, enquanto o crómio, o níquel e o manganês mostraram baixa extractabilidade e o ferro é retido com alguma intensidade nos sedimentos, sendo apenas extraído com grande expressão na fracção 5, que corresponde a óxidos de ferro cristalinos. A abundância do total de metais analisados nos sedimentos segue a sequência ferro > manganês > níquel > crómio > zinco > cobre > chumbo, enquanto que para a concentração de metal extraível a sequência é significativamente diferente: chumbo > zinco > cobre > níquel > crómio > manganês > ferro. Com base na soma total dos teores médios de elementos das fracções móveis (F1+F2+F3), os teores de metais podem ser ordenados pela abundância relativa em percentagem. Assim, neste estudo a abundância relativa dos metais analisados é cobre (70,01%) > zinco (53,43%) > níquel (58,37%) > crómio (49,04%) > chumbo (42,56%) > manganês (41,84%) > ferro (32,97%).

4.3.2.2. Bacia do Paraopeba

Na fracção 1, de acordo com a tabela 4.22, a percentagem de chumbo extraído na primeira etapa situa-se entre os 5,36% e os 31,01%, a de crómio, extraído na mesma fracção, encontra-se entre 0,96% e 24,91%. Relativamente à percentagem de zinco o valor mínimo e máximo extraído, nesta primeira fracção, foram de 2,18% e 55,51% respectivamente. A percentagem de cobre extraída nesta fracção situa-se entre os 0% e os 15,38%, potenciando este factor reacções de desadsorção e troca iónica que poderão facilmente conduzir à fácil dispersão deste contaminante móvel. Em relação á percentagem de níquel, ferro e manganês extraído nesta mesma fracção os valores situam-se entre 1,18% e 29,18% para o níquel, 0,01% e 9,95% no caso do ferro e 1,28% e 74,34% para o manganês. Os teores lixiviados na fracção biodisponível decrescem, portanto, pela seguinte ordem manganês (1,28%-74,34%) > zinco (2,18%-55,51%) > chumbo (5,36%-31,01%) > níquel (1,18%-29,18%) > crómio (0,96%-24,91%) > cobre (0%-15,38%) > ferro (0,01% - 9,95%). De acordo com os resultados obtidos conclui-se então que o manganês é o elemento que se encontra mais biodisponível enquanto que o ferro apresenta bastante estabilidade. Este facto, aliado aos elevados teores de Mn encontrados, indica uma elevada toxicidade deste elemento na Bacia do Paraopeba. Outros elementos que poderão causar alguma preocupação no meio atendendo às concentrações em que ocorrem sob formas disponíveis, são o zinco, chumbo e crómio.

Tabela 4.22. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extração das quatro etapas obtidos nos sedimentos recolhidos na região da Bacia Paraopeba para o arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, níquel, ferro e manganês.

		% Pb extraído	% Cr extraído	% Zn extraído	% Cu extraído	% Ni extraído	% Fe extraído	% Mn extraído
Fracção 1	Máximo	31,01	24,91	55,51	15,38	29,18	9,95	74,34
	Mínimo	5,36	0,96	2,18	0,00	1,18	0,01	1,28
	Média	13,10	9,15	19,89	6,23	16,22	3,26	28,94
	Mediana	8,00	6,05	13,01	5,99	17,10	1,77	16,62
Fracção 2	Máximo	18,01	11,95	46,53	26,45	51,92	7,65	82,74
	Mínimo	6,90	0,20	2,22	8,91	1,78	0,22	19,00
	Média	12,13	4,03	15,61	19,91	23,81	3,23	45,11
	Mediana	11,38	2,78	12,44	19,31	19,66	2,22	39,21
Fracção 3	Máximo	60,74	33,16	39,46	36,36	45,04	20,36	25,56
	Mínimo	28,46	0,00	11,14	11,71	4,25	1,18	2,93
	Média	44,75	16,16	24,69	23,75	27,02	3,23	10,19
	Mediana	41,63	17,65	24,53	24,99	29,06	6,46	8,13
Fracção 4	Máximo	21,47	14,92	7,33	9,09	43,85	2,17	7,62
	Mínimo	7,34	0,00	1,34	1,43	0,68	0,22	0,23
	Média	15,76	5,23	3,79	4,04	13,98	0,68	2,11
	Mediana	14,89	4,24	2,68	3,20	8,92	0,55	1,28
Fracção 5	Máximo	56,03	92,97	76,62	87,95	92,82	99,22	61,28
	Mínimo	0,00	46,69	11,59	26,67	8,53	65,16	2,21
	Média	19,84	68,27	36,69	60,79	35,53	89,50	13,42
	Mediana	19,15	67,27	28,42	57,06	31,55	89,50	5,84

Na fracção 2 os teores lixiviados decrescem na seguinte ordem: manganês (19,00% - 82,74%) > níquel (1,78% - 51,92%) > zinco (2,22% - 46,53%) > cobre (8,91% - 26,45%) > chumbo (6,90% - 18,01%) > crómio (0,20% - 11,95%) > ferro (0,22% - 7,65%). Considerando-se os teores médios lixiviados verifica-se que o zinco e o níquel são os elementos que se apresentam maioritariamente associados a óxidos de manganês e que o manganês ocorre em elevada proporção sob a forma de óxido, apresentando este elemento valores muito heterogéneos nos diferentes sedimentos. A proporção de Mn existente sob a forma de óxido, é significativamente mais elevada nos sedimentos da Bacia do Paraopeba, do que nos materiais da Mina de São Domingos.

Relativamente à fracção 3 os teores lixiviados decrescem na seguinte ordem: ferro (1,18% - 20,36%) > chumbo (28,46% - 60,74%) > níquel (4,25% - 45,04%) > zinco (11,14% - 39,46%) > cobre (11,71% - 36,36%) > crómio (0% - 33,16%) > manganês (2,93% - 25,56%). Significa, portanto, que em média o elemento que se encontra proporcionalmente mais ligado a óxidos de ferro amorfos é o chumbo.

Na fracção 4, a ordem decrescente relativamente aos teores lixiviados é a seguinte: níquel (0,68% - 43,85%) > chumbo (7,34% - 21,47%) > crómio (0% - 14,92%) > cobre (1,43% - 9,09%) > manganês (0,23% - 7,62%) > zinco (1,34% - 7,33%) > ferro (0,22% - 2,17%). Em termos médios verifica-se que o chumbo, o níquel e o crómio apresentam as maiores concentrações nesta fracção relativamente aos restantes elementos extraídos.

Em relação à fracção 5, os teores lixiviados decrescem na seguinte ordem: ferro (65,16% - 99,22%) > crómio (46,69% - 92,97%) > níquel (8,53% - 92,82%) > cobre (26,67% - 87,95%) > zinco (11,59% - 76,62%) > manganês (2,21% - 61,28%) > chumbo (0% - 56,03%). Significa, que o ferro ocorre maioritariamente sob a forma de óxidos cristalinos, sendo o manganês o elemento que menor associação tem com estes óxidos.

A percentagem de metais extraíveis, em relação aos metais totais nos sedimentos recolhidos na região do Alto Paraopeba, mostra que o chumbo, o cobre e o níquel são mais facilmente extraíveis que outros metais, enquanto o chumbo, o crómio e o manganês mostraram baixa extractabilidade e o ferro é intensamente retido nos sedimentos sendo apenas extraído com grande expressão na fracção 5, tal como aconteceu nos sedimentos recolhidos na mina de São Domingos. A abundância do total de metais analisados nos sedimentos foi então ferro > cobre > crómio > níquel > chumbo > zinco > manganês, enquanto que para a concentração de metal extraível esta foi níquel > chumbo > crómio > cobre > manganês > zinco > ferro. Com base na soma total dos teores médios de elementos das fracções móveis (F1+F2+F3), os teores de metais podem ser ordenados pela abundância relativa em percentagem. Assim, neste estudo a abundância relativa dos metais analisados, sob as suas formas mais facilmente lixiviáveis é: manganês (84,24%) > chumbo (69,98%) > níquel (67,05%) > zinco (60,19%) > cobre (49,89%) > crómio (29,34%) > ferro (9,72%). Daqui ressalta, novamente, a elevada mobilidade e capacidade de passagem para o meio, do manganês, chumbo, níquel e zinco

Todos os resultados da extracção sequencial, nas suas diferentes fases (F1 a F5) realizados para os solos e sedimentos das duas regiões em estudo, encontram-se organizados em tabelas no Anexo II desta tese.

4.4. Caracterização Textural e Composição Mineralógica

Como já foi referido anteriormente, procedeu-se à recolha e análise dos sedimentos e solos recolhidos na mina de São Domingos e na Bacia Paopeba, de forma a avaliar a influência destas duas regiões, distintas na litologia e no clima, sob solos e sedimentos envolventes.

De acordo com o procedimento utilizado e descrito no capítulo 3, a fracção $> 63 \mu\text{m}$ correspondente à fracção areia nas amostras de solo e sedimento analisadas, tendo-se calculado para cada área, os valores máximos, mínimos e médios dos pesos obtidos para as diferentes amostras.

À fracção $< 63 \mu\text{m}$ foram feitas análises por pipetagem para a obtenção das fracções silte + argila e argila. Com base nos pesos obtidos para as fracções superiores a $63 \mu\text{m}$ e nos valores obtidos nas análises por pipetagem, foram calculadas as proporções das diferentes classes granulométricas, tendo-se calculado as percentagens de areia, silte e argila (no caso dos sedimentos) e de areia média e grosseira, areia fina, limo e argila (no caso dos solos), as quais encontram-se representadas na tabela 4.23.

Como se pode observar nesta tabela, a percentagem em termos médios para os sedimentos recolhidos na mina de São Domingos decresce na seguinte ordem % areia $>>$ % silte $>$ % argila, enquanto que para os sedimentos recolhidos na região do Alto Paraopeba a ordem decrescente é % silte $>$ % areia $>$ % argila. Significa que os sedimentos recolhidos na mina de São Domingos apresentam maior componente arenosa relativamente às restantes classes dimensionais e que os sedimentos da Bacia do Paraopeba são predominantemente siltosos. Em termos médios, a componente argilosa é semelhante nas duas áreas.

Relativamente a percentagem em termos médios para os solos recolhidos na mina de São Domingos e na região do Alto Paraopeba esta decresce na seguinte ordem % areia média e grosseira $>$ % areia fina $>$ % argila $>$ % limo, o que significa que as amostras em termos médios são equivalentes na percentagem das fracções analisadas

Tabela 4.23. Percentagem de areia, silte e argila (no caso dos sedimentos) e areia média e grosseira, areia fina, limo e argila (no caso dos solos).

	Sedimentos			Solos			
	Areia (%)	Silte (%)	Argila (%)	Areia Média e grosseira(%)	Areia fina (%)	Limo (%)	Argila (%)
	São Domingos			São Domingos			
Máximo	95,59	38,52	51,36	91,38	32,77	20,46	45,01
Mínimo	10,12	0,67	0,73	10,80	1,76	1,72	1,20
Média	73,25	14,05	9,31	55,27	19,42	8,19	17,12
	Alto Paraopeba			Alto Paraopeba			
Máximo	85,02	94,98	47,92	70,56	37,57	27,50	58,06
Mínimo	1,22	2,08	1,30	9,58	15,18	3,83	1,66
Média	30,66	58,68	10,66	43,93	24,27	11,42	20,38

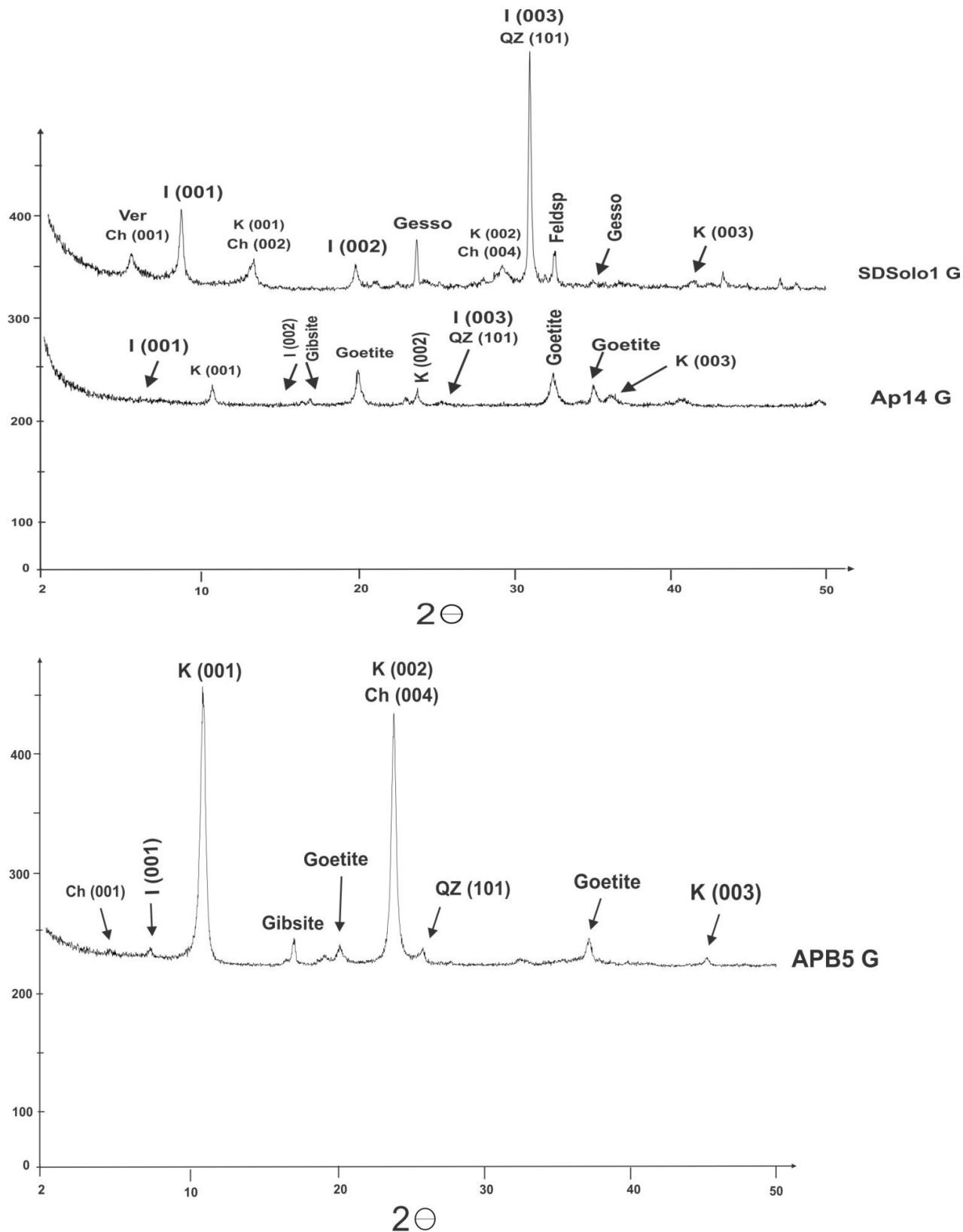
A composição mineralógica dos sedimentos e solos foi avaliada através de difracção de raios X (DRX) para algumas amostras de sedimento e solo das duas regiões estudadas. Para tal foram seleccionadas amostras de solo e sedimento em cada uma das regiões, nomeadamente na mina de São Domingos, as amostras Sed 4A e Solo 1, e da Bacia do Paraopeba, as amostras AP 1, AP 2, AP 4, AP 9, AP 14, APB 3, APB 4 e APB 5. Todas as amostras foram analisadas na forma normal, glicolada e aquecida. As percentagens obtidas para cada mineral identificado nos difractogramas respectivos de cada amostra analisada encontram-se na tabela 4.24.

