



Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Caracterização biogeoquímica de minas abandonadas

os casos da Mina de São Domingos e da Mina da Mostardeira

Lúcia Cristina Lourinho Rosado

Orientadores: Prof. Dr. António Candeias

Prof^a. Dr.^a Ana Paula Pinto

Prof. Dr. José Paulo Mirão

Lúcia
Rosado

Caracterização biogeoquímica de minas abandonadas
os casos da Mina de São Domingos e da Mina da Mostardeira

UE
179
921

2009

Universidade de Évora

ÉVORA, 2009

UNIVERSIDADE DE ÉVORA



Mestrado em Análises Químicas Ambientais

**CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DE
MINAS ABANDONADAS
OS CASOS DA MINA DE SÃO DOMINGOS E DA
MINA DA MOSTARDEIRA**

Lúcia Cristina Lourinho Rosado



Orientadores: Prof. Doutor António Candeias

Prof^a. Doutora Ana Paula Pinto

Prof. Doutor José Mirão

ÉVORA, 2009

Este trabalho foi realizado no âmbito dos projectos:

- HOLOCLIMA – Registo Climático Holocénico em Tufos Calcários e Sedimentos Lacustres Associados (PTDC/CTE-GEX/71298/2006);
- GERMINARE – Geoquímica e Remediação de Minas Abandonadas (POCI/AMB/60257/2004), e
- Retenção de metais poluentes por minerais secundários em minas abandonadas: o exemplo da Mina de S. Domingos (POCI/CTE-GEX/59819/2004),

financiados pela Fundação para a Ciência e Tecnologia.

AGRADECIMENTOS

Este espaço é dedicado àqueles que deram a sua contribuição para que esta dissertação fosse realizada. Como prova do meu reconhecimento gostaria de agradecer a todos os que participaram da minha vida durante o mestrado (e antes dele). Sem eles teria sido bem mais difícil a concretização deste trabalho.

Começo por apresentar o meu especial agradecimento ao meu orientador, Prof. Doutor António Estêvão Candeias, pelo empenho e orientação exímia prestados na realização deste trabalho e por todas as sugestões e críticas efectuadas, assim como a paciência e dedicação que demonstrou.

Sinceros agradecimentos à minha co-orientadora, Prof.^a Dr.^a Ana Paula Pinto, pela colaboração e apoio na realização deste trabalho, e também pela sua boa vontade em todos os momentos.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. José Mirão, pelo seu profissionalismo, ajuda e apoio prestado nas dúvidas e dificuldades que surgiram ao longo do trabalho. Gostaria também de agradecer a sua disponibilidade e companhia nas deslocações até às regiões em estudo e a sua ajuda na recolha das amostras.

Ao Prof. Dr. Carlos Ribeiro agradeço os incentivos prestados nas horas menos boas e pelo seu incansável apoio e compreensão.

Ao Prof. Dr. Carlos Pinto Gomes a ajuda prestada na identificação das plantas estudadas.

Ao Prof. Dr. Jorge Teixeira pelos conselhos e sugestões, pela sua disponibilidade e pela ajuda prestada no decorrer do presente trabalho.

À Eng.^a Céu Serralheiro agradeço a sua disponibilidade na ajuda prestada no trabalho laboratorial e o carinho demonstrado.

A todas as funcionárias dos laboratórios pelo apoio demonstrado e pela ajuda prestada na obtenção das condições de trabalho que necessitei, em especial à Sandra e à D^a Lena.

À colega e amiga Carla Morais pela amizade, carinho e apoio demonstrado. Gostaria de agradecer também a sua ajuda no laboratório, as longas conversas e apoio nos momentos de maior desânimo.

O meu especial agradecimento à minha família, pelo apoio incondicional que sempre me deram e porque sei que se encontram orgulhosos por ter terminado mais esta fase. À minha mãe, por estar sempre presente e pronta para me ouvir, e pela sua persistência e encorajamento

prestado para que eu conseguisse ser o que sou hoje, sentindo-me grata por tudo. Aos meus irmãos pela paciência. Ao Luís tenho a agradecer a sua paciência, amor e carinho demonstrado em todos os momentos.

A todos gostaria de exprimir os meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Caracterização Biogeoquímica de Minas Abandonadas – os casos da Mina de São Domingos e da Mina da Mostardeira

O objectivo do presente trabalho foi avaliar os impactos ambientais de duas áreas mineiras abandonadas, a Mina de São Domingos e a Mina da Mostardeira. Procedeu-se a uma caracterização biogeoquímica detalhada das duas áreas mineiras e suas envolventes, a qual consistiu na análise de parâmetros físico-químicos e determinação das concentrações de metais nos aquíferos adjacentes; identificação da flora nativa; caracterização mineralógica dos resíduos mineiros, escórias, solos e sedimentos; e avaliação dos seus prováveis perigos ambientais através da determinação dos teores total, parcial e lixiviável de metais presentes.

Os resultados permitiram aprofundar o conhecimento dos processos que ocorrem nestes sistemas e as plantas nativas que colonizam os solos metalíferos da mina de São Domingos foram estudadas não só para avaliar o seu potencial como hiperacumuladoras mas também para estudar em detalhe os mecanismos de tolerância e defesa apresentados pelas plantas desenvolvidas sob stress metálico e o trinómio solo-metal-planta.

ABSTRACT

Biogeochemical Characterization of Abandoned Mines - the cases of São Domingos Mine and Mostardeira Mine

The purpose of this study was to evaluate the environmental impacts of two old mining areas, the São Domingos Mine and the Mostardeira Mine. A detailed biogeochemical characterization of the two mining areas and their surroundings was performed including the analysis of physical and chemical parameters and the determination of metal concentrations in adjacent aquifers, identification of native flora, study of the mineralogy of the tailings, slags, soils and sediments, and assessment of their likely environmental hazards by determining the levels of total, partial and leachable metals present.

The results led to a greater understanding of the geochemical processes occurring in these systems. Furthermore, the study of the native plants that colonize the metalliferous soils of São Domingos mine allowed a deeper insight on the mechanisms of tolerance and defense developed by plants under metallic stress and also to evaluate their hyperaccumulator potential and therefore their potential use in phytoremediation strategies.

ÍNDICE GERAL

	pág.
RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE GERAL	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABELAS	xi
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – CARACTERIZAÇÃO DAS ZONAS MINEIRAS ESTUDADAS	23
2.1 – CARACTERIZAÇÃO CLIMÁTICA	25
2.2 – ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E HISTÓRICO	26
2.2.1 - Mina de São Domingos	26
2.2.2 - Mina da Mostardeira	30
2.3 – GEOLOGIA E MINERALIZAÇÃO	31
2.3.1 - Mina de São Domingos	31
2.3.2 - Mina da Mostardeira	36
3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 – METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM	41
3.1.1 - Mina de São Domingos	41
3.1.1.1 – Escórias	42
3.1.1.2 – Águas	42
3.1.1.3 – Sedimentos	45
3.1.1.4 – Lamas	45
	iii

3.1.1.5 – Plantas	46
3.1.1.6 – Solos	47
3.1.2 - Mina da Mostardeira	47
3.1.2.1 – Resíduos de escombreira	47
3.1.2.2. – Solos	47
3.2 – METODOLOGIA DE PROCESSAMENTO	49
3.2.1 – Preparação de superfícies polidas das escórias	49
3.2.2 – Digestão total de escórias, sedimentos, lamas, solos e resíduos de escombreira	50
3.2.3 – Extracção sequencial de escórias, sedimentos e solos segundo o procedimento BCR modificado	53
3.2.3.1 – Extracção da fracção lixiviável	54
3.2.3.2 – Extracção da fracção redutível	54
3.2.3.3 – Extracção da fracção oxidável	54
3.2.3.4 – Extracção da fracção residual	55
3.2.4 – Extracções simples efectuadas nos solos	55
3.2.4.1 – Extracção com Nitrato de Sódio	56
3.2.4.2 – Extracção com Cloreto de Cálcio	56
3.2.4.3 – Extracção com Ácido Acético	56
3.2.4.4 – Extracção com EDTA	57
3.2.5 – Digestão ácida das amostras de plantas	57
3.2.6 – Digestão parcial de resíduos de escombreira e solos	58
3.2.7 – Ensaio de lixiviação dos resíduos de escombreira	59
3.3 – METODOLOGIA DE ANÁLISE	59
3.3.1 – Determinação do ponto de carga zero de sedimentos, solos e resíduos de escombreira	59
3.3.2 – Determinação do pH em água dos sedimentos e solos	60
3.3.3 – Determinação de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês por espectrometria de absorção atómica com chama	60

3.3.4 – Determinação de arsénio por espectrometria de absorção atómica por geração de hidretos de solos e escórias	63
3.3.5 – Análise mineralógica por difracção de raios-X (DRX) de sedimentos e escórias	63
3.3.6 – Análise por microsonda das escórias	64
4 – APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	65
4.1 – MINA DE SÃO DOMINGOS	67
4.1.1 – Escórias	67
4.1.1.1 – Observação microscópica	67
4.1.1.2 – Concentração extraível com ácido e concentração total de cobre, zinco, chumbo, ferro e arsénio	68
4.1.1.3 – Difracção de raios-X	71
4.1.1.4 – Mapeamento químico usando microsonda electrónica	72
4.1.2 – Águas	74
4.1.3 – Sedimentos e lamas	81
4.1.3.1 – Caracterização granulométrica e composição mineralógica	81
4.1.3.2 – Concentração total de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês	84
4.1.3.3 – Extracção sequencial	90
4.1.4 – Solos e Plantas	97
4.1.4.1 – Concentração total de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nos solos	98
4.1.4.2 – Extracção sequencia de solos	101
4.1.4.3 – Extracções simples de solos	104
4.1.4.4 – Concentração total de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nas plantas estudadas	108

4.2 – MINA DA MOSTARDEIRA	119
4.2.1 – Resíduos de escombreira	119
4.2.2 – Solos	122
5 - CONCLUSÕES	135
6 – BIBLIOGRAFIA	143
ANEXOS	
ANEXO I – Resultados experimentais	A.I.1.
ANEXO II - Publicações	A.II.1.

ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
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 (adaptado de Banks <i>et al.</i> , 1997).	5
Figura 1.3. Exemplificação da perigosidade associada à drenagem ácida proveniente da exploração mineira (adaptado de UNEP/GRID-Arendal, 2004).	7
Figura 1.4. Águas impactadas pela actividade mineira. a) Mina de São Domingos (Mértola), b) Mina de Miguel Vacas (Alandroal).	8
Figura 1.5. Esquema representativo das diferentes formas em que os metais se podem encontrar no solo. (Adaptado de Manceau <i>et al.</i> , 2002).	12
Figura 1.6. Esquema representativo das reacções e fluxo de elementos no solo (adaptado de Camargo <i>et al.</i> , 2001).	18
Figura 1.7. Representação esquemática dos processos envolvidos na fitoextração de metais do solo (adaptado de Nascimento & Xing, 2006).	20
Figura 2.1. Águas de drenagem ácida.	29
Figura 2.2. Fragmento da Carta geológica de Portugal 36B (Estremoz), com a respectiva localização da Mina da Mostardeira (adaptado de Gonçalves, 1972).	30
Figura 2.3. Ocorrências de (a) cinzas de fundição e de (b) resíduos de gossan (chapéu de ferro).	33
Figura 2.4. Ocorrência de (a) escórias modernas (de cor negra) e de (b) escórias romanas.	34
Figura 2.5. Cartografia das formações geológicas na mina de S. Domingos (adaptado de Abreu, 2006 e Pérez-López <i>et al.</i> , 2008).	35
Figura 2.6. Afloramento do filão de quartzo mineralizado que terá sido explorado. Ao fundo vê-se parte das antigas instalações mineiras.	37
Figura 2.7. Vista panorâmica da zona de escombreira da mina da Herdade da Mostardeira. No lado esquerdo pode observar-se as instalações mineiras, onde ficaria um poço de extração.	37