Tabela 4.24. Percentagem de minerais identificados em cada difractograma analisado.

Amostras / % Total	Minerais Identificados							Total (%)
	Illite	Caulinite	Clorite	Vermiculite	Goetite	Gibbsite	Gesso	
Sed. 4A	68,8	19,0	4,5	5,8	1,9	-	-	100
Solo 1	66,4	21,8	1,5	8,6	1,7	-	Vestigial	100
AP 1	-	92,1	1,1	-	3,6	3,2	-	100
AP 2	-	95,3	3,1	-	0,1	1,5	-	100
AP 4	13,3	67,7	-	-	17,4	1,6	-	100
AP 9	-	89,0	3,8	-	4,8	2,4	-	100
AP 14	25,4	37,0	-	-	34,1	3,5	-	100
APB 3	-	97,3	-	-	1,5	1,2	-	100
APB 4	6,6	89,7	-	-	2,1	1,6	-	100
APB 5	5,6	87,5	4,8	-	1,3	0,8	-	100

De acordo com a tabela 4.24 pode-se observar que as amostras referentes à mina de São Domingos (Sed. 4A e Solo 1) possuem uma composição mineralógica muito semelhante na medida em que nas duas amostras é possível identificar ilite, como mineral dominante na fracção argilosa e com elevado grau de cristalização, caulinite com valores na ordem dos 20%, e baixa proporção de clorite, com cristalização que varia de média a elevada. Regista-se ainda a presença de vermiculite, com picos de base alargada e simétrica e ainda presença de goetite em menor quantidade.

Relativamente às amostras recolhidas na Bacia do rio Paraopeba, a proporção das diferentes fases minerais na fracção argilosa é muito distinta da verificada na Mina de São Domingos, claramente apontando a importância das condições climáticas como condicionante nos processos de meteorização e, conseqüentemente, como responsável dos minerais secundários formados. Pode-se verificar (tabela 4.24) que algumas amostras não possuem ilite e nas que apresentam este mineral (AP4, AP14, APB 4 e APB 5) a ilite surge muito degradada, taxas de interstratificação elevadas. No que se refere à caulinite, a forma mineral mais abundante, ela aparece muito bem cristalizada em todas as amostras analisadas. A clorite existente encontra-se muito degradada sendo esta uma característica das clorites de solos. A goetite encontra-se no geral muito degradada, à exceção das amostras AP 4 e AP 14 onde esta se encontra com um grau de cristalização média a elevado respectivamente. A gibsite, mineral típico de climas tropicais por representar uma das últimas etapas da meteorização, encontra-se de uma maneira geral bem cristalizada em todas as amostras analisadas. Nestas amostras não foram detectadas valores de vermiculite e gesso, minerais característicos de climas temperados e, no caso do gesso, de climas com médias a baixas taxas de precipitação anual. Na figura 4.18 encontram-se alguns exemplos da análise efectuada aos difractogramas obtidos pela análise mineralógica das amostras acima referidas, estando representados registos glicolados de uma amostra de São Domingos (SD Solo 1) e duas amostras da Bacia do Paraopeba (AP14 e APB5).

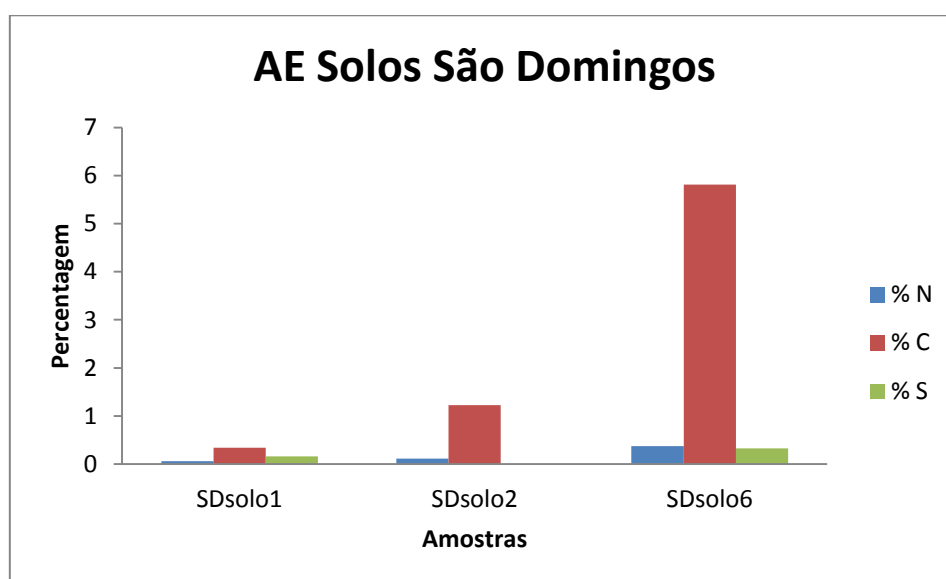


Legenda: Ver - Vermiculite Ch - Clorite I - Ilite K - Caulinite QZ - Quartzo

Figura 4.18. Análise mineralógica de algumas amostras analisadas.

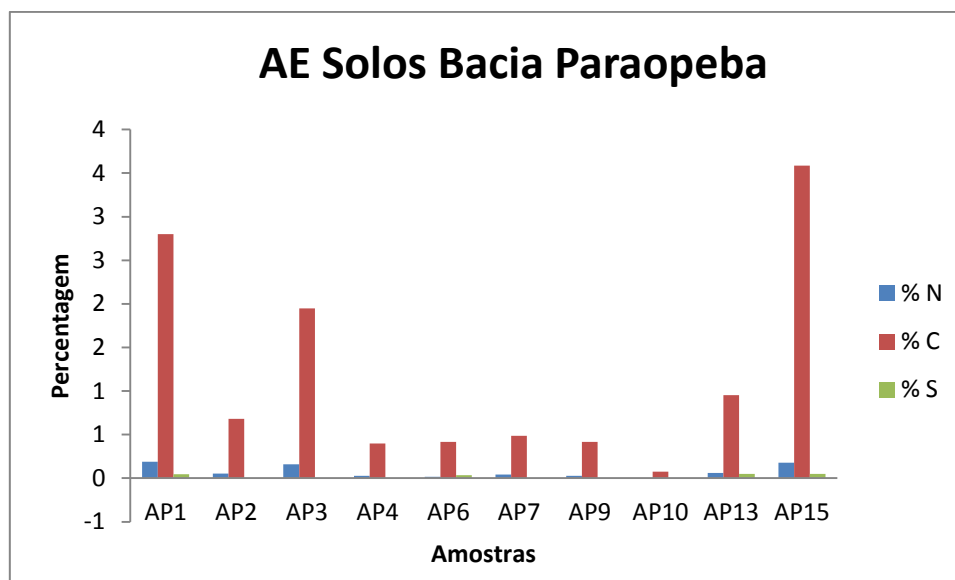
4.5. Análise Elementar

Procedeu-se à análise elementar das amostras de solos e sedimentos recolhidas nas duas áreas em estudo. Foi analisado, em cada amostra, a sua percentagem em azoto, carbono e enxofre. Os resultados encontram-se representados nas figuras 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22 para os solos e sedimentos analisados nas duas regiões.



Solos S. Domingos	%N	%C	%S
Máximo	0,190	3,586	0,050
Mínimo	< 1.d	0,075	< 1.d.
Média	0,076	1,177	0,045

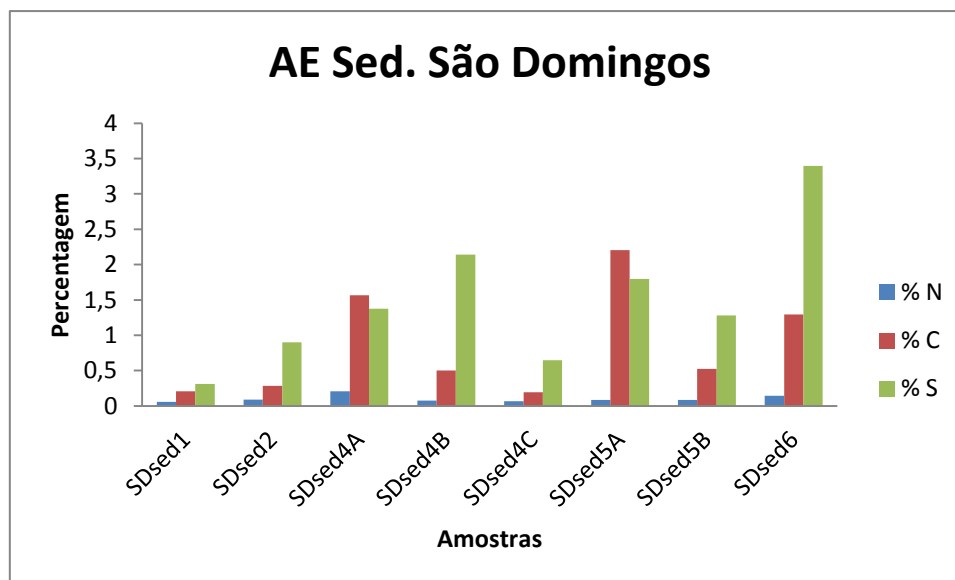
Figura 4.19. Análise elementar nos solos recolhidos na mina de São Domingos.



Solos Bacia paraopeba	%N	%C	%S
Máximo	0,375	5,810	0,328
Mínimo	0,061	0,342	< l.d.
Média	0,183	2,458	0,246

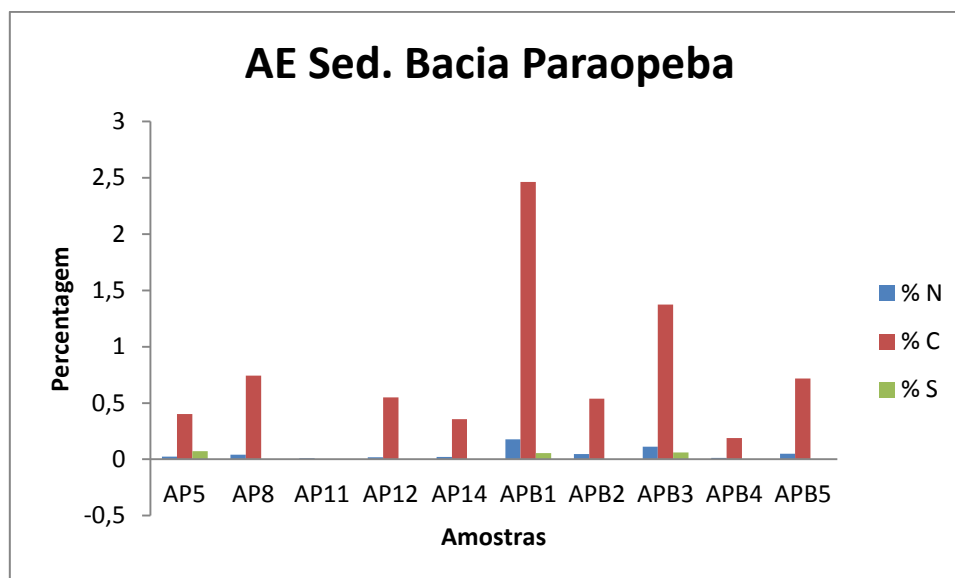
Figura 4.20. Análise elementar nos solos recolhidos na Bacia do Paraopeba.

Como se pode verificar na figura 4.19 e 4.20, nas amostras de solo recolhidas na mina de São Domingos os teores destes elementos são significativamente superiores, encontram-se, em média, uma maior percentagem de carbono, seguindo-se o enxofre e por fim o azoto. Não sendo uma sequência comum na maioria dos solos, onde geralmente o azoto tem teores superiores ao do enxofre, os teores elevados de enxofre denotam a litologia da região, enriquecida em sulfuretos metálicos. Nas amostras de solo que foram recolhidas na Bacia do Paraopeba, onde os metais estão maioritariamente associados a óxidos, verifica-se igualmente uma maior percentagem de carbono, seguindo-se o azoto e por fim o enxofre, distinguindo-se desta forma das amostras da mina de São Domingos.



Sed. S. Domingos	%N	%C	%S
Máximo	0,205	2,203	3,398
Mínimo	0,057	0,193	0,648
Média	0,100	0,847	1,481

Figura 4.21. Análise elementar nos sedimentos recolhidos na mina de São Domingos.



Sed. Bacia Paraopeba	%N	%C	%S
Máximo	0,176	2,463	0,073
Mínimo	0,010	-0,001	< l.d.
Média	0,052	0,734	0,063

Figura 4.22. Análise elementar nos sedimentos recolhidos na Bacia do Paraopeba.

Relativamente aos sedimentos analisados, como se pode verificar na figura 4.21 e 4.22, nas amostras recolhidas na mina de São Domingos encontra-se, em média, uma maior percentagem de enxofre, seguindo-se o azoto e por fim o carbono, o que aponta novamente para o enriquecimento em sulfuretos metálicos e para a concentração dos compostos de enxofre nos materiais depositados nas linhas de água, o que justifica os baixos valores de pH encontrados. Nas amostras de sedimentos que foram recolhidas na Bacia do Paraopeba verifica-se uma maior percentagem de carbono, seguindo-se o enxofre e por fim o azoto.

5. Conclusão



5. CONCLUSÃO

A recuperação de áreas mineiras é uma prioridade e constitui um problema actual sendo este fortemente contemplado nas políticas das agências de protecção ambiental e na legislação ambiental nacional e internacional. A contaminação das águas (superficiais e subterrâneas), solos e sedimentos por metais nas regiões envolventes a minas abandonadas de minerais do grupo dos sulfuretos é reconhecida como sendo um sério risco ecológico, sendo a avaliação dos seus impactos ambientais e a implementação de estratégias de remediação adequadas, de grande importância.

No presente trabalho apresenta-se o estudo de caracterização de duas zonas mineiras distintas, a mina de sulfuretos maciços polimetálicos de São Domingos (Portugal) e a Bacia do Paropeba (Brasil) caracterizada pela exploração de óxidos de Fe e Mn, tendo como objectivo a avaliação do seu estado de contaminação e riscos inerentes. Os impactos ambientais provocados pelo minério e os processos de distribuição de poluentes foram avaliados através da caracterização biogeoquímica das duas zonas mineiras. Para tal, efectuou-se o levantamento das regiões mineiras e recolheram-se amostras de água, solos e sedimentos nas duas zonas.

Para a mina de São Domingos e a Bacia do Paropeba foram determinados os teores totais de metais (arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro, níquel e manganês), através de extracção por *água régia*, em amostras de solos e sedimentos, representando esta extracção o total das formas extraíveis para os metais mencionados, o que permite avaliar o nível de contaminação dos materiais estudados; determinaram-se alguns parâmetros físico-químicos, nomeadamente o pH dos solos, sedimentos e águas (escorrência e intersticiais) e os teores de metais em amostras de água (escorrência e intersticiais). Para os solos e sedimentos foi ainda determinada a sua textura e, de forma a se conhecer o nível de perigosidade ambiental e encontrar medidas de remediação adequadas em trabalhos futuros, pretendeu-se determinar as formas químicas em que os metais se encontram nos materiais sedimentares através de estudos de especiação química, utilizando o procedimento de extracção sequencial de Tessier modificado. Nos sedimentos e solos avaliou-se ainda os teores de carbono, azoto e enxofre, através da análise elementar e identificaram-se os principais minerais existentes na fracção granulométrica mais activa física e quimicamente, a fracção argilosa, através de difracção de raios-X.

Os resultados obtidos mostram que na mina de São Domingos, ao longo de toda a zona de amostragem, o pH das águas é muito ácido (2,50 - 4,50), verificando-se a existência de águas de escorrência ácidas resultantes da oxidação, por exposição ao ar em condições de humidade, dos sulfuretos metálicos presentes na escombreira, e elevados teores de cobre e ferro.

Na análise dos teores de metais em amostras de água, todos os metais estudados (arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre, ferro e manganês) exibem um comportamento análogo, uma vez que as amostras mais próximas da zona de depósito de resíduos são as que apresentam maiores teores em metais, ocorrendo de seguida uma atenuação dos teores, sendo que nas amostras mais distantes da fonte de contaminação os teores de metais analisados decrescem significativamente, existindo, desta forma, uma boa correlação entre a contaminação relativa das águas da mina e a sua localização relativamente à zona de escórias. De acordo com os resultados obtidos, as águas não reúnem as características físico-químicas exigidas pelo Decreto-Lei 236/98, referente á qualidade das águas destinadas à rega. As concentrações de cobre, zinco, arsénio, chumbo e ferro nas escórias modernas de São Domingos são muito elevadas, explicando o porquê de estes materiais serem uma fonte significativa de contaminação por metais.

Foram recolhidas de solos e sedimentos das duas zonas estudadas amostras de água intersticial através de amostradores adequados, na qual se realizaram leituras de pH e se dosearam as concentrações dos mesmos metais analisados para os solos, sedimentos e águas de escorrência. Nas águas intersticiais extraídas das amostras da mina de São Domingos verificou-se que o seu pH é muito ácido (2,23 – 3,51), denotando a presença massiva de sulfuretos polimetálicos que, por oxidação, se transformam em ácido sulfúrico. Quanto ao teor em metais verificou-se que estas águas intersticiais apresentam elevados teores em zinco, cobre, ferro manganês, encontrando-se estes metais para além do limite permitido para a utilização de águas para rega (Decreto-lei 236/98). No caso das águas intersticiais recolhidas nas amostras da Bacia do Paropeba, estas apresentam teores de arsénio e ferro superiores ao limite de utilização como águas de rega. Verifica-se portanto que, independentemente das variações de litologia e de clima nas duas zonas estudadas, ocorre uma contaminação em ferro nas soluções existentes nos espaços intersticiais dos materiais depositados.

O estudo mostra que existe uma elevada contaminação generalizada no meio envolvente da mina de São Domingos, sendo que os perfis de concentração dos metais analisados revelam uma assinatura da mina provocado pelo aumento dos teores da corta seguindo de uma

diminuição gradual à medida que a distancia é maior. Os diferentes tipos de resíduos depositados na zona mineira de São Domingos apresentam elevado potencial de geração de hidrogeniões que conferem elevada acidez ao meio, em consequência da oxidação dos sulfuretos, libertando simultaneamente elevadas quantidades de ferro, e, em certa medida de chumbo e cobre, que contaminam a ribeira, os solos e os sedimentos. Os solos na área de mineração, principalmente aqueles localizados na proximidade dos resíduos e da drenagem ácida, estão fortemente contaminados em metais, principalmente de chumbo, e, em certa medida, de cobre e zinco.

Relativamente à Bacia do Paropeba este estudo mostra que existe, de igual forma, uma elevada contaminação na área, quer nos solos, quer nos sedimentos de escorrência sendo contudo, um nível de contaminação distinto do verificado na Mina de São Domingos, face principalmente à litologia enquadrante, rica em óxidos de ferro. Nesta bacia, o teor de alguns metais como o arsénio, o ferro e o manganês apresentam teores mais elevados do que na mina de São Domingos.

A análise das amostras de solos recolhidas na mina de São Domingos revelou elevadas concentrações de metais, nomeadamente arsénio, chumbo, crómio e cobre. O enriquecimento neste elementos não é uniforme, verificando-se no solo 1 um maior enriquecimento de arsénio e chumbo, no solo 2 um maior enriquecimento de crómio e no solo 6 um maior enriquecimento de cobre e zinco. Os factores de enriquecimento obtidos nestas amostras de solo estão relacionados com as actividades desenvolvidas ao longo da zona mineira e, conseqüentemente, com a sua localização geográfica. Os solos 1 e 2, ricos em arsénio, chumbo e crómio foram recolhidos numa zona mais distante da antiga corta da mina, denominada Achada do Gamo. Esta zona possui uma barragem, construída com os próprios sedimentos provenientes da corta da mina, que forma uma bacia de decantação, sendo que os sedimentos transportados pela linha de água que atravessa toda a anterior zona mineira se depositam no fundo desta bacia. Desta forma o enriquecimento destes elementos metálicos nestas amostras pode ser justificado pela sua localização geográfica dados os factores anteriormente mencionados. O solo 6 foi recolhido mais próximo da corta da mina o que justifica o seu forte enriquecimento em cobre e zinco que foram os principais metais explorados nesta antiga zona mineira.

Na Bacia do Paropeba verifica-se um pH pouco ácido a alcalino nos solos (4,64 – 7,81), contrariamente ao verificado nos solos recolhidos na mina de São Domingos, verificando-se características ácidas apenas em duas amostras, AP 4 e AP 7, sendo que estas amostras se

encontram em zonas não afectadas directamente pela contaminação. Estes valores de pH baixo representam as situações normais em solos Lateríticos de regiões tropicais. Pela sua posição geográfica, fora das regiões de extracção mineira, representando o *background* geoquímico da região, não se encontram sob a influência dos grupos OH⁻, libertados pelas zonas mineralizadas em óxidos de Ferro, mecanismo que aumentaria o seu pH. Da análise destes teores totais de elementos metálicos em amostras localizadas a montante e dentro das áreas mineiras, ressalta a forte influência das explorações minerais nos elevados valores de Fe e Mn e, secundariamente de Cu e Zn, dos solos da Bacia do Paraopeba. Esta análise permite concluir que, de entre os elementos metálicos, apenas o crómio apresenta valores preocupantes nos solos recolhidos na região do Alto Paraopeba.

Considerando o estudo levado a cabo nos sedimentos, na mina de São Domingos estes apresentam valores de pH muito ácidos (2,47 – 3,62) e os teores totais de arsénio, chumbo, crómio, zinco, cobre e ferro são muito elevados sendo, tal como nos solos, influenciados pela distância à fonte de contaminação, embora possuem teor elevado em todas as amostras. Tal facto permite concluir que as amostras de sedimentos recolhidas na mina de São Domingos possuem elevadas concentrações de metais, principalmente em arsénio, chumbo, crómio e cobre, existindo um notável enriquecimento destes metais junto à zona de maior impacto, especialmente em chumbo, à semelhança das amostras de solo recolhidas na mesma mina.

Na Bacia do Paropeba verifica-se um pH significativamente mais elevado nos sedimentos (4,96 – 7,63). Estes possuem elevadas concentrações de metais, nomeadamente crómio, ferro e, em alguns locais, de manganês, o que indica as características das bacias de escorrência e bacias fluviais, como receptáculo da maior parte das actividades desenvolvidas nas respectivas bacias de drenagem. Quanto aos factores de enriquecimento para os solos recolhidos na Bacia do Paropeba verifica-se, no geral, um grande enriquecimento em crómio e manganês.

O procedimento analítico de extracção sequencial de metais, baseado no método de Tessier modificado, foi aplicado de forma a avaliar a mobilidade e a associação dos vários elementos metálicos nos solos e sedimentos. Esta análise, em conjunto com a identificação mineralógica da fracção mais activa quimicamente (fracção argilosa) e com a análise dos elementos que existem maioritariamente sob forma orgânica (C, N, S), pretendeu obter informações sobre a reactividade e solubilidade das fases minerais e orgânicas nas amostras, de modo a avaliar os riscos associados à contaminação dos solos e/ou sedimentos.

A dissolução dos óxidos de Fe é muito importante, na medida em que dela depende, não somente a disponibilidade deste elemento para as plantas, mas também a libertação de aniões e catiões (metais pesados) associados às suas superfícies específicas, podendo significar impactos na qualidade ambiental de um solo ou de qualquer outro tipo de material sedimentar. De acordo com os resultados obtidos em todas as fracções da extracção sequencial realizada e, em particular nas fracções F3 e F5 que correspondem a óxidos de ferro, respectivamente sob forma amorfa e cristalina, pode-se concluir que as amostras de solo da mina de São Domingos, possuem o ferro maioritariamente associado a fases de óxidos cristalinos, mais resistentes, o que certamente impedirá a libertação de teores mais elevados deste elemento para as fases solúveis. De entre os elementos associados a estes óxidos de ferro, o cobre existe com elevados teores em fases amorfas, o que poderá justificar a sua maior mobilidade e passagem para fases mais solúveis. Aproximadamente 50% do níquel, zinco e crómio, extraíveis, estão associados a fases cristalinas, o que lhes dará uma maior imobilização no meio. Da fracção biodisponível (fracção solúvel em ácido), F1, a mais perigosa para o ambiente, correspondem concentrações mais elevadas para o manganês, o cobre e o zinco, devendo ser estes os elementos metálicos a ser reduzidos, numa primeira fase, no caso de se realizarem técnicas de remediação neste local.

Na Bacia do Paraopeba, ao contrário do que se verificou nos solos de São Domingos, verifica-se que nos solos a extracção de Fe na fracção F3 (extracção de metais ligados a óxidos e hidróxidos de ferro amorfos) não possui valores muito elevados comparativamente aos restantes elementos metálicos extraídos nesta mesma fracção (tabela 4.20). Os óxidos de Fe encontrados em maior proporção foram extraídos na fracção F5, correspondente a óxidos de Fe cristalinos, como a goetite (mineral que foi identificado em amostras de solo da Bacia do Paraopeba através da análise mineralógica de difracção por raios-X (DRX). Não só o ferro existe em maior quantidade nas fases cristalinas, também os restantes elementos, à excepção do chumbo que se distribui de forma homogénea entre os dois tipos de óxidos-Fe, ocorrem preferencialmente associados aos óxidos de ferro cristalinos. Estes óxidos, mais resistentes à meteorização que os de fase amorfa são, geralmente, correspondentes a fazer residuais de decomposição de silicatos e por isso, abundantes em solos tropicais meteorizados, sendo este o caso de estudo.

A percentagem de metais extraíveis, em relação aos metais totais nos sedimentos recolhidos na mina de São Domingos, mostra que o chumbo, o cobre e o zinco são significativamente mais facilmente extraíveis que outros metais, enquanto que o crómio, o níquel

e o manganês mostraram baixa extractabilidade e o ferro é retido com alguma intensidade nos sedimentos, sendo apenas extraído com grande expressão na fracção 5, que corresponde a óxidos de ferro cristalinos. A abundância do total de metais analisados nos sedimentos foi então ferro > manganês > níquel > crómio > zinco > cobre > chumbo, enquanto que para a concentração de metal extraível esta foi chumbo > zinco > cobre > níquel > crómio > manganês > ferro. Com base na soma total dos teores médios de elementos das fracções móveis (F1+F2+F3), os teores de metais podem ser ordenados pela abundância relativa em percentagem. Assim, neste estudo a abundância relativa dos metais analisados é cobre (70,01%) > zinco (53,43%) > níquel (58,37%) > crómio (49,04%) > chumbo (42,56%) > manganês (41,84%) > ferro (32,97%).