Figura 3.1. Mapa da mina de São Domingos, com os pontos de amostragem de águas, sedimentos, lamas, solos e plantas respectivamente assinalados.	43
Figura 3.2. Mapa da mina de São Domingos, com os pontos de amostragem das escórias.	44
Figura 3.3. Lamas que se formam ao longo da linha de água da mina de S. Domingos.	45
Figura 3.4. Plantas autóctones da mina de S. Domingos que foram analisadas neste trabalho. a) <i>Juncus effusus</i> L. b) <i>Erica andevalensis</i> Cabezudo-Rivera	46
Figura 3.5. Mapa da mina da Mostardeira com os pontos de amostragem de resíduos de escombreira assinalados.	48
Figura 3.6. Representação dos pontos de recolha das amostras de solo, na mina da Mostardeira. De referir, que as amostras assinaladas a vermelho dizem respeito à zona de escombreira e as assinaladas a preto à zona de olival.	49
Figura 3.7. Equipamento microondas de digestão speedwave MWS-2 usado na digestão das amostras estudadas.	51
Figura 3.8. Sistema de Digestão: prato giratório (a) com vasos de digestão DAK 70 (b, c, d), usados no presente trabalho, conectados a um vaso central para a recolha de vapores (adaptado de Berghof, 2005a).	52
Figura 3.9. Espectrómetro de absorção atómica com chama usado no presente estudo para a determinação de alguns elementos (cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês) nos diferentes materiais amostrados. Marca: Perkin Elmer Modelo:3100	61
Figura 3.10. Difractómetro de raios X, Bruker AXS - D8 Advance.	63
Figura 3.11. Microsonda electrónica JEOL JXA-8500F.	64
Figura 4.1. Imagem BSE (backscattering electrons) de escórias rodeados por camadas de produtos de meteorização.	68
Figura 4.2. Concentração total dos metais poluentes (a), concentração extraída com ácido (b) e percentagem da última no total (c) nas amostras de escória.	70
Figura 4.3. Mapeamento químico de uma área inalterada de um grão de escória (a) das bordas em torno duma partícula de escória (b) e de um detalhe de uma área rica em ferro (c).	74

Figura 4.4. Representação geográfica das concentrações de manganês, cobre, zinco e ferro obtidas nas amostras de água recolhidas na mina de S. Domingos.	76
Figura 4.5. Distribuição granulométrica das amostras de sedimento.	81
Figura 4.6. Difractogramas de raios X normalizados para cinco amostras de sedimento. q-quartzo; i-ilite; j-jarosite; a-albite; c-clorite.	83
Figura 4.7. Difractogramas de raios X normalizados para o sedimento 14 semi-consolidado e o sedimento 14 móvel. q-quartzo; i-ilite; k-caolinite; g-goetite; c-clorite.	84
Figura 4.8. Difractogramas de raios X normalizados para duas amostras de sedimento antes de qualquer tratamento (a) e dos resíduos dos respectivos sedimentos após os três passos do processo de extracção sequencial BCR modificado, ou seja, antes da digestão total (b).	95
Figura 4.9. Percentagens de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês extraídas em cada uma das fracções da extracção sequencial segundo o método BCR modificado nas amostras de solo de <i>Juncus effusus</i> L. e de <i>Erica andevalensis</i> Cabezudo-Rivera.	103
Figura 4.10. Concentração de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês obtidas através das extracções com nitrato de sódio, cloreto de cálcio, EDTA e ácido acético nas amostras de solo de <i>Juncus effusus</i> e de <i>Erica andevalensis</i> .	105
Figura 4.11. Concentrações de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês obtidas nas amostras de <i>Juncus effusus</i> e de <i>Erica andevalensis</i> . A linha a vermelho representa o teor em cada um dos metais extraídos dos respectivos solos com o extractante EDTA.	110
Figura 4.12. Distribuição granulométrica das amostras de resíduo de escombreira.	119
Figura 4.13. Representação gráfica dos resultados de lixiviação obtidos nos resíduos de escombreira (Esc _i) separados pelas diversas fracções granulométricas.	122
Figura 4.14. Distribuição geográfica dos pontos de carga zero (pH) dos solos na região de estudo.	124
Figura 4.15. Distribuição geográfica dos teores de arsénio obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.	124

Figura 4.16. Distribuição geográfica dos teores em cobre obtidos por digestão parcial dos solos na região de estudo.	125
Figura 4.17. Distribuição geográfica dos teores em cobre obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.	125
Figura 4.18. Distribuição geográfica dos teores de zinco obtidos por digestão parcial dos solos na região de estudo.	126
Figura 4.19. Distribuição geográfica dos teores de zinco obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.	126
Figura 4.20. Distribuição geográfica dos teores de chumbo obtidos por digestão parcial dos solos na região de estudo.	127
Figura 4.21. Distribuição geográfica dos teores de chumbo obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.	127
Figura 4.22. Distribuição geográfica dos teores de ferro obtidos por digestão parcial dos solos na região de estudo.	128
Figura 4.23. Distribuição geográfica dos teores de ferro obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.	128

ÍNDICE DE TABELAS

	pág.
Tabela 3.1. Características dos vasos de digestão usados (adaptado de Berghof, 2005a).	51
Tabela 3.2. Programa de digestão aplicado à digestão total de lamas, escórias, resíduos de escombreira, sedimentos e solos (adaptado de Berghof, 2005b).	53
Tabela 3.3. Programa de digestão aplicado à digestão das plantas estudadas (adaptado de 2005b).	58
Tabela 3.4. Parâmetros usados para o espectrómetro de absorção atômica para cada um dos elementos estudados (adaptado de Perkin Elmer, 1982).	61
Tabela 3.5. Valores das concentrações das soluções preparadas para cada um dos elementos a dosear por absorção atômica (adaptado de Perkin Elmer, 1982).	62
Tabela 4.1. Composição mineralógica semi-quantitativa das amostras slag7 e slag11, nas frações >2mm e <45mm. Muito abundante (+++), abundante (++) , presente (+), vestigial (vtg), possivelmente presente (?) e não detectado (-).	71
Tabela 4.2. Valores de pH, condutividade e teores de cobre, zinco, chumbo e ferro nas amostras recolhidas de água de escorrência.	75
Tabela 4.3. Intervalo de valores recomendáveis (VMR) e admissíveis (VMA) para o valor de pH e condutividade, referentes à qualidade das águas destinadas à rega (adaptado de Decreto-lei nº. 236/98, 1998).	77
Tabela 4.4. Intervalo de valores 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).	78
Tabela 4.5. Valores de pH e concentrações totais de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nos sedimentos da linha de água da mina de S. Domingos, e valores destes metais na crosta continental (Wedephol, 1995).	85
Tabela 4.6. Valores de pH e concentrações totais de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nas lamas que se formam ao longo da linha de água da mina de S. Domingos.	88

Tabela 4.7. Factores de enriquecimento de cobre, zinco, chumbo e manganês nos sedimentos.	89
Tabela 4.8. Factores de enriquecimento de cobre, zinco, chumbo e manganês nas lamias.	90
Tabela 4.9. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos sedimentos da linha de água, para cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês.	93
Tabela 4.10. Valores de pH em amostras de sedimento e lama decorrido o tempo de extracção de cada uma das fracções do esquema de extracção sequencial BCR modificado.	96
Tabela 4.11. Valores de PCZ e pH, e teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês das amostras de solo da rizosfera das plantas <i>Juncus effusus</i> e <i>Erica andevalensis</i> .	99
Tabela 4.12. Valores do factor de enriquecimento de cobre, zinco, chumbo e manganês obtidos para as amostras de solo digeridas por digestão total da mina de São Domingos.	101
Tabela 4.13. Percentagem dos teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês extraídos dos solos com cada um dos extractantes estudados. J - <i>Juncus effusus</i> e E - <i>Erica andevalensis</i>	106
Tabela 4.14. Valores do coeficiente de transferência para cada um dos metais analisados referentes ao <i>Juncus effusus</i> e à <i>Erica andevalensis</i> .	114
Tabela 4.15. Valores do factor de translocação para cada um dos metais analisados no <i>Juncus effusus</i> e na <i>Erica andevalensis</i> .	116
Tabela 4.16. Valores do factor de bioacumulação para cada um dos metais analisados referentes ao <i>Juncus effusus</i> e à <i>Erica andevalensis</i> .	117
Tabela 4.17. Valores de ponto de carga zero e teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e arsénio obtidos após digestão total nas amostras recolhidas de resíduos de escombreira (Esc _i).	120
Tabela 4.18. Descritores básicos da região estudada para o pH e os teores parciais (DP) e totais (DT) de cobre, zinco, chumbo e arsénio (apenas digestão total) nos solos.	129
Tabela 4.19. Valores do factor de enriquecimento de cobre, zinco, chumbo e arsénio obtidos para as amostras de solo, digeridas por digestão total, da mina da Mostardeira.	133



1. INTRODUÇÃO



A actividade mineira, tal como a maioria das actividades industriais, é susceptível de criar alterações no meio ambiente, desde as mais imperceptíveis até às que causam severos impactos sobre o meio circundante. Muitas explorações mineiras foram durante um curto período, fonte de rendimentos, transformando-se em seguida, durante períodos muito mais longos, em fonte de preocupações. A disposição final dos resíduos produzidos pela exploração mineira provoca muitos problemas ambientais, entre os quais se encontram a perda da cobertura vegetal, a criação de estruturas pouco consolidadas susceptíveis à erosão eólica e hídrica (Salomons, 1995), a introdução no ambiente de substâncias tóxicas e a produção de acidez e dispersão de metais ao expor os jazigos a um ambiente oxidante (Larocque & Rasmussen, 1998). O principal factor que controla a problemática ambiental que existe nas áreas mineralizadas, tanto antes das actividades mineiras como durante a extracção e processamento, é a mineralogia do jazigo, e outros factores importantes são os métodos de exploração e o clima.

O abandono das áreas afectadas, como aconteceu na maioria das explorações mineiras abandonadas, é uma grave preocupação ambiental face à movimentação de geomateriais ricos em elementos poluentes e tóxicos pois estas áreas ficam expostas a uma lixiviação contínua por efeitos erosivos, aumentando cada vez mais o seu raio de influência. Áreas mineiras degradadas nas quais não há qualquer avaliação dos perigos que apresentam, podem levar a danos irreparáveis nas zonas envolventes constituindo nos dias de hoje uma importante fonte de poluição antrópica uma vez que as zonas de acumulação de desperdícios se encontram, na maioria dos casos, a céu aberto, o que possibilita a contaminação de águas, sedimentos, solos e vegetação, provocada pela dispersão e subsequente acumulação de elementos químicos tóxicos, nomeadamente metais. Os elementos referidos possuem elevada reactividade bioquímica, podendo originar processos significativos de bioacumulação que, por sua vez, podem ter consequências a nível da cadeia alimentar, até ao próprio homem (Sainz *et al.*, 2004).

O impacto ambiental é especialmente intenso quando o minério é essencialmente constituído por sulfuretos. A actividade mineira de sulfuretos metálicos produz uma vasta quantidade de desperdícios, os quais são produzidos durante a extracção do minério e desenvolvidos quando os sulfuretos metálicos são triturados e moídos. Os desperdícios finamente moídos contêm grandes quantidades de diferentes sulfuretos tais como pirite (FeS_2), pirrotite (FeS) e outros minerais metálicos que escaparam ou foram rejeitados durante os processos de extracção. Estes minerais são um factor de grande nocividade no ambiente



(DAM) (Atila *et al.*, 2003, Cheng *et al.*, 2009) que consiste na formação de águas de elevada acidez (pH baixos, tipicamente entre 2 e 4), ricas em sulfatos e com conteúdo variável em metais (fig. 1.3.). Esta drenagem desenvolve-se a partir de resíduos mineiros reactivos, provenientes de explorações de minerais como ouro, cobre, zinco, chumbo, níquel, carvão, e outros, associados a sulfuretos metálicos, geralmente em formação primária (Pirite (FeS_2), Calcopirite (CuFeS_2), Galena (PbS)), sendo os minérios piríticos a maior causa de drenagem ácida (Bednar *et al.*, 2005).

Os processos de meteorização que ocorrem nas escombrelas são de grande complexidade e a chuva é um factor muito importante para acelerar estes processos já que à acção erosiva se somam os processos de dissolução, conduzindo nas etapas finais à formação de águas ácidas de lixiviação, sais oxidados (sulfatos) polihidratados e produtos oxidados de alteração secundária da rocha encaixante, como óxidos e hidróxidos, minerais de argila e carbonatos.

Os desperdícios, expostos à chuva, originam águas de drenagem ácida, as quais podem infiltrar-se para águas subterrâneas e superficiais contíguas (Holmström & Öhlander, 1999). Muitas das águas impactadas pela actividade mineira apresentam colorações características (fig. 1.4.), devido à presença de metais como, por exemplo, ferro (coloração avermelhada) e cobre (coloração azul).