Relativamente aos sedimentos da Bacia do Paropeba verificou-se que a percentagem de metais extraíveis, em relação aos metais totais nos sedimentos recolhidos na mesma região, mostra que o chumbo, o cobre e o níquel são significativamente mais facilmente extraíveis que outros metais, enquanto o chumbo, o crómio e o manganês mostraram baixa extractabilidade e o ferro foi fortemente retido nos sedimentos sendo apenas extraído com grande expressão na fracção 5, tal como aconteceu nos sedimentos recolhidos na mina de São Domingos. A abundância do total de metais analisados nos sedimentos foi então ferro > cobre > crómio > níquel > chumbo > zinco > manganês, enquanto que para a concentração de metal extraível esta foi níquel > chumbo > crómio > cobre > manganês > zinco > ferro. Com base na soma total dos teores médios de elementos das fracções móveis (F1+F2+F3), os teores de metais podem ser ordenados pela abundância relativa em percentagem. Assim, neste estudo a abundância relativa dos metais analisados é manganês (84,24%) > chumbo (69,98%) > níquel (67,05%) > zinco (60,19%) > cobre (49,89%) > crómio (29,34%) > ferro (9,72%).

Foi ainda, no âmbito deste estudo realizada a determinação textural de todas as amostras e a caracterização mineralógica através de difracção de Raios-X (DRX) de algumas amostras seleccionadas.

Relativamente à textura das amostras pode-se concluir que os sedimentos da mina de São Domingos apresentam maior componente arenosa relativamente às restantes classes dimensionais e que os sedimentos da Bacia do Paropeba são predominantemente siltosos. Em termos médios, a componente argilosa é semelhante nas duas áreas, o que lhes atribui idêntica actividade química e física no meio. Relativamente a percentagem em termos médios para os solos recolhidos na mina de São Domingos e na região do Alto Paropeba esta decresce na

seguinte ordem % areia média e grosseira > % areia fina > % argila > % limo, o que significa que as amostras em termos médios são equivalentes na percentagem das fracções analisadas.

Relativamente à mineralogia da fracção argilosa das amostras de solos e sedimentos das duas regiões estudadas, verifica-se que, em cada uma, as amostras são muito semelhantes entre si, sendo contudo bastante distintas, uma relativamente à outra, reflexo das distintas condições climáticas, clima mediterrânico na Mina de São Domingos e clima tropical seco na Bacia do Paraopeba. Na Mina de São Domingos domina a ilite, bem cristalizada, acompanhada por menores concentrações de caulinite e clorite, registando-se ainda a presença de vermiculite, minerais que são típicos de alterações em climas temperados. Por outro lado, na Bacia do rio Paraopeba a ilite quando surge, aparece muito degradada, correspondente a uma ilite aberta com elevada taxa de interstratificação, sendo a caulinite o mineral claramente dominante, acompanhado por gibsite e goetite, em geral bem cristalizados.

Procedeu-se, por fim, à análise elementar das amostras de solos e sedimentos recolhidas nas duas áreas em estudo. Foi analisado em cada amostra a sua percentagem em azoto, carbono e enxofre. Os teores destes elementos que ocorrem preferencialmente sob forma orgânica, são superiores nas amostras de solos e sedimentos de São Domingos, que apresentam, em média, uma maior percentagem de carbono, seguindo-se o enxofre e por fim o azoto, indicando esta sequência, a importância dos compostos de enxofre resultantes da decomposição dos minerais de sulfuretos da região. Nas amostras de solo recolhidas na Bacia do Paraopeba verifica-se igualmente uma maior percentagem de carbono, seguindo-se o azoto e por fim o enxofre, distinguindo-se desta forma das amostras da mina de São Domingos.

Em ambas as regiões a poluição propagou-se ao longo das zonas estudadas, contaminando as zonas envolventes. Os teores de metais observados nos materiais estudados reflectem o risco potencial que ainda permanece devido às actividades passadas e presentes da mineração nos locais estudados. Desta forma torna-se evidente a urgente tentativa de reabilitação das duas zonas estudadas. Para a remediação das duas áreas estudadas é necessário descontaminar tanto as águas (que se encontram muito ácidas em São Domingos e ácidas a neutras na Bacia do Paraopeba) e com uma grande quantidade de metais dissolvidos – AMD), como os solos e sedimentos, que por serem lixiviados por estas águas se encontram com pH muito baixo (no caso de São Domingos) e contêm elevadas concentrações de metais. Tendo em

conta este cenário, as medidas de remediação dividem-se em dois pontos: medidas de reabilitação das águas e medidas de reabilitação dos solos.

- **Medidas de reabilitação das águas**

Como medidas de reabilitação das águas da mina de São Domingos destacam-se a utilização de bactérias de modo a reduzir os sulfatos presentes na água (transformando-os em sulfuretos secundários) (Costa & Duarte, 2005), a utilização de barreiras reactivas, o que permite a remoção de grande parte dos elementos contaminantes (formando hidróxidos metálicos secundários) (Silva, 2009) ou resinas de troca de iões (Miller *et al*, 1981). Entre estes três métodos destacam-se a utilização de bactérias e a utilização de barreiras reactivas como os mais aptos para a reabilitação das águas na mina por serem os mais económicos.

Podem ser ainda sublinhadas algumas técnicas que localmente poderão ser utilizadas em zonas mais contaminadas, nomeadamente a precipitação, a redução dos elementos metálicos presentes, filtração ou o tratamento electroquímico (Silva, 2009). Estes métodos não foram considerados como mais importantes nas medidas acima referidas, devido ao elevado volume de água a ser tratada, assim como ao elevado custo associado a algumas destas técnicas.

- **Medidas de reabilitação dos solos**

As técnicas de reabilitação dos solos passam maioritariamente pela aplicação de metodologias de fitoremediação. Assim, de modo a imobilizar a contaminação à área adjacente à mina sugere-se a aplicação de técnicas de fitoestabilização (Marmioli *et al*, 2006). A técnica de fitoestabilização, através da utilização de plantas tolerantes específicas com ou sem a aplicação de correctivos do solo, poderia ser uma estratégia promissora para áreas mineiras abandonadas e também em áreas ainda activas. O objectivo da fitoestabilização não é remover os elementos contaminantes de um local mas, sim, estabilizá-los e reduzir o risco para a saúde humana e o ambiente, daí a importância de vegetação adequada. Como já referido, os solos ácidos de São Domingos embora muito contaminados por metais estão colonizados por algumas espécies vegetais que parecem adaptar-se a essas condições ambientais extremas, nomeadamente a *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera. A *Erica andevalensis* é uma planta endémica restrita à Faixa Piritosa Ibérica, e é classificada como espécie ameaçada que cresce em condições ecológicas extremas, como ambientes de mineração de sulfuretos, pelo que a preservação do seu habitat é essencial na conservação desta espécie.

Para a acumulação de contaminantes, sugere-se a utilização de plantas acumuladoras ou hiperacumuladoras, ou seja, plantas que sejam tolerantes a altas concentrações de elementos metálicos, que possuam um sistema radicular abundante, que tenham crescimento rápido, que possuam o potencial para produzir grandes quantidades de biomassa e acumulem elevadas concentrações de metais nas suas partes aéreas (Marques *et al*, 2009b). Marques *et al* (2009b) descreve ainda formas de melhorar a capacidade de fitoextração através da utilização de bactérias.

Podem, no entanto, ser utilizadas outras técnicas para além da fitoextração na remediação destes solos contaminados. Entre estas destacam-se a escavação e lavagem dos solos (que remove toda a zona contaminada), o cobrimento do solo (*capping*), impedindo a exposição dos contaminantes, a vitrificação (fusão do solo, de modo a formar um material vitrificado inerte), a estabilização por solidificação (em que o solo contaminado é misturado com estabilizadores) ou a lavagem e extração ácida do solo (Gonzaga *et al*, 2006; Marques *et al*, 2009b). O problema nestas opções é exactamente o grande volume de solos a tratar, o que aumenta os custos associados a estes métodos.

As vantagens e limitações da utilização de métodos de fitoremediação por contaminação em metais pesados têm sido largamente estudadas. De uma forma geral, a implementação de técnicas de descontaminação utilizando processos físico-químicos são muito mais dispendiosas, o que favorece a aplicação de métodos de fitoremediação (Lasat, 2000). No entanto, a aplicação destes métodos acarreta ainda algumas limitações, nomeadamente relacionados com a sua pequena dimensão (o que torna imperativo um grande número para a descontaminação de uma área), a impossibilidade de descontaminação de zonas abaixo do nível radicular, a impossibilidade de remoção de contaminantes não bioacessíveis e a remoção dos resíduos orgânicos após a colheita (Lasat, 2000).

Independentemente destas desvantagens e riscos, a fitoremediação parece ser uma melhor abordagem aos problemas identificados na mina de São Domingos e na Bacia do Paraopeba, permitindo uma diminuição das concentrações de metais analisados quer nas águas, quer nos solos e resíduos, possibilitando uma atenuação dos problemas verificados actualmente. A aplicação destes métodos permitiriam ainda melhorar a paisagem, tornando as áreas menos desertificada e possibilitando a formação de novos ecossistemas. O facto de as duas áreas estudadas serem muito distintas relativamente à sua litologia e condições climáticas, levou a que,

embora com elevados graus de contaminação, as duas áreas apresentem características químicas diferentes. Os metais que existem em excesso, quer nos solos quer nos sedimentos têm associações minerais diferentes, o que significa que o tipo de plantas a utilizar nas zonas emersas, para além de terem de ser adaptados ao clima, terão igualmente de ser seleccionadas de acordo com a especificidade dos metais. Tal significa que, em estudos de remediação de áreas de exploração mineral, é essencial a realização de um estudo como o que foi apresentado, em que se realize uma completa caracterização geoquímica e mineralógica de todas as componentes do sistema (solos, água, sedimentos).

6. Bibliografia



6. BIBLIOGRAFIA

- Abollino, O.; Aceto, M.; Malandrino, M.; Mentasti, E.; Sarzanini, C. e Barberis, R. (2002). Distribution and mobility of metals in contaminated sites. Chemometric investigation of pollutant profiles. *Environmental Pollution*. **119**: 177–193.
- Alloway, B.J., (1995). Heavy Metals in Soils, 2nd Edition. Blackie Academic & Professional.
- Álvarez-Valero, A. M.; Sáez, R.; Pérez-López, R.; Delgado, J. e Nieto, J. M. (2009). Evaluation of heavy metal bio-availability from Almagrere pyrite-rich tailings dam (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) based on a sequential extraction procedure. *Journal of Geological Exploration*. **102**: 87–94.
- Atgin, R. S.; El-Agha, O.; Zararsız, A.; Kocatas, A.; Parlakd, H. e Tucela, G. (2000). Investigation of the sediment pollution in Izmir Bay: trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*. **55**: 1151-1164.
- Banerjee, A. D. K. (2003). Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India. *Environmental Pollution*. **123**: 95–105.
- Banks, D.; Younger, P.L.; Arnesen, R. T.; Iversen, E. R. e Banks, S. B., (1997). Mine-water chemistry the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology*. **32** (3): 157-174.
- Barona, A.; Aranguiz, I. e Elias, A. (1999). Assessment of metal extraction, distribution and contamination in surface soils by a 3-step sequential extraction procedure. *Chemosphere*. **39** (11): 1911-1922.

- Bednar, A. J.; Garbarino, J. R.; Ranville, J. F. e Wildeman, T. R. (2005). Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *Journal of Geochemical Exploration*. **85**: 55–62.
- Bird, G.; Brewer, P. A.; Macklin, M. G.; Serban, M.; Balteanu, D. e Driga, B. (2005). Heavy metal contamination in the Arieş river catchment, western Romania: Implications for development of the Roşia Montana gold deposit. *Journal of Geochemical Exploration*. **86**: 26– 48.
- Berrow M. L. & Mitchell, R. L. (1980). Location of trace elements in soil profiles: total and extractable contents of individual horizons. *Trans. of Royal Society of Edinburgh: Earth Science*. **71**: 103-121.
- Boruvka, L. & Drabek, O. (2004). Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant, Soil and Environment*. **50**: 339-345.
- Broekaert, J. A. C.; Güçer, S. e Adams, F. (1990). *Metal speciation in the environment*. Springer, Berlim, 389 p.
- Burt, R.; Wilson, M. A.; Keck, T. J.; Dougherty, B. D.; Strom, D. E. e Lindahl, J. A. (2003). Trace element speciation in selected smelter-contaminated soils in Anaconda and Deer Lodge Valley, Montana, USA. *Advances in Environmental Research*. **8** (1): 51-67.

- Cappuyns, V.; Swennen, R. e Nicolaes, M. (2007). Application of the BCR sequential extraction scheme to dredged pond sediments contaminated by Pb-Zn mining: A combined geochemical and mineralogical approach. *Journal of Geochemical Exploration*. **93**: 78-90.
- Camargo, O. A.; Alleoni, L. R. F. e Casagrande, J. C. (2001). Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos do solo. *Em: Ferreira, M. E.; Cruz, M. C. P.; Raij, B. V. and Abreu, C. A. (Org.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal, CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p.*
- CETEC/IGA (1996), Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais/Investimento e Gestão de Águas. Relatório anual.
- Chen, M., Ma, L.Q., 2001. Comparison of three *áqua régia* digestion methods for twenty Florida soils. *Soil Science Society of America Journal* **65**, 491–499. Chao, T.T., (1972). Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society of America Journal* **36**, 764 - 768.
- Chojnacka, K.; Chojnacki, A.; Gorecka, H. e Gorecki, H. (2005). Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *The Science of The Total Environment*. **337**: 175-182.
- Ciceri, E.; Giussani, B.; Pozzi, A.; Dossi, C. e Recchia, S. (2008). Problems in the application of the three-step BCR sequential extraction to low amounts of sediments: An alternative validated route. *Talanta*. **76**: 621-626.
- Costa, C., (2008). *Valorização de Resíduos na Fertilização de Solos: Efeito na Especificação de Metais*. Tese de Mestrado em Química Analítica e Controlo de Qualidade, Universidade de Aveiro, Aveiro.