A deposição dos resíduos provoca também a contaminação dos solos envolventes à exploração mineira uma vez que funciona não só como um depósito geoquímico de metais contaminantes como também transportam essas substâncias para a hidrosfera e biota. Os efeitos no solo podem variar com o decorrer do tempo e com as condições climatéricas (Varenes, 2003) e a distribuição dos elementos tóxicos em perfis de solos também varia devido às diferenças na capacidade de retenção dos componentes das diversas camadas (Berrow & Mitchell, 1980) e às reacções de oxidação, neutralização, hidrólise, etc, que têm lugar na interface solo-escombrela. Estas condicionam a distribuição dos metais em diferentes fases mineralógicas ou espécies químicas, e, em definitivo, a sua mobilidade futura. Conhecer a mobilidade dos metais num solo é essencial para a avaliação dos riscos que apresentam solos com teores elevados em metais.

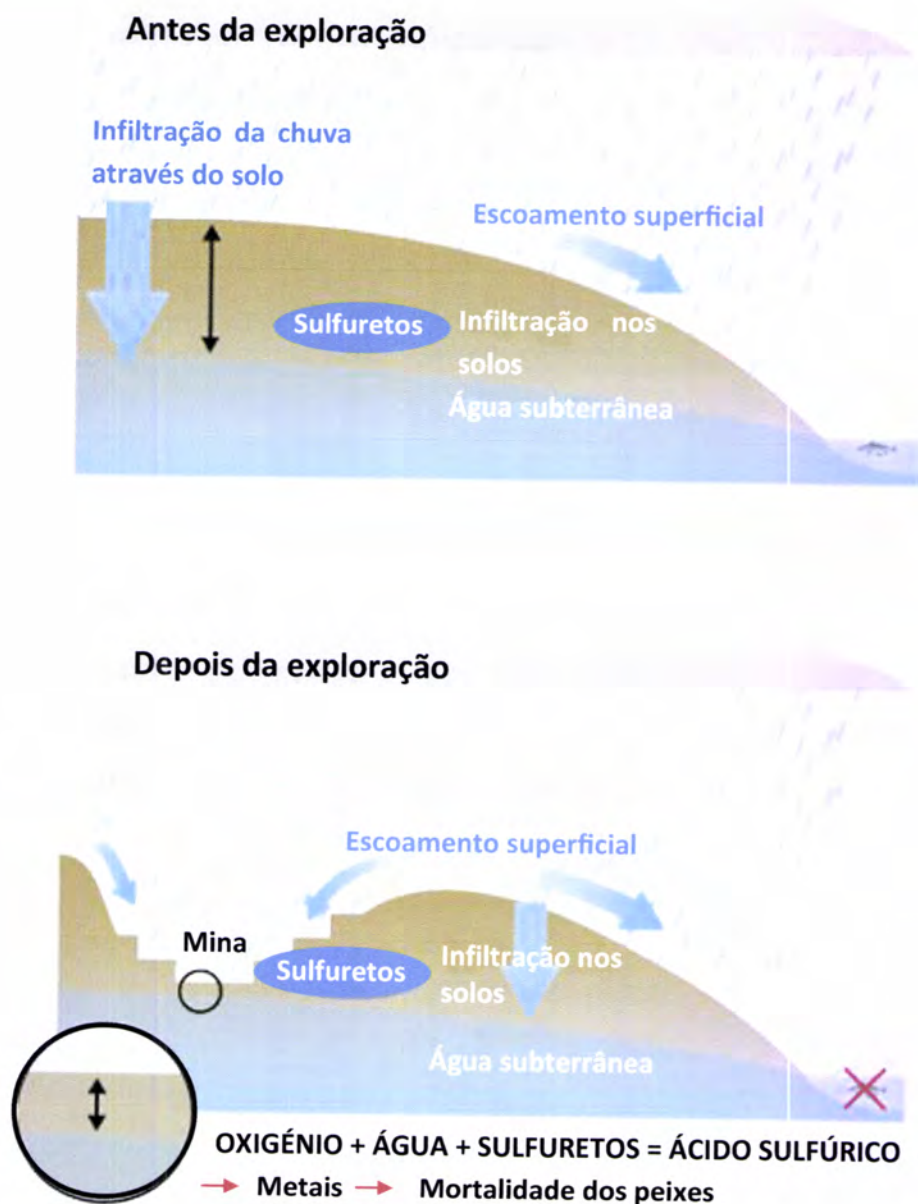


Figura 1.3. Exemplificação da perigosidade associada à drenagem ácida proveniente da exploração mineira (adaptado de UNEP/GRID-Arendal, 2004).



Figura 1.4. Águas impactadas pela actividade mineira. a) Mina de São Domingos (Mértola), b) Mina de Miguel Vacas (Alandroal).

A determinação de elementos tóxicos em solos é uma importante ferramenta para monitorizar a poluição ambiental. Embora a presença desses elementos, seja generalizada nos solos em condições naturais, as actividades humanas acabam, de alguma forma, adicionando ao solo materiais que contêm esses elementos, os quais podem atingir concentrações muito altas, que comprometem a qualidade do ecossistema (Bird *et al.*, 2005).

A concentração elementar total no solo tem utilidade limitada, mas é importante conhecê-la para se ter ideia do seu teor no ambiente, tanto em estudos de contaminação e poluição, como em estudos pedológicos. Embora a análise total de elementos forneça evidências de possíveis contaminações, o conhecimento das formas químicas do metal no solo é fundamental para estimar a sua mobilidade, biodisponibilidade e a ecotoxicidade no ambiente (Lu *et al.*, 2003; Davidson *et al.*, 2004; Cappuyns *et al.*, 2007).

Dada a importância da especiação de metais, tem sido amplamente defendido que a natureza da partição do metal no ambiente sedimentar pode ser de maior importância do que o total das concentrações de metais (Barona *et al.*, 1999). Seja qual for a maneira do elemento alcançar o solo, a composição total é de pouca valia para avaliar a sua disponibilidade às plantas. Exemplos ilustrativos dessa condição são a deficiência de ferro e de manganês em plantas, não obstante o facto de se encontrarem em quantidades relativamente altas no solo (Bird *et al.*, 2005).

Uma pequena mudança na concentração dos elementos na solução, na maioria das vezes, pode causar toxicidade ou deficiência para a planta. Assim, para a análise do comportamento de metais, em geral, torna-se necessário o conhecimento do termo mobilidade de metais, o qual se refere a processos químicos que incluem interacções químicas com o

ambiente superficial ou próximo à superfície e capacidade de movimento dos fluidos após dissolução. A mobilidade também engloba características físico-químicas e especiação de elementos em sistemas aquosos.

A informação relativa à reactividade dos minerais é então um instrumento importante para avaliar os riscos associados a sedimentos contaminados (Cappuyns *et al.*, 2007), pois a concentração total não dá informação suficiente sobre a mobilidade dos metais, mas sim uma perspectiva geral sobre a contaminação do metal no meio ambiente (Kartal *et al.*, 2006). Em muitos casos, a toxicidade biológica dos elementos está relacionada mais estreitamente com as concentrações das formas físico-químicas específicas (Žemberyová *et al.*, 2006).

A mobilidade dos metais no meio ambiente depende fortemente das suas formas químicas ou tipo de ligação ao elemento. São vários os factores que influenciam a mobilidade de metais no solo (Sahuquillo *et al.*, 2003): características do solo (pH, potencial redox, composição iónica da solução, capacidade de troca, presença de carbonatos, matéria orgânica, textura), natureza da contaminação (origem dos metais e forma de deposição) e condições ambientais (acidificação, alteração das condições redox, variação de temperatura e humidade). A mobilidade relativa dos elementos em solos é de suma importância assim como a sua disponibilidade e o seu potencial para serem lixiviados ao longo do perfil do solo para as águas subterrâneas. Estes processos são no entanto, influenciados pela origem da contaminação metálica i.e. se esta é de origem natural ou antrópica (Ma & Uren, 1998; Burt *et al.*, 2003) e, dentro desta última, do tipo de fonte antrópica (Davis *et al.*, 1994; Burt *et al.*, 2003).

Mester *et al.* (1998) argumentou que a determinação do teor total de metais é insuficiente para avaliar o potencial impacto ambiental dos sedimentos contaminados. Isso ocorre porque somente uma pequena proporção do metal presente poderá tomar parte em processos geoquímicos de curto prazo e / ou ser biodisponível.

Estudos de especiação de elementos traço em diversas fases no meio ambiente são amplamente utilizados na investigação dos efeitos de um elemento específico no ecossistema, uma vez que são de importância crítica para conhecer a toxicidade potencialmente contaminante e a mobilidade dos metais libertados no ambiente, quer através de processos naturais ou antrópicos (Ciceri *et al.*, 2008). O termo especiação está relacionado com a distribuição de um elemento entre fases ou espécies químicas. A compreensão do comportamento ambiental por determinação da especiação elementar é também importante, devido ao facto da toxicidade e actividade 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).

De forma a avaliar a mobilidade e a interacção dos metais com os solos têm sido usados vários métodos experimentais. Existem dois tipos de extracções, a simples e a sequencial e a sua aplicação está relacionada com o objectivo do estudo a efectuar. A lixiviação simples e 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 de apenas uma etapa, na qual se usa apenas uma solução extractiva que pode conter mais de um reagente. Vários métodos de extracção de uma única etapa (extracção simples) são frequentemente usados 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, nenhum método é reconhecido como uma aproximação geral para a previsão da biodisponibilidade.

Os metais encontrados nas formas solúveis e trocáveis são aqueles que apresentam maior biodisponibilidade, sendo, portanto, as formas mais preocupantes. Na forma solúvel, o metal está na forma iónica ou de complexos orgânicos e é facilmente absorvido pelas plantas ou é lixiviado podendo atingir as massas de água subterrânea. A lixiviação ocorre quando a carga crítica do solo é superada ou reduzida devido a mudanças ambientais, passando o solo a funcionar como um dreno e não mais como um filtro. Já na forma trocável, o metal ligado electrostaticamente pode ser facilmente permutado por iões presentes na solução do solo, passando então a estar biodisponível. As concentrações desses elementos como iões livres na solução ou como complexos orgânicos solúveis são influenciados por aspectos ambientais que podem afectar características dos solos como as condições de oxidação e redução e a acidez. De um modo geral, condições oxidantes (quando o solo é bem drenado) ou ambientes mais ácidos favorecem a existência de formas biodisponíveis desses elementos.

Os recursos comuns destes procedimentos de extracção têm-se focalizado apenas nas fracções metálicas associadas a certas fases geoquímicas do solo, mas quase todos têm ignorado as reacções biológicas do solo que determinam a especiação do metal, transformação, captação e acumulação nas plantas, determinando assim a biodisponibilidade global dos metais.

A fitodisponibilidade de metais em solos poluídos tem sido estudada por alguns autores usando várias extracções simples (Obrador *et al.*, 2007; Gupta & Sinha, 2007; Chojnacka *et al.*, 2005) e factores de transferência (Chojnacka *et al.*, 2005).

Uma série de extractantes têm sido considerados adequados para a monitorização de rotina de solos, em relação às suas concentrações disponíveis de metais (Gardea-Torresdey *et al.*, 2004). A extracção simples é principalmente utilizada para avaliar a fracção permutável dos elementos no solo e os extractantes utilizados são 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 avaliar esta fracção “biodisponível”, volta-se a atenção para os componentes com maior superfície específica, tais como a fracção argilosa, óxidos e matéria orgânica, uma vez que os iões adsorvidos nestes materiais estão mais disponíveis para fenómenos de troca iónica. A dinâmica entre estas diferentes formas é o alicerce fundamental para o entendimento da biodisponibilidade e facilidade de libertação ao meio ambiente dos diferentes elementos. O método que utiliza o EDTA 0,05M é usado como o método oficial na Inglaterra, mas outros sais como o cloreto de cálcio e nitrato de sódio, têm sido utilizados, com frequência, para determinar a biodisponibilidade de diferentes metais no solo. O ácido acético (CH_3COOH) tem sido usado para dissolver carbonatos e alguns óxidos de ferro e manganês. O ácido etileno diamino tetracético (EDTA) sendo um agente quelante, apresenta a capacidade de formar complexos estáveis, solúveis em água e bem definidos com uma série de catiões polivalentes.