- Conesa, H. M.; Faz, A. e Arnaldos, R. (2007). Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Union Mining District (SE Spain). *Chemosphere*. **66** (1): 38-44.
- Davidson, C. M.; Thomas, R. P.; McVey, S. E.; Perala, R.; Littlejohn, D. e Ure, A. M. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the speciation of heavy metals in sediments. *Analytica Chimica Acta*. **291**: 277–286.
- Davidson, C. M.; Duncan, A. L.; Littlejohn, D.; Ure, A. M. e Garden, L. M. (1998). A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industriallycontaminated land. *Analytica Chimica Acta*. **363**: 45-55.
- Davidson, C. M.; Duncan, A. L.; Littlejohn, D.; Ure, A. M. e Garden, L. M. (2000). A critical evaluation of the three stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially contaminated land. *Analytica Chimica Acta*. **363**: 45–55.
- Davidson, C. M.; Hursthouse, A.S.; Tognarelli, D. M.; Ure, A. M. e Urquhart, G. J. (2004). Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment. *Analytica Chimica Acta*. **508** (2): 193–199.
- Davis, A.; Ruby, M.V. e Bergstrom, P.D. (1994). Factors controlling lead bioavailability in the Butte mining district, MT, USA. *Environmental Geochemistry and Health*. **16**:147–157.

- De Nicola, F.; Maisto, G. e Alfani, A. (2003). Assessment of nutritional status and trace element contamination of holm oak woodlands through analyses of leaves and surrounding soils. *The Science of the Total Environment*. **311**: 191-203.
- Decreto-lei nº. 236/98 de 1 de Agosto de 1998. Normas, critérios e objectivos de qualidade para protecção do meio aquático e melhoria da qualidade das águas em função dos seus principais usos. *Diário da república nº176/98 – I Série A*. Ministério do Ambiente, Lisboa.
- Dias, N., (2013). *O Problema das Minas Abandonadas. Avaliação dos Impactes Ambientais da Mina de S. Domingos (Alentejo) e Medidas para a sua Reabilitação*. Trabalho realizado no âmbito da cadeira Biogeoquímica de Sedimentos Aquáticos do Mestrado em Ciências e Tecnologias da Terra da Atmosfera e do Espaço, Universidade de Évora, Évora.
- Dold, B. (2003). Speciation of the most soluble phases in a sequential extraction procedure adapted for geochemical studies of copper sulphide mine waste. *Journal Geochemical Exploration*. **80**: 55-68.
- Evangelou, M. W. H.; Ebel, M. e Schaeffer, A. (2007). Review: Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. *Chemosphere*. **68**: 989–1003.
- Fellet, G.; Marchiol, L.; Perisab, D. e Zerbina, G. (2007). The application of phytoremediation technology in a soil contaminated by pyrite cinders. *Ecological Engineering*. **31**: 207–214.

- Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C., (2002). Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* **4**, 823 – 857.
- Freitas, H.; Prasad, M. N. V. e Pratas, J. (2004). Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. *Environment International*. **30**: 65– 72.
- Fonseca, R.; Pinho, C. Oliveira, L. (2012). The influence of particles recycling on the geochemistry of soluble and exchangeable phases of sediments from a wet tropical dam lake. *Applied Geochemistry*.
- Gaudino, S., Galas, C., Belli, M., Barbizzi, S., Zorzi, P., Jadimovid, R., Jeran, Z., Pati, A., Sansone, U., (2007). The role of different soil sample digestion methods on trace elements analysis: a comparison of ICP-MS and INAA measurement results. *Accreditation and Quality Assurance* **12**, 84–93.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M., (2002). Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trends in analytical chemistry* **21**, 451-467.
- González, R. C. & González-Chávez, M. C. A. (2006). Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*. **144**: 84–92.
- Gupta, A. K. & Sinha, S. (2007). Assessment of single extraction methods for the prediction of bioavailability of metals to *Brassica juncea* L. Czern. (var. Vaibhav) grown on tannery waste contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*. **149**: 144-150.4

- Han, F. X.; Banin, A.; Kingery, W. L.; Triplett, G. B.; Zhou L. X.; Zheng S. J. e Ding W. X. (2003). New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*. **8**: 113–120.
- Herreweghe, S. V.; Swennen, R.; Cappuyns, V. e Vandecasteele C. (2002). Chemical associations of heavy metals and metalloids in contaminated soils near former ore treatment plants: a differentiated approach with emphasis on pHstat-leaching. *Journal of Geochemical Exploration*. **76**: 113– 138.
- Hernandez, L.; Probst, A.; Probst, J. L. e Ulrich, E. (2003) Heavy metal distribution in some French forest soils: Evidence for atmospheric contamination. *The Science of the Total Environment*. **312**: 195–219.
- Hlavay, J.; Prohaska, T.; Weisz, M.; Wenzel, W. W. e Stingeder, G. J. (2004). Determination of trace metals bound to soils and sediment fraction. *Pure and Applied Chemistry*. **76**: 415—442.
- Hödrejärvi, H., Vaarmann, A., 1999. Pseudo-total analysis for metallic elements in siliceous soil by acid digestion and flame atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **396**, 293 – 301.
- Holmström, H. & Öhlander, B. (1999). Oxygen penetration and subsequent reactions in flooded sulphidic mine tailings: a study at Stekenjokk, northern Sweden. *Applied Geochemistry*. **14** (6): 747-759.

- Houba, V. J. G.; Lexmond, T. M., Novozamsky, I. e van der Lee, J. J. (1996). State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment. *The Science of The Total Environment*. **178**: 21-28.
- Hounslow, A. W. (1995). *Water Quality Data: Analysis and Interpretation*. Lewis Publisher.
- Hseu, Z., Chen, Z., Tsai, C., Tsui, C., Cheng, S., Liu, C., Lin, H., 2002. Digestion methods for total heavy metals in sediments and soils. *Water, Air, and Soil Pollution* **141**, 189–205.
- IGAM (2005) – *Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais na Bacia do Rio Paraopeba em 2007*. Relatório anual.
- IGAM (2008) – *Monitoramento da Qualidade das Águas Superficiais na Bacia do Rio Paraopeba em 2007*. Relatório anual.
- Imperato, M.; Adamo, P.; Naimo, D.; Arienzo, M.; Stanzione, D. e Violante P. (2003). Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution*. **124** (2): 247-256.
- Joksi, A. S.; Katz, S. A.; Horvat, M. e Milacic, R. R. (2005). Comparison of single and sequential extraction procedures for assessing metal leaching from dredged coastal sediments. *Water Air Soil Pollut*. **162** (1–4): 265–283.
- Kabata-Pendias, A. (2004). Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. *Geoderma*. **122**: 143-149.
- Kabata-Pendias, A. & Mukerjee, A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*. Springer

- Kubová, J.; Streško, V.; Bujdoš, M.; Matúš, P. e Medved', J. (2004). Fractionation of various elements in CRMs and in polluted soils. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. **379**: 108–114.
- Kubová, J.; Matúš, P.; Bujdoš, M.; Hagarová, I. e Medved', J. (2008). Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil–plant metal transfer predictions in contaminated lands. *Talanta*. **75** (4): 1110-1122.
- Khan, A.G., Kuek, C., Chaudhry, T.M., Khoo, C.S., Hayes, W.J. (2000) - *Role of plants, mycorrhizae and phytochelators in heavy metal contaminated land remediation*. *Chemosphere*, *41*(1), pp.197-207.
- Larner, B. L.; Palmer, A. S.; Seen, A. J. e Townsend, A. T. (2008). A comparison of an optimised sequential extraction procedure and dilute acid leaching of elements in anoxic sediments, including the effects of oxidation on sediment metal partitioning. *Analytica Chimica Acta*. **608**: 147–157.
- Larocque, A. C. L. & Rasmussen, P. E. (1998), An overview of trace metals in the environment, from mobilization to remediation. *Environmental Geology*. **33** (2/3): 85-91.
- Lasat, M. M. (2000). Phytoextraction of Metals from Contaminated Soil: a Review of Plant/Soil/Metal interaction and assessment of pertinent Acronomic Issues. *Journal of Hazardous Substance Research*. **2**: 1-25.
- Lee, P.-K.; Touray, J.-C.; Baillif, P. e Ildefonse J.-P. (1997). Heavy metal contamination of settling particles in a retention pond along the A-71 motorway in Sologne, France. *Science of The Total Environment*. **201**: 1–15.

Lee, P.-K.; Yu, Y.-H.; Yun, S.-T. e Mayer, B. (2005). Metal contamination and solid phase partitioning of metals in urban roadside sediments. *Chemosphere*. **60**: 672–689.

Li, X.; Poon, C.-s. e Liu, P. S. (2001). Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong, *Applied Geochemistry*. **16**: 1361–1368.

Lu, A.; Zhang, S.; Shan, X.; Wang, S. and Wang Z. (2003). Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth elements in soils. *Chemosphere*. **53**: 1067-1075.

Ma, Y. B. & Uren N. C. (1998). Transformations of heavy metals added to soil — application of a new sequential extraction procedure. *Geoderma*. **84** (1-3): 157-168.

Manceau, A.; Marcus, M. A. e Tamura, N. (2002). Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. **49**: 341-428.

Martins, L., (2013). *Avaliação da Qualidade Ambiental e Proposta de Recuperação da Bacia Hidrográfica do Rio Maranhão, Alto Paraopeba, Minas Gerais (Brasil)*. Trabalho realizado no âmbito da cadeira Biogeoquímica de Sedimentos Aquáticos do Mestrado em Ciências e Tecnologias da Terra da Atmosfera e do Espaço, Universidade de Évora, Évora.

Matos e Oliveira 2003, Geologia ad. Carta Geológica de Portugal 1/500000, SGP 1992

- Matos, J. X. & Martins, L. P. (2006). Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e prespectivas futuras. *Boletín Geológico y Minero* **117** (2): 289-304.
- Matos, J. X. & Oliveira, J. T. (2007). Geologia, património geológico-mineiro e biodiversidade na região compreendida entre Mina de São Domingos e Pomarão. *Em: Comunicações do II encontro de Professores de Geociências do Alentejo e Algarve*, Mértola, 17p.
- McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 416 pp.
- McMANUS, J. (1988) - Grain size determination and interpretation *In: Tucker, M (Ed.) - Techniques in Sedimentology*, Blackwell Scientific Publications, pp. 63-85.
- Meers, E.; Samson, R.; Tack, F. M. G.; Ruttens, A.; Vandegheuchte, M.; Vangronsveld, J. e Verloo, M. G. (2007). Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*. *Environmental and Experimental Botany*. **60** (3): 385-396.
- Mendoza, Re. Hydrocarbon leaching, microbial population, and plant growth in soil amended with petroleum. *Biorem. J.* , n.3, p. 223-231, 1998.
- Mester, Z.; Cremisini, C.; Ghiara, E. e Morabito, R. (1998). Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples. *Analytica Chimica Acta*. **359** (1-2): 133-142.
- Moreno-Jiménez, E.; Peñalosa, J. M.; Manzano, R.; Carpena-Ruiz, R. O.; Gamarra, R. e Esteban, E. (2009). Heavy metals distribution in soils surrounding an abandoned mine in NW Madrid (Spain) and their transference to wild flora. *Journal of Hazardous Materials*. **162**: 854–859.

- Mulligan, C. N.; Yong, R. N. e Gibbs, B. F. (2001a). Remediation Technologies for metalcontaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*. **60**: 193-270.
- Mulligan, C. N.; Yong, R. N. e Gibbs, B. F. (2001b). An evaluation of technologies for the heavy metal remediation of dredged sediments. *Journal of Hazardous Materials*. **85**: 145-163.
- Nalini Jr, H.A. (2009). *Estudos Geoambientais no Quadrilátero Ferrífero: Mineração e Sustentabilidade*. UFOP.
- Nascimento, C. W. A. & Xing, B. (2006). Phytoextraction: a review on enhanced metal availability and plant accumulation. *Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)*. **63** (3): 299-311.
- Ngiam, L.-S. & Lim, P.-E. (2001). Speciation patterns of heavy metals in tropical estuarine anoxic and oxidized sediments by different sequential extraction schemes. *The Science of the Total Environment*. **275** (1-3): 53-61.
- Obrador, A.; Alvarez, J. M.; Lopez-Valdivia, L. M.; Gonzalez. D.; Novillo, J. e Rico, M. I. (2007). Relationships of soil properties with Mn and Zn distribution in acidic soils and their uptake by a barley crop. *Geoderma*. **137**: 432-443.
- OHLWEILER, O.A., “Química Inorgânica”, vol. II, Ed. Edgard Blücher LTDA, São Paulo-SP, 1973. RICHARD, F. C., BOURG, A. C., M., “Aqueous Geochemistry of Chromium: a Review”, *Wat. Res.*,25, 7, 807-816, 1991.

- Pagnanelli, P.; Moscardini, E.; Giuliano, V. e Toro, L. (2004). Sequential Extraction of heavy metals in river sediments of an abandoned pyrite mining area: pollution detection and affinity series. *Environmental pollution*. **132**: 189-201.
- Pansu, M., Gautheyrou, J., (2006). Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods, Springer-Verlag
- PETTIJOHN, E.J. (1975) - Sedimentary Rocks. 3rd Edition. Harper International Edition. Harper & Row Publishers, 628 pp.
- Pickering, W. F. (1995). General strategies for speciation. *Em*: Ure, A. M., Davidson, C. M. (Eds.). Chemical Speciation in the Environment, Chapman & Hall.
- Prasad, M. N. V. & Freitas, H. M. O. (2003). Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. *Electronic Journal of Biotechnology*. **6** (3): 285-321
- Probst, A.; El Gh'mari, A.; Aubert, D.; Fritz, B. e McNutt, R. (2000). Strontium as a tracer of weathering processes in a silicate catchment polluted by acid atmospheric inputs, Strengbach, France. *Chemistry Geology*. **170** (1-4): 203-219.
- Pueyo, M.; López-Sánchez, J. F. e Rauret, G. (2004). Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. *Analytica Chimica Acta*. **504**: 217-226.
- Pueyo, M.; Mateu, J.; Rigol, A.; Vidal, M.; López-Sánchez, J.F. e Rauret, G. (2008). Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils. *Environmental Pollution*. **152**: 330-341.
- Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*. **46**: 449-455.

- Rauret, G.; López-Sánchez, J.-F.; Sahuquillo, A.; Barahona, E.; Lachia, M.; Ure, A. M.; Davidson, C. M.; Gomez, A.; Lück, D.; Bacon, J.; Yli-Halla, M.; Muntau, H. e Quevauviller, Ph. (2000). Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*. **2**: 228–233.
- Reimann, C. & de Caritat, P. (2000). Intrinsic flaws of element enrichment factors (EFs) in environmental geochemistry. *Environmental Science and Technology*. **34**: 5084–5091.
- Reimann, C. & de Caritat, P. (2005). Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of The Total Environment*. **337** (1-3): 91-107.
- Remeteiova, D.; Smincakova, E. e Florian, K. (2007). Study of the chemical properties of gravitation dust sediments. *Microchimica Acta*. **156** (1): 109-113.
- Roberts, D., Nachtegaal, M., Sparks, D.I., (2005). Chemical processes in soils. Soil Science Society of America **677**, 619-654.
- Rosado, L., (2009). *Caracterização biogeoquímica de Minas abandonadas aos casos da mina de São Domingos e da Mina da Mostardeira*. Tese de Mestrado em Análises Químicas Ambientais, Universidade de Évora, Évora.

- Sahuquillo, A.; López-Sánchez, J. F.; Rubido, R.; Rauret, G.; Thomas, R. P.; Davidson, C. M. e Ure, A. M. (1999). Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. **382**: 317–327.
- Sahuquillo, A.; Rigol, A. e Rauret, G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. **22**: 152-159.
- Sainz, A.; Grande, J. A. e de la Torre, M. L. (2004). Characterisation of heavy metal discharge into the Ria of Huelva. *Environment International*. **30**: 557–566.
- Salomons, W. (1995). Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*. **52**: 5- 23.
- Skoog, D., et al., “Principles of Instrumental Analysis”, 5^a Ed., Harcourt Brace &Company, 1998
- Stanjek, H., Weidler, P.G., (1992). The effect of dry heating on the chemistry, surface area, and oxalate solubility of synthetic 2-line and 6-line ferrihydrites. *Clay Minerals* **27**, 397 – 412.
- Stumm, W., (1992). *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley Interscience.
- Sutherland, R. A. (2000). Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*. **39** (6): 611– 627.

- Sutherland, R. A. (2002). Comparison between non-residual Al, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn released by a three-step sequential extraction procedure and a dilute hydrochloric acid leach for soil and road deposited sediment. *Applied Geochemistry*. **17**: 353–365.
- Sutherland, R. A. & Tack, F. M. G. (2003). Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Advances in Environmental Research*. **8**: 37–50.
- Tam, N.F.Y., Yao, M.W.Y., 1999. Three digestion methods to determine concentrations of Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, and Fe in mangrove sediments from Sai Keng, Chek Keng, and Sha Tau Kok, Hong Kong. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 62, 708-716.
- Temberýová, M.; Barteková, J. e Hagarová, I. (2006). The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. *Talanta*. **70** (5): 973-978.
- Tessier, A.; Campbell, P. G. C. e Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. **51**: 844-851.
- Tokaliöglu, Ş.; Kartal, Ş. e Birol, G. (2003). Comparison of three sequential extraction for partitioning heavy metals in car park dusts. *Journal of Environmental Monitoring*. **5**: 468–476.

Unterbrunner, R.; Puschenreiter, M.; Sommer, P.; Wieshammer, G.; Tlustoš, P.; Zupan, M. e Wenzel, W. W. (2007). Heavy metal accumulation in trees growing on contaminated sites in Central Europe. *Environmental Pollution*. **148** (1): 107- 114.

UNEP/GRID-Arendal (2004). Mining effects on rainfall drainage. *UNEP/GRID-Arendal Maps and Graphics Library*.
<http://maps.grida.no/go/graphic/mining_effects_on_rainfall_drainage

Ure, A.M. & Davidson, C.M. (2002). Second Edition. *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell Science Ltd.

Varenes, A. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora, Lisboa, 490 pp.

Voutsas, D.; Samara, C.; Kouimtzisa, Th. e Ochsenkühn, K. (2002). Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*. **36**: 4453–4462.

Wedepohl, K. H. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **59**: 1217–1232.

Anexos



Conteúdo dos Anexos

ANEXO I – FIGURAS

- Cartas referentes aos problemas associados à bacia do rio Paraopeba.

ANEXO II – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

ANEXO I - Figuras

ANEXO I - CARTAS ASSOCIADAS À BACIA DO RIO PARAÓPEBA

	pág.
Figura I.1. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Primeiro trimestre de 2007. <i>IGAM (2008)</i>	AI.I.
Figura I.2. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Segundo trimestre de 2007. <i>IGAM (2008)</i>	AI.II.
Figura I.3. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Terceiro trimestre de 2007. <i>IGAM (2008)</i>	AI.III.
Figura I.4. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Quarto trimestre de 2007. <i>IGAM (2008)</i>	AI.IV.
Figura I.5. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Valores médios de 2008. <i>IGAM (2008)</i>	AI.V.

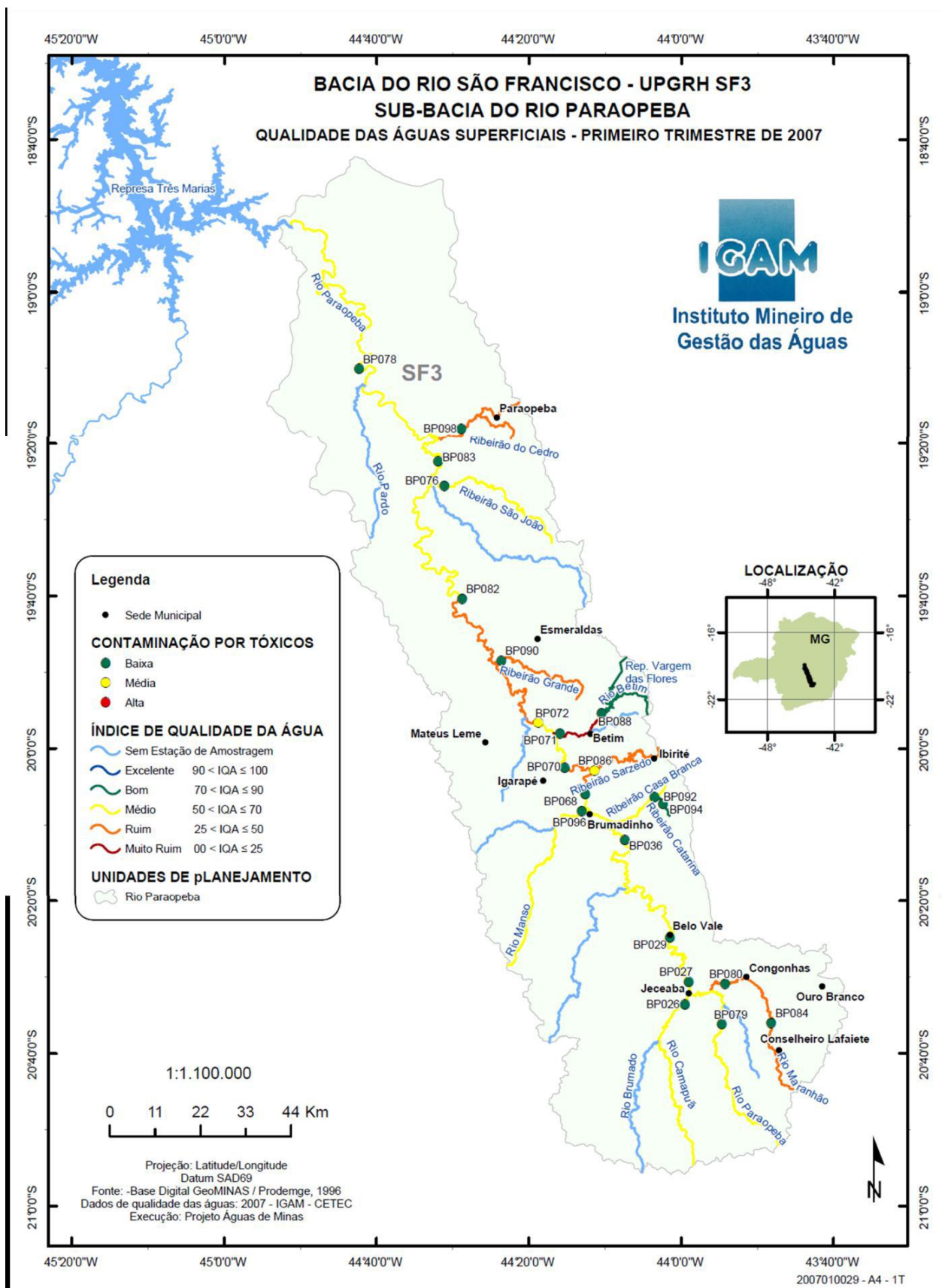


Figura I.1. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Primeiro trimestre de 2007. IGAM (2008)

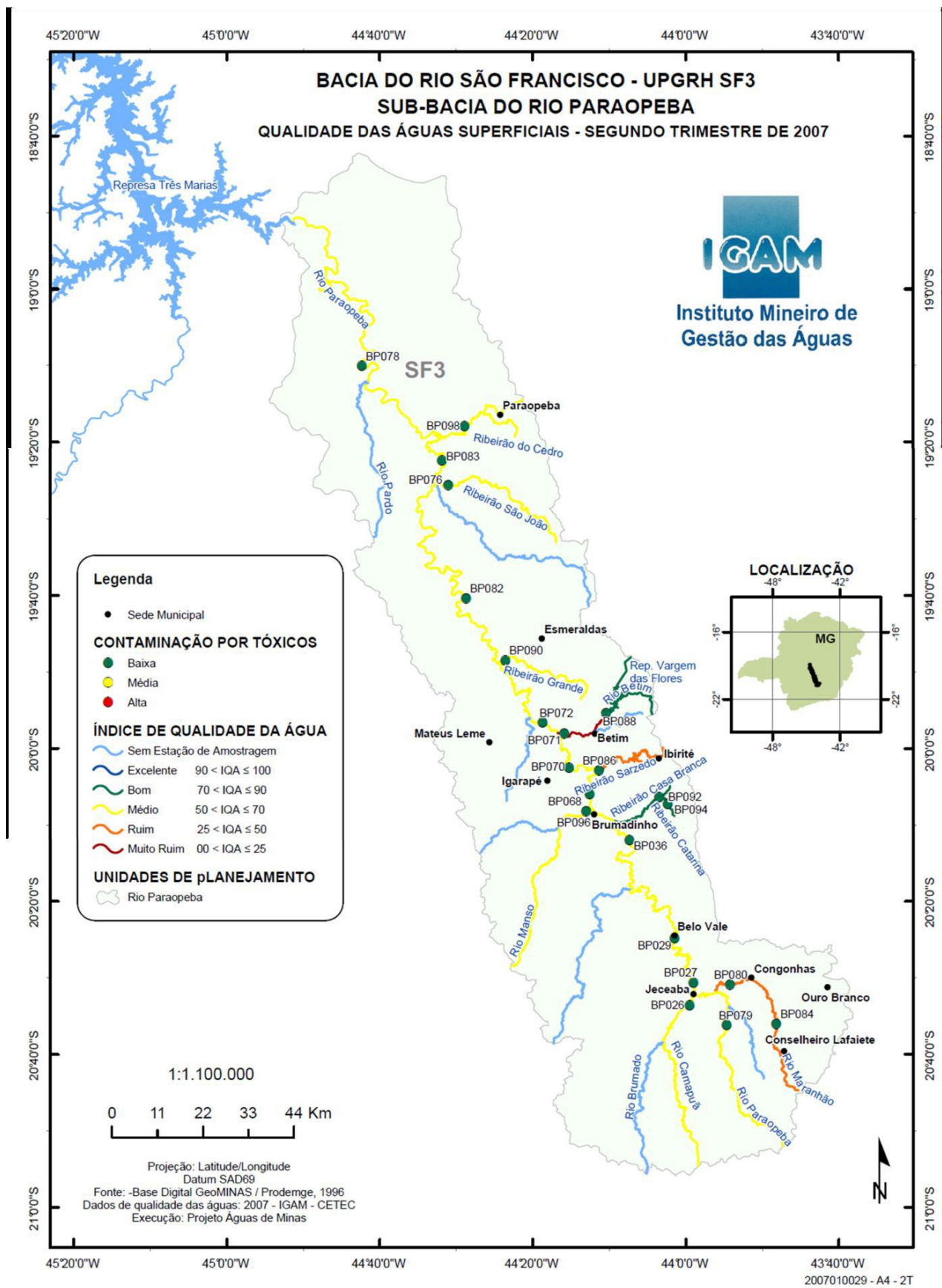


Figura I.2. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Segundo trimestre de 2007. IGAM (2008)