A incorporação de metais nos solos presentes na área de influência das zonas de escombreira realiza-se de forma progressiva, distribuindo-se e repartindo-se entre os componentes da fase sólida, constituindo sistemas heterogéneos de interacção sólido-líquido-gás entre água ácida, solução do solo, material particulado mineralizado solúvel ou não, carbonatos e atmosfera do solo (Han *et al.*, 2003). Esta redistribuição caracteriza-se por uma rápida retenção inicial e posteriores reacções lentas, dependendo das espécies do metal, propriedades do metal, nível de introdução e tempo (Han *et al.*, 2003).

Os elementos químicos transferidos para os solos podem ter diferentes comportamentos: ficar retidos nos mesmos seja dissolvidos na solução de solo ou fixos por processos de adsorção, complexação e precipitação; passar à atmosfera por volatilização; mobilizar-se para águas superficiais ou subterrâneas passando à camada freática, contaminando-a; acabar por serem assimilados pelas plantas causando-lhes toxicidade e impedindo o seu desenvolvimento e contribuindo por conseguinte à cadeia trófica, ou então

podem até ser dispersados no meio natural circundante, e deste modo, influenciar e/ou modificar não só o teor dos elementos naqueles espaços físicos, mas levar à sua acumulação na biota (Ure & Davidson, 2002).

Os metais ao serem mobilizados no solo mediante diferentes mecanismos biológicos e químicos, podem estar associados a diferentes frações geoquímicas (fig. 1.5.): i) na solução do solo, como iões metálicos livres; ii) na forma de complexos orgânicos solúveis e/ou inorgânicos; iii) adsorvidos a constituintes inorgânicos do solo, em posições de troca catiónica; iv) precipitados sob a forma de óxidos, hidróxidos e carbonatos; ou v) inseridos na estrutura de silicatos (Lasat, 2000; Galán *et al.*, 2003; Pagnanelli *et al.*, 2004).

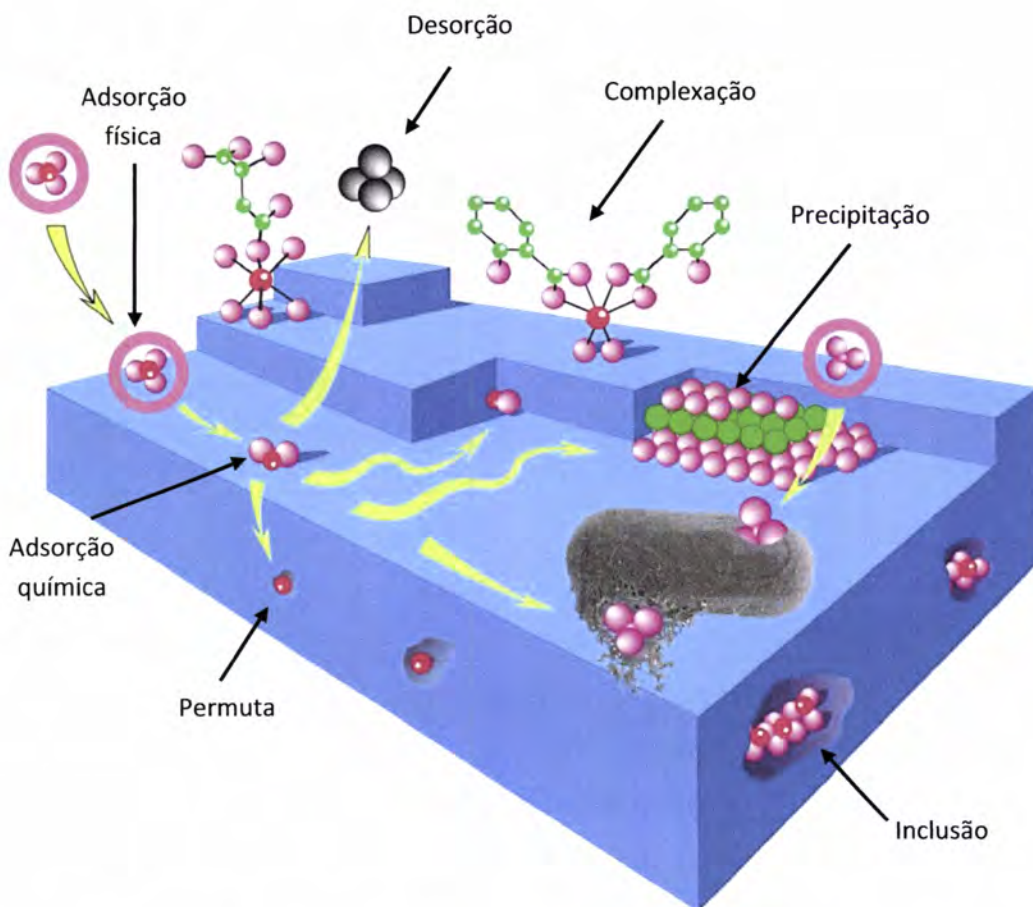


Figura 1.5. Esquema representativo das diferentes formas em que os metais se podem encontrar no solo. (Adaptado de Manceau *et al.*, 2002).

De modo a isolar e quantificar os metais associados a estas mesmas fracções e, consequentemente, caracterizar o comportamento químico, nomeadamente no que diz respeito à mobilidade, solubilidade, biodisponibilidade e toxicidade dos metais no meio ambiente, são geralmente empregues procedimentos 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 procedimentos de extracção sequencial são úteis na medida em que proporcionam uma visão sobre as associações químicas dos elementos com as diferentes fases sedimentares específicas permitindo estimar a biodisponibilidade de metais, obter informação acerca da mobilidade dos metais nos solos com as alterações das condições ambientais (ex.: pH ou potencial redox) e ajudar a elucidar as possíveis contribuições de fontes de poluição para esta mobilidade (formas particuladas ou solúveis) (Pueyo *et al.*, 2008; Kubová *et al.*, 2008). Esta informação não está disponível a partir de um procedimento de digestão total, que pode facilmente fornecer uma perspectiva geral sobre a contaminação do metal no meio ambiente (Kartal *et al.*, 2006).

Quando adequadamente aplicadas em desperdícios mineiros, as extracções sequenciais podem ajudar a entender o complexo ciclo biogeoquímico, fornecendo informação útil para avaliar a curto e longo prazo os efeitos dos desperdícios mineiros no meio envolvente. Esta técnica tem sido crescentemente aplicada em desperdícios mineiros, com o objectivo de estudar o processo de oxidação de sulfuretos e a retenção de elementos mobilizados por fases secundárias, através de processos de precipitação e adsorção. O interesse nas técnicas de extracção sequencial tem aumentado com vista a relacionar o grau de mobilidade com a avaliação de riscos, (ou seja, quanto mais móvel é o metal, mais riscos a ele estão associados) e também como uma etapa do processo de remediação (Mulligan *et al.*, 2001 a e b), já que com base na informação sobre o solo contaminado, pode-se determinar o método mais adequado para a remediação do solo.

Os procedimentos de extracção sequencial consistem em várias etapas nas quais se usam reagentes específicos de cada fase sob condições controladas, sendo que os diferentes reagentes solubilizam diferentes fases de metais. Sequencialmente, a cada tratamento dado à amostra, o reagente usado é mais agressivo, ou seja, inicialmente são extraídas as fases mais fáceis de serem disponibilizadas (reagente menos agressivo), depois a segunda mais disponível, e assim por diante. Nenhum dos métodos de extracção é completamente específico, no entanto, os extractantes são escolhidos de forma a minimizar a solubilização de outras fracções (Mulligan *et al.*, 2001 a e b).



Considerando que as extracções sequenciais são muitas vezes utilizadas para inferir a especiação de metais, as fracções obtidas a partir da extracção sequencial não reflectem necessariamente a verdadeira especiação química. As diferentes extracções num esquema de extracção sequencial possuem muitas vezes a intenção de simular processos da natureza tal como acidificação ou oxidação. No entanto, as condições físico-químicas na extracção sequencial (reagentes fortes e reacções rápidas) diferem das condições naturais (reagentes fracos e reacções lentas).

Durante as duas últimas décadas, uma série de estudos foram conduzidos para determinar os metais em diferentes estados de oxidação, especiação química, e em diferentes formas físico-químicas, fraccionamento ou partição, em matrizes ambientais. Um procedimento muito usado nos trabalhos referenciados na literatura é aquele preconizado por Tessier *et al.* (1979), que considera as seguintes formas químicas mais importantes: trocável, ligada a carbonato, ligada a óxidos de ferro e de manganês, ligada à matéria orgânica e residual. Este esquema tem sido a base para os esquemas de fraccionamento mais recentes, sendo que as principais modificações aparecem na fracção ligada aos óxidos de ferro e de manganês, que tem sido dividida em: ligação metal-óxido facilmente redutível, ligação metal-óxido amorfo e ligação metal-óxido cristalino (Broekaert *et al.*, 1990).

Tal como se referiu, o uso de procedimentos de extracção sequencial na análise do solo como um complemento às extracções simples tem aumentado nos últimos tempos (Sahuquillo *et al.*, 2003; Kubová *et al.*, 2008) e são vários os processos de extracção sequencial aplicados para avaliar o comportamento dos metais em diferentes matrizes (Tessier *et al.*, 1979; Rauret, 1998; Davidson *et al.*, 1994; Sahuquillo *et al.*, 1999; Ngiam & Lim, 2001). No entanto, os resultados adquiridos através da utilização de diferentes métodos de extracção sequencial não eram comparáveis, o que conduziu a “Community Bureau of Reference, Commission of the European Community”, usualmente designada de BCR, a desenvolver um protocolo simples e padronizado de extracção sequencial de três etapas em amostras de solos e sedimentos (Thomas *et al.*, 1994; Davidson *et al.*, 1994; Davidson *et al.*, 1998; Sahuquillo *et al.*, 1999; Imperato *et al.*, 2003; Cappuyens *et al.*, 2007). O processo original (Ure & Davidson, 2002) constou de 3 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%), no entanto foi 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; Fernández *et al.*, 2004; Hullebusch *et al.*, 2005, Kubová *et al.*,

2008). Durante a certificação de materiais de referência (Rauret *et al.*, 1999; Sahuquillo *et al.*, 2003), o estudo revelou algumas fontes de incerteza na aplicação do procedimento de extracção sequencial BCR de três passos a sedimentos uma vez que se constatou que a extracção redutora ($\text{NH}_2\text{OH.HCl}$) sofria de falta de reprodutibilidade. Após testes em diferentes condições de reacção (concentração do reagente, pH), foram indicadas alterações ao protocolo, a concentração de $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ foi aumentada para 0,5 M e o pH do reagente foi reduzido e ajustado a 1,5 através da adição de um volume fixo de HNO_3 (Rauret *et al.*, 1999; Sahuquillo *et al.*, 1999), surgindo assim o método de extracção sequencial designado de BCR modificado.

O esquema BCR é diferente do de Tessier nos seguintes pontos:

- 1) A primeira fracção do esquema BCR designa-se de metais permutáveis e solúveis em água e em ácido. O reagente utilizado é o ácido acético 0,11 M. Portanto, troca-se a um pH ácido e extraem-se metais permutáveis e atacáveis por ácidos, quer dizer, metais ligados a carbonatos, que correspondem à segunda fracção do esquema de Tessier. A extracção realiza-se num agitador durante 16 horas.
- 2) Na segunda fracção do esquema BCR usa-se o mesmo reagente que o da terceira do esquema de Tessier, cloreto de hidroxilamónio, mas aumentando 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%. Por outro lado a extracção realiza-se à temperatura ambiente e não a 96°C como no esquema de Tessier.
- 3) Na terceira fracção do esquema BCR (quarta de Tessier) usa-se peróxido de hidrogénio sem ácido nítrico (o pH do peróxido de hidrogénio é 2), e durante a extracção leva-se quase à secura (1-2 mL). Após a destruição da matéria orgânica adiciona-se também acetato de amónio 1 M e pH ajustado a 2.
- 4) A digestão do resíduo (metal residual) realiza-se no esquema BCR em microondas usando uma mistura de ácidos clorídrico e nítrico na proporção 3:1 (Cappuyns *et al.*, 2007) enquanto que no esquema de Tessier se usa uma mistura de ácidos fluorídrico e perclórico.

Os procedimentos sequenciais aplicados à extracção de matrizes sólidas ambientais, têm utilizado o Tessier *et al.* para poeiras (Li *et al.*, 2001; Banerjee, 2003; Lee *et al.*, 2005), sedimentos fluviais (Tessier *et al.*, 1979), solos (Li *et al.*, 2001; 14, Lee *et al.*, 1997; Abollino *et al.*, 2002), ou, mais recentemente o original BCR para sedimentos depositados (Tessier *et al.*, 1979; Sahuquillo *et al.*, 1999; Thomas *et al.*, 1994; Ngiam & Lim, 2001; Davidson *et al.*, 1994; Tokaliöglu *et al.*, 2003), solos (Davidson *et al.*, 1998; Tokaliöglu *et al.*, 2003) e o

protocolo BCR modificado para materiais de referência de solo e sedimento (Rauret *et al.*, 1999) e, mais tarde, para uma variedade de matrizes incluindo sedimentos depositados (Sutherland, 2002), solos (Kubová *et al.*, 2004; Mossop & Davidson, 2003), materiais de referência (Ho & Evans, 1997; Rauret *et al.*, 2000; Sutherland & Tack, 2003), e sedimentos (Mossop & Davidson, 2003).

A determinação das concentrações do elemento utilizando métodos de extracção, em princípio, mostra uma maior incerteza do que fazer os processos em que são determinados conteúdos totais de uma forma directa. Isto é devido: (1) à dificuldade em isolar os componentes a serem estudados a partir dos seus substratos; (2) à possibilidade de perturbar o equilíbrio entre as diferentes espécies químicas presentes no sistema; (3) à insuficiente sensibilidade analítica de algumas das técnicas, especialmente quando os elementos traço são encontrados em concentrações muito baixas, e (4) à frequente falta de materiais de referência certificados (Pickering, 1995).

Quando as concentrações totais do metal são comparadas com a soma das concentrações associadas às fases individuais observa-se por vezes uma má recuperação, acontecendo isto maioritariamente em amostras altamente contaminadas (Davidson *et al.*, 2000; Herreweghe *et al.*, 2003; Cappuyns *et al.*, 2007), e é parcialmente devido à heterogeneidade da amostra (Herreweghe *et al.*, 2003).

Diferentes procedimentos de extracção, aplicados à mesma amostra, são muitas vezes comparados para a escolha do procedimento que é mais adequado para o solo ou sedimento a que dizem respeito (Gomez-Ariza *et al.*, 2000 a, b; Joksi *et al.*, 2005). No entanto, a comparação directa entre os métodos é difícil de realizar, especialmente quando diferentes reagentes são aplicados para extrair uma fase específica ou quando reagentes com diferentes concentrações são utilizados nos métodos a comparar.

A proposta da BCR visa minimizar erros no tratamento e análise de amostras, para identificar o procedimento analítico mais adequado e uso de materiais de referência para comparações dos resultados entre diferentes laboratórios. Este método parece ser operacionalmente mais eficaz do que outros propostos anteriormente, como o de Tessier *et al.* (1979), embora muitos dos esquemas de extracção sequencial usados se fundamentem no procedimento de Tessier *et al.* (Zémberyová *et al.*, 2006). No entanto, a dissolução ou destruição selectiva dos componentes do solo parece estar implícita em qualquer técnica de extracção sequencial, tal como a não-especificidade do reagente ou a possibilidade da redistribuição de metais durante a extracção (Ariza *et al.*, 2000 a, b; Hlavay *et al.*, 2004;



Larner *et al.*, 2008). A amostra é tratada com uma série de extractantes seleccionados com base na sua capacidade de libertação de analitos ligados a diferentes componentes da matriz. No entanto, os reagentes utilizados raramente são totalmente específicos de cada fase e os analitos libertados por um extractante particular podem ser re-adsorvidos ou precipitados antes de poderem ser isolados para análise. Assim, a abordagem fornece informação operacional sobre potenciais mobilidades dos metais contaminantes em diferentes condições (Davidson *et al.*, 2000).

O solo é a principal fonte de elementos para as plantas tanto como nutrientes como poluentes (Kabata-Pendias, 2004). As deposições secas e húmidas que enriquecem as canópias das árvores e a superfície dos solos, causam elevadas concentrações de elementos nas partes aéreas das plantas e nos solos (De Nicola *et al.*, 2003). Se os solos contêm altos teores de metais e sofrem séria deposição ácida deve-se avaliar quais as consequências para o ecossistema (Hernandez *et al.*, 2003). Alguns autores indicaram que a biodisponibilidade, mobilidade e actividade de metais nos solos com uma certa deposição destes, principalmente devido a troca catiónica com H_3O^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e NH_4^+ , são provenientes da deposição ácida (Probst *et al.*, 2000) tendo esta vindo a tornar-se um dos mais importantes factores resultantes da acidificação ambiental.

Uma pequena mudança na concentração dos elementos na solução, na maioria das vezes, pode causar toxicidade ou deficiência para a planta. Com a finalidade de avaliar a biodisponibilidade de micronutrientes e para estudar o possível potencial de contaminação e poluição do solo por metais têm sido realizadas inúmeras pesquisas (Kubová *et al.*, 2008). Se um elemento pode representar um perigo iminente à cadeia alimentar, é importante avaliar os seus teores disponível ou solúvel, uma vez que ambos vão estar relacionados com a mobilidade e com a absorção pelas plantas. Como o solo é formado por diferentes componentes, a concentração total de qualquer elemento poderá estar dispersa e distribuída entre esses componentes e ligados a eles de diferentes modos. Algumas ou todas as fases podem estar contribuindo para a disponibilidade à planta ou para a sua libertação para a solução do solo e movimento pelo perfil.

As propriedades do solo, a especiação do metal e as espécies de plantas, especialmente 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 depende essencialmente de sua presença na solução do solo (fig. 1.6). Esta presença é governada pela composição e reacção do solo, pelas condições de oxi-redução e pela cinética das reacções,

que dependem de atributos do solo e as suas tendências para formar precipitados insolúveis e coprecipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e adsorver aos minerais (Bird *et al.*, 2005).

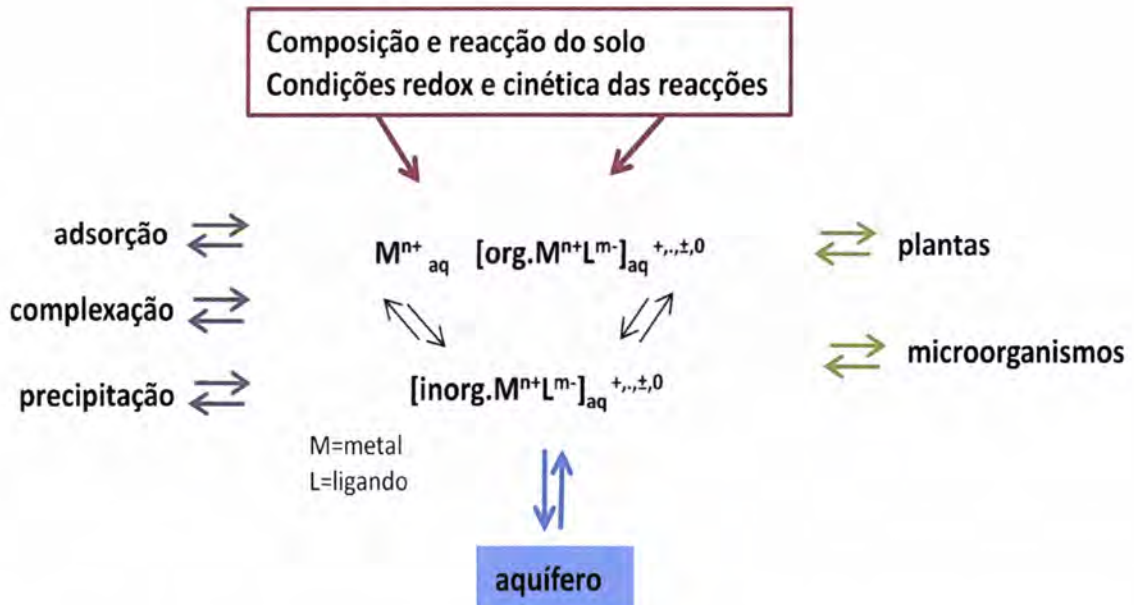


Figura 1.6. Esquema representativo das reacções e fluxo de elementos no solo (adaptado de Camargo *et al.*, 2001).

As plantas absorvem os metais presentes na solução do solo através das raízes, podendo transferi-los para a parte aérea. Consoante o grau de transferência para a parte aérea, assim são mais ou menos transferidos para os animais que se alimentam directamente destas (herbívoros e omnívoros) (Varenes, 2003).

Os nutrientes podem ser classificados, de acordo com a quantidade necessária às plantas, em macronutrientes, que são os nutrientes necessários em grandes quantidades, e micronutrientes, que são nutrientes necessários para a planta em pequenas quantidades. Esta divisão não tem analogia com a essencialidade, já que todos são de igual modo essenciais mas em diferentes quantidades. Os macronutrientes são: o azoto, o fósforo, o potássio, o cálcio, o magnésio e o enxofre. Actualmente, listam-se como micronutrientes para as plantas o boro, o cloro, o cobre, o ferro, o manganês, o molibdénio, o zinco e o níquel. Quando presentes em concentrações relativamente altas na solução do solo estes micronutrientes podem alcançar níveis tóxicos às plantas e aos microorganismos. Entre os elementos que podem estar

presentes no ambiente em condição de causar toxicidade, os mais potencialmente tóxicos às plantas e aos animais superiores são o arsénio, o mercúrio, o cádmio, o chumbo, o cobre, o níquel e o cobalto. Os quatro primeiros são particularmente tóxicos aos animais superiores, e os três últimos às plantas sendo, neste caso, chamados fitotóxicos (McBride, 1994).

Tendo em conta o potencial tóxico e a alta persistência de metais, solos poluídos com estes elementos são um problema ambiental que requer uma solução efectiva. Um dos processos de remediação de solos contaminados por metais é a fitorremediação. A fitorremediação é definida como a utilização de vegetação *in situ* para remover, degradar ou imobilizar poluentes presentes em solos, águas ou sedimentos (Evangelou *et al.*, 2007). Os mecanismos de fitorremediação podem ser divididos em: rizofiltração (este processo 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, deslocalizando-os para as folhas, onde são acumulados) (Prasad & Freitas, 2003).

A fitoextração de metais é uma técnica promissora para a remediação de solos leves ou moderadamente contaminados com metais (Fellet *et al.*, 2007). A fitoextração é uma tecnologia emergente para despoluição de solos contaminado por metais que usa plantas para transferir os metais do solo para a parte aérea, a qual pode ser removida da área poluída (fig. 1.7).

O principal objectivo desta técnica é reduzir a concentração de metais em solos dentro de um período razoável e o processo de extração depende da capacidade que as plantas seleccionadas têm de crescer e acumular metais sob condições específicas de clima, e solo do local a ser tratado. Têm sido normalmente usadas duas técnicas: o uso de plantas com natural e excepcional capacidade de acumular metais (plantas hiperacumuladoras) e a utilização de plantas que produzem grande volume de biomassa.

A ideia do uso de plantas hiperacumuladoras para a extração de metais de solos surgiu devido à descoberta de diferentes espécies de plantas, geralmente 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).