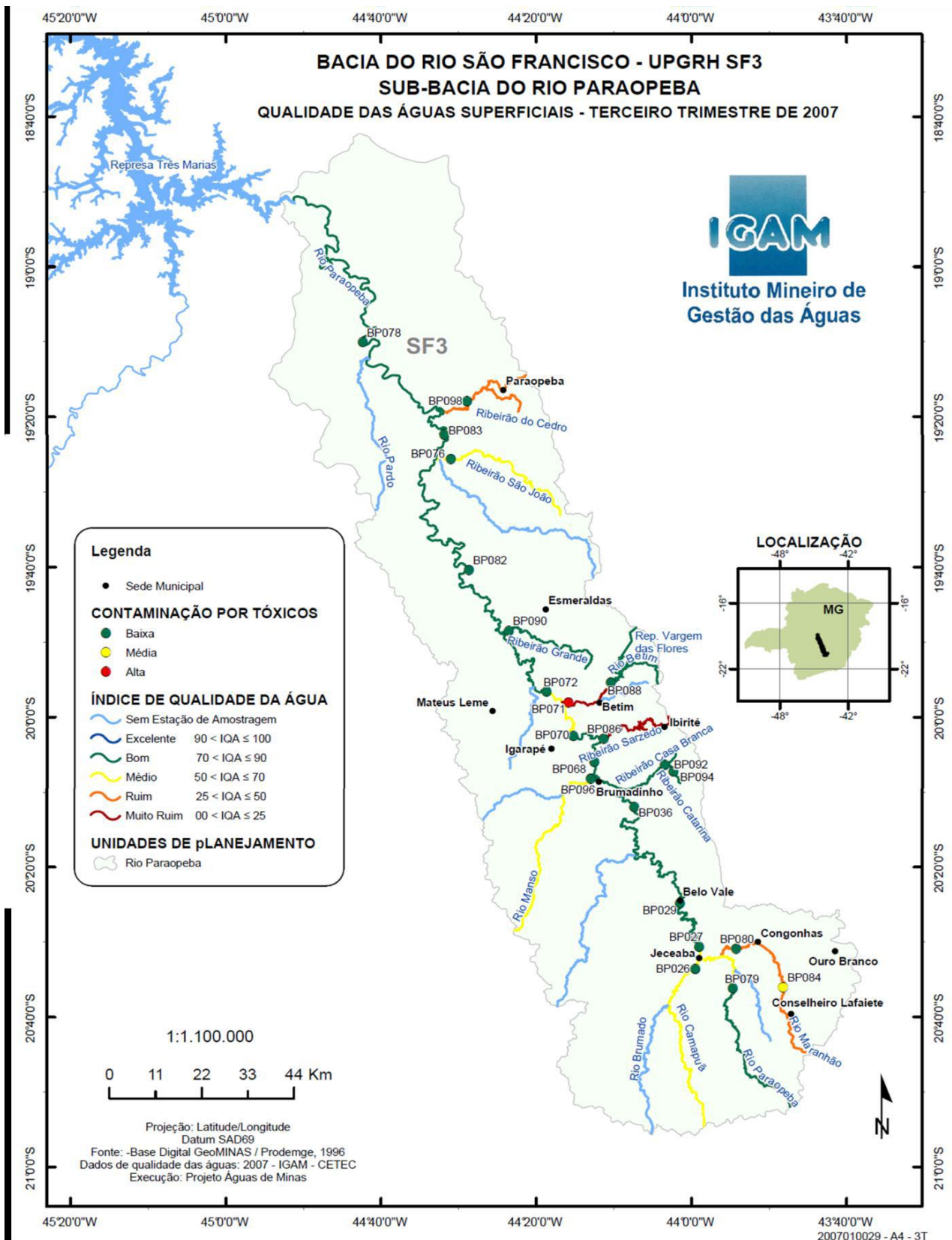


Figura I.3. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Terceiro trimestre de 2007. IGAM (2008)

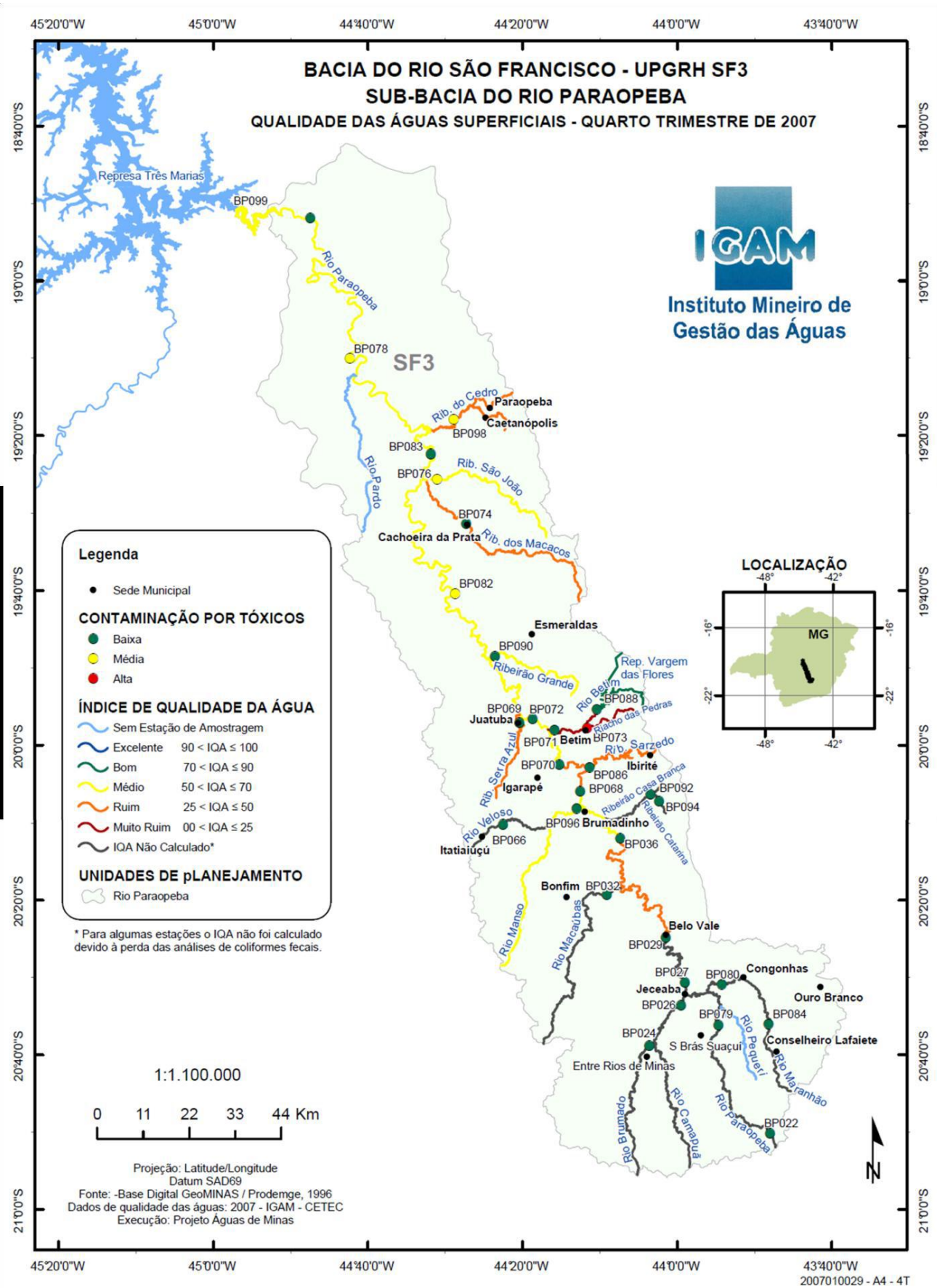


Figura I.4. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Quarto trimestre de 2007. IGAM (2008)

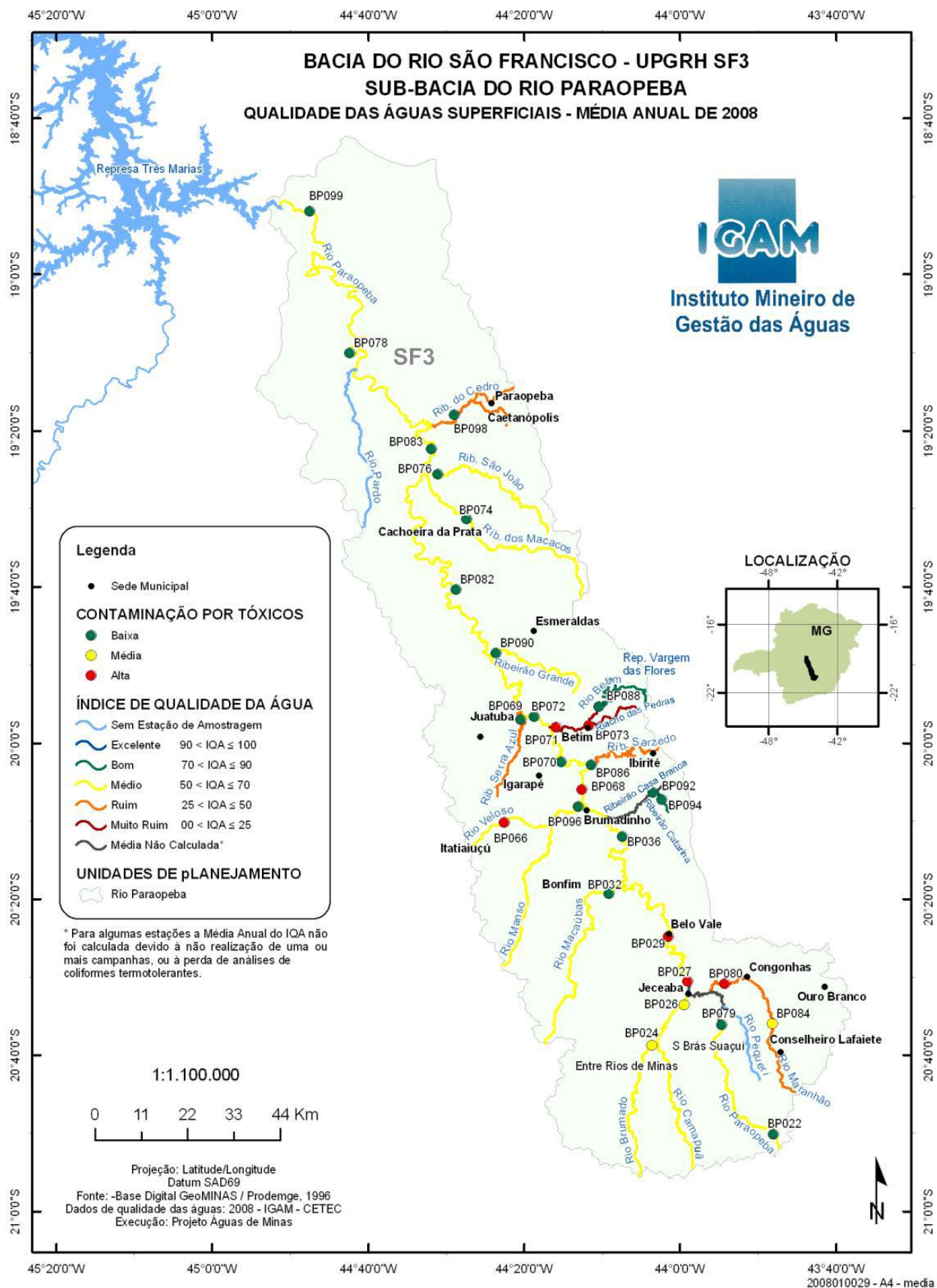


Figura I.5. Índices de qualidade das águas superficiais: IQA e CT. Valores médios de 2008. IGAM (2008)

Anexo II – Resultados Experimentais

Anexo II

pag.

Tabela AII.1. Teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Fe e Mn obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos solos da mina de São Domingos.

AII.I.

Tabela AII.2. Teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Fe e Mn obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos solos recolhidos na Bacia do rio Paropeba.

AII.II.

Tabela AII.3. Teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Fe e Mn obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos solos recolhidos na Bacia do rio Paropeba.

AII.III.

Tabela AII.4. Teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Fe e Mn obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos sedimentos da mina de São Domingos.

AII.IV.

Tabela AII.5. Teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Fe e Mn obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos sedimentos da mina de São Domingos.

AII.V.

Tabela AII.6. Teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Fe e Mn obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos sedimentos recolhidos na Bacia do rio Paropeba.

AII.VI.

Tabela AII.7. Teores de Cu, Zn, Ni, Pb, Cr, Fe e Mn obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos sedimentos recolhidos na Bacia do rio Paropeba.

AII.VIII.

Tabela AII.1. Teores de cobre, zinco, níquel, chumbo, crómio, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos solos da mina de São Domingos.

Amostras	Fases de Extracção	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Solo1	F1	15,67	5,62	1,00	20,56	2,97	293,22	65,99
	F2	19,09	7,86	1,50	34,25	1,00	1268,10	352,74
	F3	25,17	21,96	1,82	72,75	9,22	7622,01	107,83
	F4	2,21	4,36	0,35	71,62	0,00	261,54	10,78
	F5	19,90	52,36	9,71	19,20	14,01	37619,47	153,45
	Σ	82,04	92,16	14,38	218,38	27,19	47064,34	690,78
Solo 2	F1	7,16	8,89	1,00	24,60	3,19	128,67	240,41
	F2	8,83	16,65	2,17	18,93	1,00	999,13	405,21
	F3	17,67	18,51	3,72	14,27	3,30	2826,92	73,30
	F4	2,30	5,40	1,73	8,21	1,52	991,53	16,34
	F5	25,72	64,82	14,54	13,85	20,89	37735,63	181,18
	Σ	61,68	114,28	23,16	79,86	29,91	42681,89	916,44
Solo 6	F1	304,08	203,17	6,07	27,02	3,58	3067,46	421,63
	F2	23,94	148,51	3,55	2,74	1,00	2761,02	36,25
	F3	467,44	103,10	7,54	48,41	7,30	27257,59	102,10
	F4	44,38	32,85	1,20	45,08	0,23	2095,75	14,58
	F5	15,87	130,96	13,88	27,72	11,31	39413,46	64,36
	Σ	855,70	618,59	32,24	150,97	23,42	74595,28	638,91

Tabela AII.2. Teores de cobre, zinco, níquel, chumbo, crómio, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos solos recolhidos na Bacia do rio Paropeba.