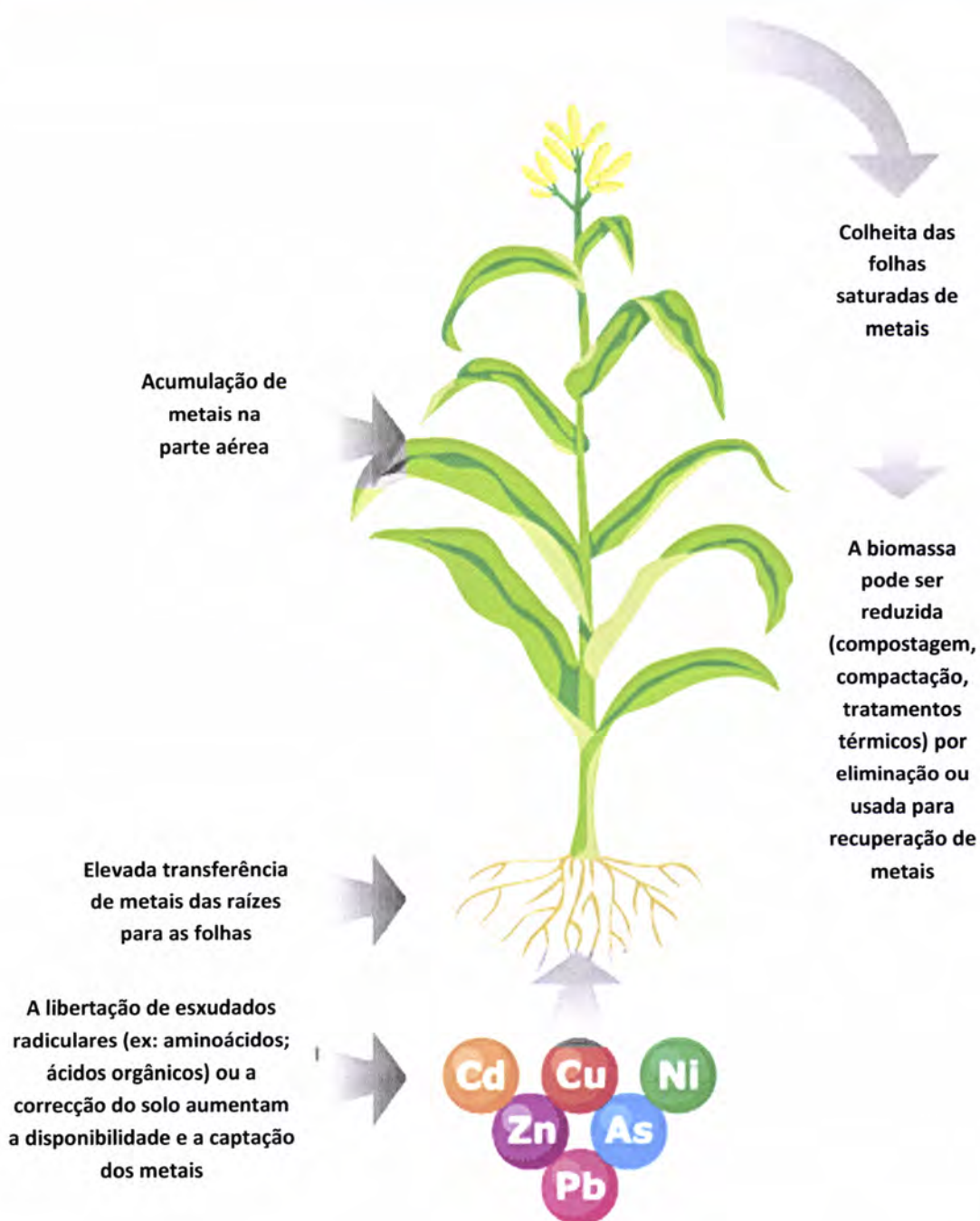


Figura 1.7. Representação esquemática dos processos envolvidos na fitoextração de metais do solo (adaptado de Nascimento & Xing, 2006).

O presente trabalho enquadra-se no grupo de estudos com vista à avaliação dos impactos ambientais e ao aprofundamento do conhecimento dos processos que ocorrem em áreas mineiras abandonadas. Foram seleccionadas duas áreas mineiras distintas, a mina de sulfuretos maciços polimetálicos de São Domingos e a mina de cobre da Herdade da Mostardeira. A caracterização biogeoquímica envolveu na mina de São Domingos a determinação de parâmetros físico-químicos e de teores de metais de águas; a identificação da flora nativa e determinação das concentrações de metais de plantas que colonizaram os solos metalíferos e zonas envolventes à mina; a caracterização das escórias, lamas, solos e sedimentos e a avaliação dos seus prováveis perigos ambientais através da determinação dos teores totais de metais e estudos de especiação nos sedimentos e solos. O estudo das escórias teve ainda como objectivos identificar os minerais secundários retentores dos principais poluentes, interpretar os mecanismos de retenção de elementos poluentes e estabelecer os parâmetros ambientais que determinam a mobilidade e a subsequente deposição dos metais poluentes. Na mina da Mostardeira foram caracterizados resíduos de escombreira e solos e avaliado o seu potencial de contaminação determinando-se os teores total, parcial e lixiviável de metais presentes (cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês). Os solos e resíduos de escombreira foram também submetidos a um esquema de extracção sequencial (método BCR modificado), que permitiu estudar a distribuição dos elementos já referidos, nas diferentes fases extractivas.

Outra finalidade do trabalho foi a implementação e avaliação de metodologias de análise e estudo, de forma a poderem ser adoptadas em futuros estudos em outras áreas mineiras abandonadas.

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 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 mina da Mostardeira, no que diz respeito ao clima, localização, história e geologia.

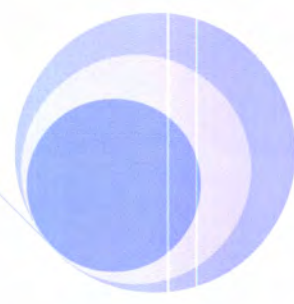


O capítulo 3 contém a descrição detalhada dos procedimentos e métodos usados na amostragem, processamento e análise das águas e dos materiais geológicos estudados.

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 meios amostrais estudados: águas, sedimentos, lamas, escórias, solos, resíduos de escombreira e plantas.

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.



2. CARACTERIZAÇÃO DAS ZONAS MINEIRAS ESTUDADAS



Conteúdo do capítulo 2

2.1 – CARACTERIZAÇÃO CLIMÁTICA

2.2 – ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E HISTÓRICO

2.2.1 - Mina de São Domingos

2.2.2 - Mina da Mostardeira

2.3 – GEOLOGIA E MINERALIZAÇÃO

2.3.1 - Mina de São Domingos

2.3.2 - Mina da Mostardeira

2.1. CARACTERIZAÇÃO CLIMÁTICA

O interior do Alentejo onde se situam as minas abandonadas sobre as quais incide o presente estudo, encontra-se numa área de transição, com *Inverno Fresco a Moderado e Verão Quente a Muito Quente*. As amplitudes térmicas são significativas, o posicionamento continental determina estes extremos térmicos, dado que o maior afastamento face ao regulador de temperatura que é o Oceano Atlântico resulta no arrefecimento e aquecimento acentuado respectivamente no Inverno e no Verão. Esta característica é induzida pela maior secura do ar atmosférico em regiões de carácter continental, dado que o menor teor de humidade determina o mais rápido aquecimento ou arrefecimento do ar, levando ao surgimento de amplitudes térmicas mais significativas (Feio, 1991).

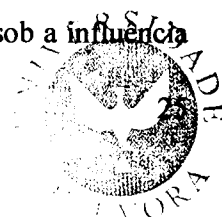
O afastamento das explorações mineiras estudadas em relação ao mar determina um arrefecimento mais ou menos sensível nos meses de Dezembro e Janeiro, que se traduz na ocorrência de temperaturas mínimas médias na ordem dos 6°C. Máximos de temperatura na época estival –Junho a Setembro- atingindo as temperaturas médias mensais valores superiores a 20°C. Quanto às temperaturas mais elevadas, estas registam-se nos meses de Junho, Julho e Agosto, com valores de temperatura média das máximas de cerca de 30°C e temperaturas máximas absolutas de 38 a 41°C, sendo o clima da região quente e seco.

De um modo geral pode considerar-se que, as elevadas temperaturas registadas nos meses de Verão relacionam-se com:

a) a influência de ar seco e muito quente oriundo das terras da zona central da Península Ibérica;

b) a própria transformação das massas de ar de trajecto atlântico, que ao percorrerem o continente português, vão observando a regressão progressiva da sua humidade absoluta, e deste modo, provocam subidas acentuadas da temperatura nas áreas mais interiores de Portugal (C.M. Estremoz, 1994; Eleanor & Loon, 1996; Feio, 1991).

O clima é moderadamente chuvoso (500-1000 mm/ano), constituindo o Inverno a estação onde praticamente cai toda a precipitação anual. No Verão, de um modo geral, não chove. Face a outras áreas do país, o quantitativo pluviométrico anual das áreas estudadas é pouco significativo. No caso da mina da Mostardeira o quantitativo pluviométrico anual é um pouco mais elevado do que em outras regiões do Alentejo Oriental (C.M. Estremoz, 1994). O Verão em ambas as regiões está sob a influência de massas de ar associadas ao anticiclone tropical dos Açores, que dá origem a um tempo seco e estável, e no Inverno sob a influência



das massas de ar dos sistemas frontais das depressões das latitudes médias que originam tempo chuvoso e instável. Assim, o clima, de feição Mediterrânea, apresenta aqui uma secura estival acentuada e um Outono e Inverno pluviosos, mas, como é evidente, não tão pluviosos como em certas regiões do país, de altitude superior ou com mais influência do Oceano Atlântico. Os valores pluviométricos, são ainda influenciados pela chegada de ar continental oriundo do interior da Península Ibérica, que devido à sua menor humidade, constitui factor limitante à ocorrência de precipitações abundantes (C.M. Estremoz, 1994; Feio, 1991). O grau de continentalidade é portanto, nestas regiões, um factor dominante, incidindo não só sob o regime pluviométrico, como também sob a variação térmica (C.M. Estremoz, 1994; Eleanor & Loon, 1996; Feio, 1991).

A drenagem ácida e os processos de contaminação por metais ocorrem assim num clima Mediterrânico caracterizado por ser quente, verões secos e quentes, invernos húmidos que condicionam a meteorização, as paragénese de minerais neoformados e os mecanismos de transporte de poluentes.

2.2. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO E HISTÓRICO

2.2.1. MINA DE SÃO DOMINGOS

A Mina de São Domingos situa-se no Baixo Alentejo, na margem esquerda do Guadiana, a 17 Km da Vila de Mértola e integra-se na Faixa Piritosa Ibérica (FPI), que constitui uma das mais importantes Províncias Metalogénicas de sulfuretos maciços polimetálicos à escala mundial. A maioria das minas identificadas na FPI encontra-se numa situação de total abandono, testemunhando, com as suas ruínas, períodos não muito distantes em que a actividade extractiva de minérios metálicos se desenvolvia afincadamente (Matos & Martins, 2006). A quase totalidade das explorações mineiras abandonadas da FPI não possui estruturas adequadas que minimizem o seu impacte ambiental, como consequência directa da ausência de programas de manutenção após o processo de fecho. O vazio de responsabilidades que entretanto se formou após o encerramento de cada mina torna hoje difícil a aplicação do princípio do poluidor/pagador, cabendo ao Estado, através da empresa

EDM (Empresa de Desenvolvimento Mineiro), a resolução do passivo ambiental herdado (Matos & Martins, 2006).

A mina de S. Domingos e a respectiva aldeia mineira correspondem a um antigo couro mineiro com ligação ao porto fluvio-marítimo do Pomarão, no rio Guadiana, por meio de um caminho-de-ferro mineiro de via reduzida com cerca de 15 km de extensão (Pereira *et al.*, 2004). As principais infra-estruturas da mina de S. Domingos foram construídas durante o último período de exploração.

Embora o jazigo de São Domingos tenha sido explorado desde o Calcolítico, a principal actividade começou na época Romana (Matos & Martins, 2006). Nos tempos do Império Romano os trabalhos intensificaram-se com a exploração do chapéu de ferro que cobria a massa piritosa, para exploração de cobre, ouro e prata. Em seguida, os dois mais importantes períodos de actividade mineira ocorreram nas últimas décadas do século XIX e, entre as décadas de 1930 e 1960. No século XIX, em 1858, tem início a exploração recente da mina pela companhia Manson and Barry, tendo-se prolongado os trabalhos por mais de um século até 1966, ano de encerramento da mina, após esgotamento do minério.

A exploração na Mina de S. Domingos foi marcada por dois tipos de extracção: subterrânea e a céu aberto. A primeira levou à criação de um intrincado sistema de galerias, organizadas por pisos separados entre si cerca de trinta metros, até à profundidade de 405 metros, a partir do piso 120. A exploração mineira a céu aberto, realizada no local onde hoje está a "corta", iniciou-se em 1867 e terminou em 1966, com a remoção de mais três milhões de metros cúbicos de terras, numa área de cerca 42.000 m² e atingindo uma profundidade de cerca de 100 metros.

Actualmente, a paisagem que se observa da mina não é, sem dúvida alguma, a de outrora. A mina encontra-se abandonada, existem vestígios de edifícios, pontes, linhas-férreas que agora estão em ruínas. Em redor destas infra-estruturas encontram-se lagoas ácidas (pH aproximadamente 2,4) e a vegetação é escassa, tal como a fauna. Estas lagoas foram criadas há algumas décadas para fazer decantação das escorrências da antiga mina. A jusante da corta e ao longo do vale da ribeira de São Domingos localizam-se os tanques de lixiviação de minério, os moinhos britadores de Moitinha e as fábricas da Achada do Gamo, construídas nos anos 30, onde se produzia enxofre pelo processo de Orkla (Matos & Oliveira, 2007). Entre esta área industrial e a barragem do Chumbeiro, situada cerca de 5 km também a jusante, evidenciam-se amplas superfícies não vegetadas afectadas por drenagem ácida de mina (fig. 2.1), relacionada com os métodos de processamento dos sulfuretos e com o

controle de águas ácidas ao longo do vasto sistema de canais mineiros (Matos & Martins, 2006). Nas margens dos açudes com águas ácidas e junto às ruínas é possível observar minerais de neoformação e sulfatos como melanterite, calcantite e jarosite (Matos & Oliveira, 2007).

A ausência de uma política e consciências ambientais durante a laboração da mina e seu encerramento traduz-se, actualmente, numa pesada herança reflectida na presença de grande volume de escombrelas contendo teores relativamente elevados em metais como cobre, chumbo, zinco, ferro, arsénio e antimónio (Matos & Oliveira, 2007).

Esta situação de abandono da mina é preocupante, uma vez que coloca sérios problemas ambientais, não só a nível dos impactos paisagísticos, mas também dos ecossistemas afectados. A intensa actividade mineira deixou para trás resíduos de minério, e a lixiviação destes corpos de escombros por águas pluviais provoca um impacto negativo sobretudo na Ribeira de São Domingos, linha de água que desagua na albufeira da barragem construída no rio Chança, manifestado através da presença de águas de pH muito baixo (<3) e elevada condutividade (Matos & Oliveira, 2007). Ao longo do percurso desta linha de água, esta recebe o líquido com elevada percentagem de metais e sulfatos. Esta área mineira, caracteriza-se ainda pela insegurança da sua corta e poços, os quais se encontram geralmente desprotegidos. Em certos locais, observa-se também o mau uso das infra-estruturas como depósito de lixo (sucata, monos, domésticos e animais mortos) e de entulhos (Matos & Martins, 2006).

Os processos de drenagem ácida (fig. 2.1) são não só prejudiciais para os solos como para os ecossistemas que se encontram junto das minas, mas também para as linhas de água (Freitas *et al.*, 2004), o que se agrava ainda mais se tivermos em conta que algumas servem para consumo de populações, apresentando então consequências também para os humanos (Pereira *et al.*, 2004).

Esta situação não se restringe unicamente a São Domingos, sendo característica da generalidade dos jazigos de sulfuretos maciços da Faixa Piritosa Ibérica, sobretudo daqueles que foram explorados no séc. XIX e início do séc. XX. O impacte ambiental da Mina de São Domingos tem vindo a ser estudado pelo Instituto Geológico e Mineiro (Oliveira, 1997; Quental *et al.*, 2001; Matos & Oliveira, 2007) e pela empresa EDM com vista a uma remediação futura deste problema. A presença de meios ambientais atípicos como o vale da Ribeira de São Domingos constitui, por outro lado, um factor de biodiversidade, existindo várias espécies de plantas (urze, *Erica andevalensis*), animais (microvertebrados) e

microorganismos (arqueobactérias) adaptados às condições adversas de baixo pH e elevada concentração de metais (Pereira *et al.*, 2004; Matos & Martins, 2006; Matos & Oliveira, 2007). Na área de influência directa desta exploração mineira os solos encontram-se afectados, observando-se porém uma contaminação pouco dispersa o que permite o desenvolvimento da floresta de eucalipto (Matos & Martins, 2006).

Durante todo o século XX permaneceu sem quaisquer trabalhos de recuperação ambiental, exibindo os resíduos mineiros a céu aberto, que em certos casos foram mesmo considerados como materiais de pavimentação. Esta actividade favorece ainda a disseminação dos elementos contaminantes pela envolvente das explorações e o desgaste rápido e ruptura dos corpos de escombros mais volumosos, com o consequente transporte de finos para a rede hidrográfica. (Matos & Martins, 2006).

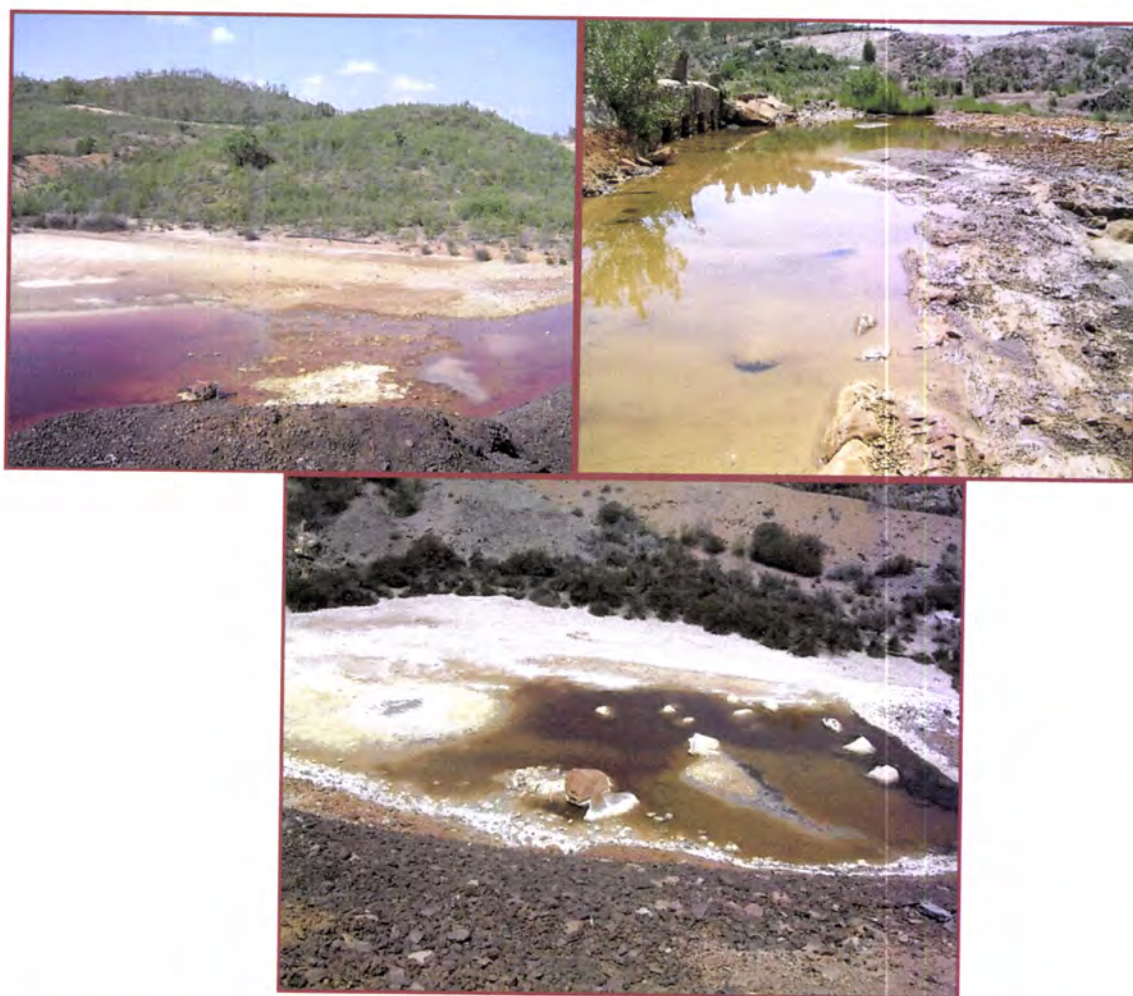


Figura 2.1. Águas de drenagem ácida.

2.2.2. MINA DA MOSTARDEIRA

A Mina da Mostardeira situa-se a cerca de 10 km a Sul de Estremoz. Como outras minas da região corresponde a uma mineralização em filões de quartzo e foi explorada para cobre (fig. 2.2).

Segundo consta no registo de minas datado de 1860 o filão da Mostardeira foi descoberto em 30 de Julho de 1857 por José Rodrigues Tocha (Rosado, 2005). A concessão mineira, denominada Herdade da Mostardeira, uma das mais antigas do país deu início à exploração de cobre em 1863 e teve grande actividade até ao final do século XIX (C.M. Estremoz, 1994). Até 1894 foram exportadas cerca de 2.000 toneladas. Devido à exiguidade das reservas, a sua laboração foi no entanto episódica, tendo o seu apogeu ainda no séc. XIX, certamente induzido pela forte actividade mineira desenvolvida mais a Sul, em torno das grandes massas de sulfuretos maciços polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica (Brandão & Matos, s.d).

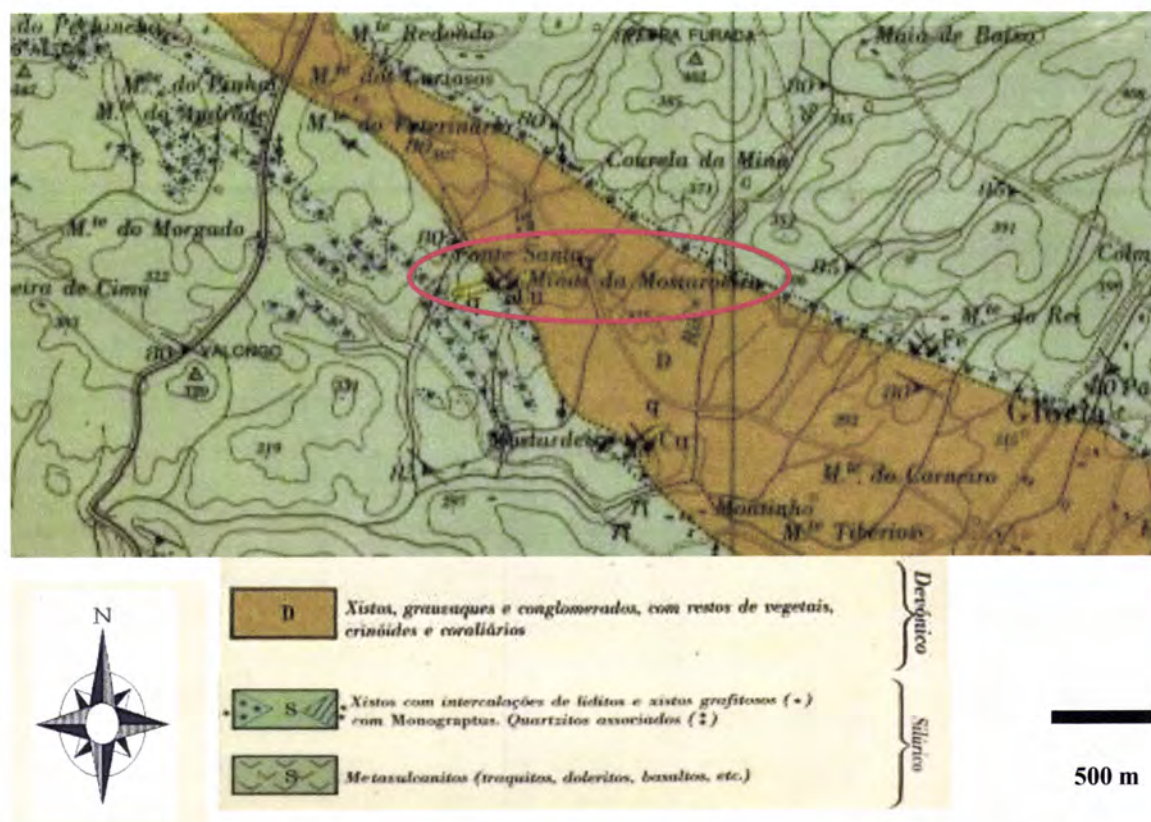


Figura 2.2. Fragmento da Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50000, Folha 36B (Estremoz), com a respectiva localização da Mina da Mostardeira (adaptado de Gonçalves, 1972).

Foram construídos dois poços (um para extracção e outro para esgoto de água subterrânea) até uma profundidade de cerca de 100 metros, sendo visíveis muitos vestígios dos antigos trabalhos mineiros: construções, poço mestre, escombreyras, instalações de ustulação de pirites, etc. O campo de lavra estava dividido em seis pisos, onde o desmonte era feito pelo sistema de degraus invertidos com enchimento de vazios (Brandão & Matos, s.d.).