Amostras	Fases de Extracção	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
AP 1	F1	2,36	0,80	1,00	1,00	4,00	76,02	56,70
	F2	5,66	1,58	1,50	1,50	1,00	678,59	75,84
	F3	15,20	6,31	2,76	1,58	9,10	8191,18	58,85
	F4	1,40	2,77	2,59	0,30	14,15	153,89	16,99
	F5	51,76	41,72	18,28	4,39	120,25	-	261,89
	Σ	76,40	53,18	26,12	8,77	148,49	9099,68	470,26
AP 2	F1	1,85	1,60	1,00	2,17	3,82	368,21	44,10
	F2	2,55	3,06	1,50	1,96	1,00	699,27	93,40
	F3	4,07	5,34	2,11	8,88	8,77	5732,03	36,15
	F4	0,50	0,68	2,08	2,37	0,00	134,50	1,34
	F5	4,61	10,36	6,00	0,00	20,93	34607,14	64,93
	Σ	13,57	21,04	12,69	15,38	34,52	41541,15	239,92
AP 3	F1	0,00	1,23	1,00	1,00	3,24	192,84	51,03
	F2	1,50	2,36	1,50	1,50	1,00	505,55	86,90
	F3	3,37	5,64	1,76	4,67	8,81	3907,05	47,16
	F4	0,50	1,12	3,06	2,29	8,11	538,38	6,70
	F5	4,48	16,98	6,59	3,69	45,32	54315,48	58,57
	Σ	9,85	27,34	13,91	13,16	66,48	59459,29	250,37
AP 4	F1	0,00	0,94	1,00	1,00	1,45	125,11	28,20
	F2	1,50	1,18	1,50	1,50	1,00	111,48	142,16
	F3	2,00	6,02	1,15	4,08	5,46	3188,97	29,06
	F4	0,50	1,12	1,59	4,25	0,00	9,84	2,48
	F5	3,75	9,62	1,11	10,66	2,92	84479,17	71,99
	Σ	7,75	18,89	6,34	21,49	10,83	87914,57	273,88
AP 6	F1	0,00	0,50	1,00	1,00	1,39	198,57	9,42
	F2	1,50	0,50	1,50	1,50	1,00	268,52	321,59
	F3	2,00	4,80	2,08	4,40	4,07	3754,29	18,64
	F4	0,50	0,20	1,70	2,42	0,31	34,38	2,18
	F5	3,40	14,17	1,28	5,52	14,38	-	74,73
	Σ	7,40	20,17	7,57	14,84	21,15	4255,75	426,57
AP 7	F1	0,00	1,07	1,00	2,85	1,47	309,55	7,71
	F2	2,02	0,50	1,50	1,50	1,00	198,73	53,77
	F3	16,33	36,02	25,09	8,15	317,93	20525,36	115,43
	F4	0,50	0,74	3,00	3,39	18,27	613,14	4,74
	F5	1,70	21,84	15,00	10,98	17,27	12655,17	50,83
	Σ	20,55	60,16	45,59	26,87	355,95	34301,95	232,49

Tabela AII.3. Teores de cobre, zinco, níquel, chumbo, crómio, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos solos recolhidos na Bacia do rio Paropeba.

Amostras	Fases de Extracção	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
AP 9	F1	0,00	1,00	1,00	1,00	3,32	29,44	1,91
	F2	3,38	0,50	1,50	1,50	1,00	310,75	37,21
	F3	2,00	6,41	5,03	6,56	10,21	4667,97	20,84
	F4	0,50	0,47	3,20	2,55	30,52	137,72	10,36
	F5	37,44	35,66	101,16	4,91	555,56	71257,81	36,26
	Σ	43,32	44,03	111,88	16,52	600,61	76403,68	106,59
AP 10	F1	0,00	1,00	1,00	1,00	3,15	367,34	2,28
	F2	1,50	0,50	1,50	1,50	1,00	90,67	0,20
	F3	2,00	6,53	8,80	8,97	15,78	356,43	6,01
	F4	0,50	0,41	1,53	2,85	0,59	3,70	0,78
	F5	2,35	20,48	1,60	13,58	5,03	76156,63	14,42
	Σ	6,35	28,92	14,43	27,91	25,55	76974,76	23,70
AP 13	F1	0,00	2,56	1,00	1,00	2,20	7,50	73,94
	F2	1,50	0,50	1,50	2,05	1,00	631,74	445,50
	F3	2,00	9,15	0,71	4,32	0,00	32555,95	70,71
	F4	0,50	0,30	1,53	1,91	0,00	59,45	6,68
	F5	6,28	12,76	0,95	1,59	6,15	89114,33	252,96
	Σ	10,28	25,27	5,69	10,87	9,35	122368,98	849,79
AP 15	F1	0,00	2,65	1,00	1,00	2,04	126,80	746,41
	F2	1,50	4,54	1,50	2,40	1,00	1217,99	6978,23
	F3	2,00	9,18	0,83	6,92	9,00	17026,71	991,03
	F4	0,50	0,30	2,27	2,62	1,35	510,13	137,86
	F5	2,80	11,27	1,23	5,49	19,74	99475,75	767,01
	Σ	6,80	27,94	6,83	18,44	33,13	118357,37	9620,54

Tabela AII.4. Teores de cobre, zinco, níquel, chumbo, crómio, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos sedimentos da mina de São Domingos.

Amostras	Fases de Extracção	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Sed. 1	F1	15,70	11,35	1,00	17,95	2,13	270,37	8,01
	F2	8,79	16,03	1,50	22,33	1,20	2167,65	21,03
	F3	14,57	18,24	1,86	53,69	8,22	13390,64	96,44
	F4	0,78	5,75	0,64	22,68	1,87	492,22	11,80
	F5	12,63	56,76	4,38	50,66	10,22	48412,83	171,17
	Σ		52,47	108,13	9,38	167,31	23,64	64733,71
Sed. 2	F1	32,16	14,76	1,00	51,78	1,78	1583,51	19,32
	F2	33,41	8,29	1,50	227,73	1,00	4804,07	14,49
	F3	79,08	22,09	2,44	188,06	5,30	24367,06	21,45
	F4	28,40	10,69	0,04	591,82	1,30	928,29	4,19
	F5	38,92	29,06	3,61	770,31	5,10	63789,93	36,67
	Σ		211,98	84,89	8,59	1829,70	14,48	95472,85
Sed. 4A	F1	54,82	49,91	1,00	16,90	3,29	3648,54	30,26
	F2	52,44	18,64	1,50	949,84	1,00	10287,44	22,31
	F3	138,72	34,23	14,97	1090,16	11,51	36510,19	105,71
	F4	23,54	11,81	1,35	1060,71	1,88	972,85	4,26
	F5	120,86	53,92	10,22	716,60	13,66	87826,49	86,78
	Σ		390,38	168,50	29,04	3834,21	31,34	139245,51
Sed. 4B	F1	12,13	5,31	1,00	75,91	1,66	920,47	1,43
	F2	11,61	2,48	1,50	252,45	0,80	1827,33	4,97
	F3	22,87	9,73	0,00	154,53	0,00	15718,00	8,27
	F4	2,97	2,28	0,00	36,24	0,00	876,55	0,81
	F5	32,32	16,30	2,01	1278,06	4,51	72477,11	15,63
	Σ		81,92	36,10	4,51	1797,18	6,97	91819,47

Tabela AII.5. Teores de cobre, zinco, níquel, chumbo, crómio, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos sedimentos da mina de São Domingos.

Amostras	Fases de Extracção	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Sed. 4C	F1	5,03	3,93	1,00	2,82	2,66	1574,23	1,52
	F2	9,32	4,29	1,50	5,21	1,00	2968,77	8,22
	F3	22,16	19,20	0,00	13,62	7,07	26351,99	35,98
	F4	1,92	3,90	0,04	34,29	1,56	881,53	3,10
	F5	31,56	36,37	6,15	23,37	15,11	63510,42	73,33
	Σ	70,00	67,68	8,68	79,31	27,41	95286,93	122,14
Sed. 5A	F1	164,35	91,71	1,00	3376,40	2,84	5668,68	3,52
	F2	303,86	352,59	1,50	853,65	1,00	13065,14	14,67
	F3	335,11	186,77	0,00	132,86	3,98	53016,54	22,42
	F4	439,43	114,40	0,16	4680,00	0,00	1787,14	2,14
	F5	158,26	239,09	6,97	421,59	5,48	52950,76	46,05
	Σ	1401,01	984,57	9,63	9464,50	13,30	126488,26	88,79
Sed. 5B	F1	56,48	93,43	1,00	11167,80	2,46	493,11	22,85
	F2	90,71	27,73	1,50	1656,15	1,00	3515,22	26,47
	F3	63,98	21,28	4,38	201,42	8,57	11060,22	15,73
	F4	18,99	9,68	0,01	734,33	0,00	527,68	1,14
	F5	125,43	36,45	6,32	384,21	10,53	45177,63	33,95
	Σ	355,59	188,57	13,21	14143,91	22,56	60773,87	100,14
Sed. 6	F1	52,17	9,86	1,00	22,76	0,23	529,73	8,68
	F2	35,64	16,42	1,50	14,89	1,00	3463,36	9,89
	F3	50,63	25,96	2,03	118,28	7,58	24932,43	34,57
	F4	10,50	3,53	0,61	2,93	0,00	490,67	0,43
	F5	33,94	64,61	5,57	553,98	9,23	66465,91	33,77
	Σ	182,88	120,38	10,71	712,83	18,04	95882,09	87,34

Tabela AII.6. Teores de cobre, zinco, níquel, chumbo, crómio, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos sedimentos recolhidos na Bacia do rio Paropeba.

Amostras	Fases de Extracção	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
AP 5	F1	0,00	0,50	1,00	1,00	1,71	39,35	25,36
	F2	1,50	1,62	1,50	1,50	1,00	415,52	364,58
	F3	2,00	5,70	2,88	5,31	6,07	4399,84	54,32
	F4	0,50	1,58	1,51	1,37	1,36	461,14	7,57
	F5	10,99	13,43	3,53	10,45	30,18	80668,27	70,50
	Σ		14,99	22,84	10,41	19,63	40,31	85984,12
AP 8	F1	0,47	1,00	1,00	1,00	4,68	239,47	17,71
	F2	3,12	0,50	1,50	1,50	1,00	329,30	28,64
	F3	4,10	5,46	3,59	7,76	10,62	3409,31	15,68
	F4	0,50	0,35	2,47	1,90	23,56	209,69	6,48
	F5	26,72	17,28	78,36	2,75	455,56	55766,67	17,43
	Σ		34,91	24,58	86,92	14,91	495,42	59954,44
AP 11	F1	0,00	12,41	1,00	1,00	2,12	12,48	5,44
	F2	1,50	0,50	1,50	1,50	1,00	147,32	18,19
	F3	2,00	6,26	2,56	6,08	6,68	807,45	6,48
	F4	0,50	0,30	1,28	2,90	1,37	150,88	2,31
	F5	6,37	2,59	1,85	4,02	24,43	67864,58	51,79
	Σ		10,37	22,06	8,19	15,50	35,60	68982,72
AP 12	F1	0,63	35,94	1,00	1,81	1,88	292,46	494,07
	F2	1,50	99,10	2,39	1,50	1,00	979,07	29992,19
	F3	2,00	34,29	1,51	8,67	0,00	4383,70	5642,06
	F4	0,50	5,61	1,60	4,56	0,24	856,43	502,45
	F5	6,44	39,49	0,51	6,00	5,65	81177,88	1559,95
	Σ		11,08	214,42	7,01	22,53	8,77	87689,54
AP 14	F1	0,00	1,08	1,00	1,00	2,70	7,68	189,61
	F2	2,06	3,69	1,50	2,70	1,00	2204,06	10878,68
	F3	2,00	7,59	1,44	6,07	0,00	5781,72	1127,44
	F4	0,50	0,30	1,88	1,86	0,00	248,42	164,05
	F5	2,67	6,46	0,97	5,10	7,60	95907,99	761,46
	Σ		7,24	19,13	6,79	16,73	11,30	104149,87

Tabela AII.7. Teores de cobre, zinco, níquel, chumbo, crómio, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento Tessier modificado efectuada nos sedimentos recolhidos na Bacia do rio Paropeba.

Amostras	Fases de Extracção	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Ni (ppm)	Pb (ppm)	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
AP B1	F1	12,88	22,95	17,68	6,65	4,76	4288,35	341,20
	F2	22,15	25,42	15,10	5,93	1,00	5274,46	1225,05
	F3	25,03	17,78	14,98	15,14	10,48	16074,35	702,78
	F4	1,49	2,38	6,46	4,60	12,14	406,50	115,30
	F5	22,34	20,86	22,73	3,49	54,51	52763,16	360,99
	Σ		83,88	89,39	76,95	35,80	82,89	78806,82
AP B2	F1	2,16	9,95	4,00	4,52	0,48	1585,02	1305,76
	F2	3,26	5,31	2,42	1,76	1,00	1217,78	745,40
	F3	3,40	9,10	3,68	9,27	6,06	2549,70	64,41
	F4	0,50	2,58	0,24	3,55	0,90	90,07	13,21
	F5	8,62	8,33	2,92	4,01	12,60	10376,60	47,23
	Σ		17,95	35,27	13,25	23,10	21,04	15819,18
AP B3	F1	1,62	37,03	2,17	8,24	4,01	3600,96	502,28
	F2	5,88	16,62	1,50	3,26	1,00	1908,30	136,80
	F3	5,61	9,42	4,85	9,90	9,68	2841,02	27,32
	F4	0,50	3,39	1,42	3,85	2,61	860,97	7,01
	F5	8,98	17,90	6,67	0,77	15,77	29901,23	41,07
	Σ		22,59	84,36	16,61	26,03	33,07	39112,48
AP B4	F1	0,68	2,37	2,23	1,00	2,61	459,75	858,63
	F2	1,50	2,99	2,05	2,82	1,00	699,18	1186,24
	F3	4,39	10,85	4,42	9,58	14,77	36813,02	111,79
	F4	0,50	2,17	0,08	3,08	0,00	81,00	5,07
	F5	8,92	11,42	4,10	0,00	26,62	71574,63	49,03
	Σ		15,99	29,79	12,88	16,49	45,00	109627,57
AP B5	F1	2,39	3,97	1,84	3,69	3,23	2038,11	647,38
	F2	3,80	2,57	16,43	2,05	1,00	1530,18	125,17
	F3	3,18	9,23	3,75	9,80	9,55	8905,00	41,52
	F4	0,50	1,17	1,45	3,41	4,89	372,27	6,30
	F5	9,73	26,80	8,26	0,00	32,36	51402,44	51,18
	Σ		19,59	43,73	31,73	18,95	51,03	64248,00