2.3. GEOLOGIA E MINERALIZAÇÃO

2.3.1. MINA DE SÃO DOMINGOS

A massa de minério explorada em São Domingos tinha uma disposição subvertical, com cerca de 537 m de extensão, largura média de cerca de 45 m e máxima de 70 m com uma orientação aproximadamente este-oeste, com a presença predominante de pirite (FeS_2) e, quantidades mais pequenas de calcopirite (CuFeS_2), galena (PbS) e esfalerite (ZnS) e minerais menores como arsenopirite (FeAsS) ou sais sulfurosos de bismuto ou antimónio (Matos & Martins, 2006). A meteorização do jazigo originou um amplo chapéu de ferro.

As reservas do depósito de S. Domingos foram estimadas em 27 Mt com 1,25% de cobre, 1% de chumbo, 2% de zinco e 45-48% de enxofre (Alvarez-Valero *et al.*, 2008; Leistel *et al.*, 1998). O depósito tem sido explorado desde a pré-história, mas o período histórico mais importante foi a época romana e de 1859 a 1966, que levou ao esgotamento das reservas, entre estes anos foram retirados à serra de S. Domingos cerca de 25 milhões de toneladas de minério. O primeiro registo oficial é do ano de 1858 e refere a extracção de 236 toneladas de pirite sulfurosa. Em 1862, apenas quatro anos depois, são exportadas para Inglaterra quase 120.000 toneladas de pirite, metade do consumo daquele país. O ano de 1912 regista a cifra mais alta de minério exportado ao longo de toda a história da Mina de S. Domingos: 432.350 toneladas de pirite. Durante as últimas décadas do período de exploração moderna (1930-1966), enxofre e cobre foram as principais matérias exploradas. No ano de 1965, o último ano de extracção no interior do labirinto subterrâneo, apenas foram extraídas 66.823 toneladas.

Com o fim da actividade extractiva a corta de São Domingos foi progressivamente inundada por água. Os resíduos mineiros na área são muito heterogéneos e em torno da corta é possível observar actualmente vários tipos de escombreyras constituídas por materiais diversos como escórias modernas de cor negra, escórias romanas acastanhadas, fragmentos de



gossan de cor avermelhada e rochas encaixantes da mineralização, como vulcanitos e xistos. No total da área mineira de São Domingos estes resíduos mineiros ocupam uma superfície de 1696384 m² (Matos & Oliveira, 2007). O tratamento metalúrgico do minério com baixos teores de metais foi feito localmente e deixou pilhas de escórias modernas que ocupam grandes áreas. Os 4,7 Mt de escórias modernas de S. Domingos apreendem cerca de 10³t de arsénio, 15x10³t de cobre, 15x10³t de chumbo, 40x10³t de zinco (Álvarez-Valero *et al.*, 2008), o que torna esses materiais os mais perigosos na zona mineira de S. Domingos.

Do ponto de vista mineralógico e geoquímico, os resíduos mineiros de São Domingos, foram caracterizados em pormenor por Álvarez-Valero *et al.* (2008). Os resíduos são muito heterogéneos, encontrando-se escórias romanas e modernas, cinzas de fundição, resíduos ricos em pirite e outros resíduos provenientes da extracção de minério, como resíduos de gossan (chapéu de ferro) e de rochas mãe (fig. 2.3, 2.4 e 2.5). Álvarez-Valero *et al.* (2008) discutiram o potencial de risco dos resíduos mineiros de São Domingos com base no teor total em metais. Contudo, esta informação não é suficiente para avaliar o impacto ambiental, pois a especiação dos metais que estão ligados aos resíduos (iões facilmente permutáveis, carbonatos, óxidos, sulfuretos, compostos organometálicos, iões reticulados em cristais de sais minerais) influencia a sua mobilidade e biodisponibilidade (Weisz *et al.*, 2000, Pérez-López *et al.*, 2008), e consequentemente o seu impacto ambiental.

Segundo Pérez-López *et al.* (2008) a fracção mais poluente para o ambiente neste tipo de resíduos é a fracção oxidável a qual corresponde a metais ligados a sulfuretos que são facilmente libertados sob condições oxidantes em processos de produção de drenagem ácida. Parte desta fracção é retida pela precipitação de minerais secundários solúveis em períodos quentes, movendo-se para a fracção biodisponível que é dissolvida em períodos chuvosos. Os resíduos da mina de São Domingos podem lixiviar até 172.514 t de ferro, 10.564 t de enxofre, 6.644 t de chumbo, 2.610 t de zinco, 1.126 t de manganês, 1.032 t de cobre, 183 t de crómio, 109 t de arsénio, 34 t de antimónio e 0,9 t de cádmio. O processo de precipitação e redissolução de sais eflorescentes formados directamente pela oxidação da fracção oxidável é repetido sazonalmente, o que provoca uma anual auto-alimentação e libertação da fracção biodisponível (Pérez-López *et al.*, 2008).

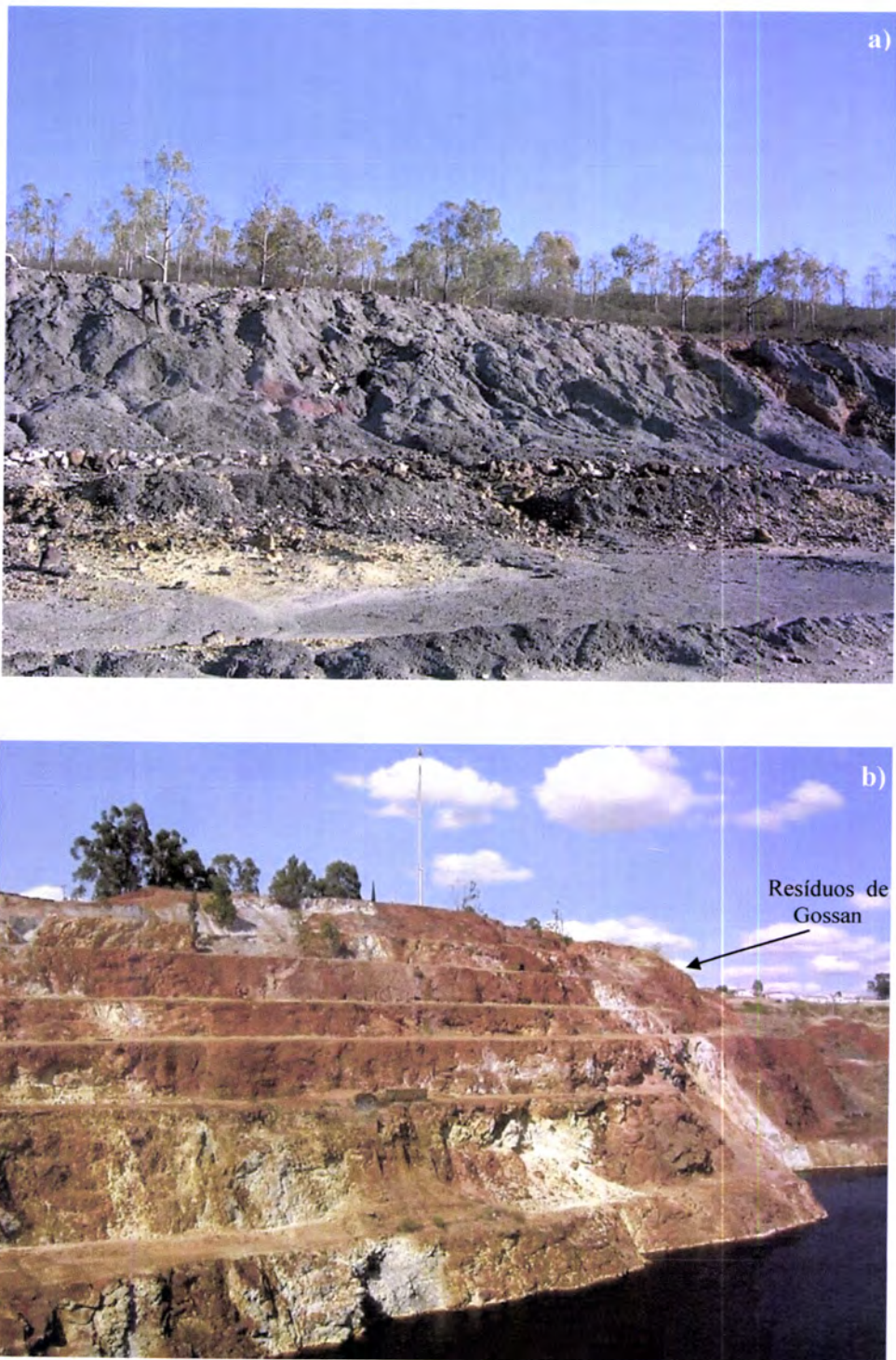


Figura 2.3. Ocorrências de (a) cinzas de fundição e de (b) resíduos de gossan (chapéu de ferro).

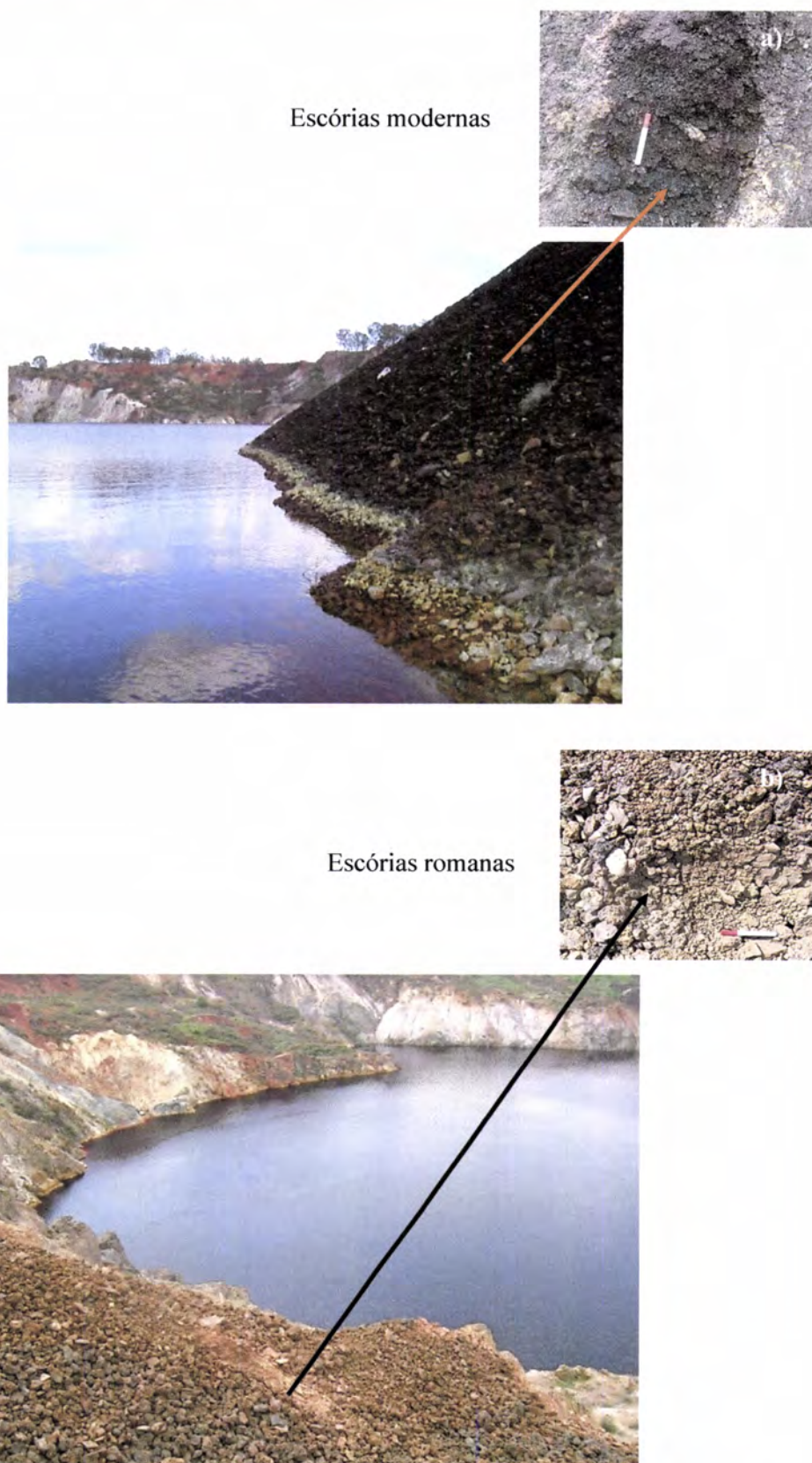


Figura 2.4. Ocorrência de (a) escórias modernas (de cor negra) e de (b) escórias romanas.

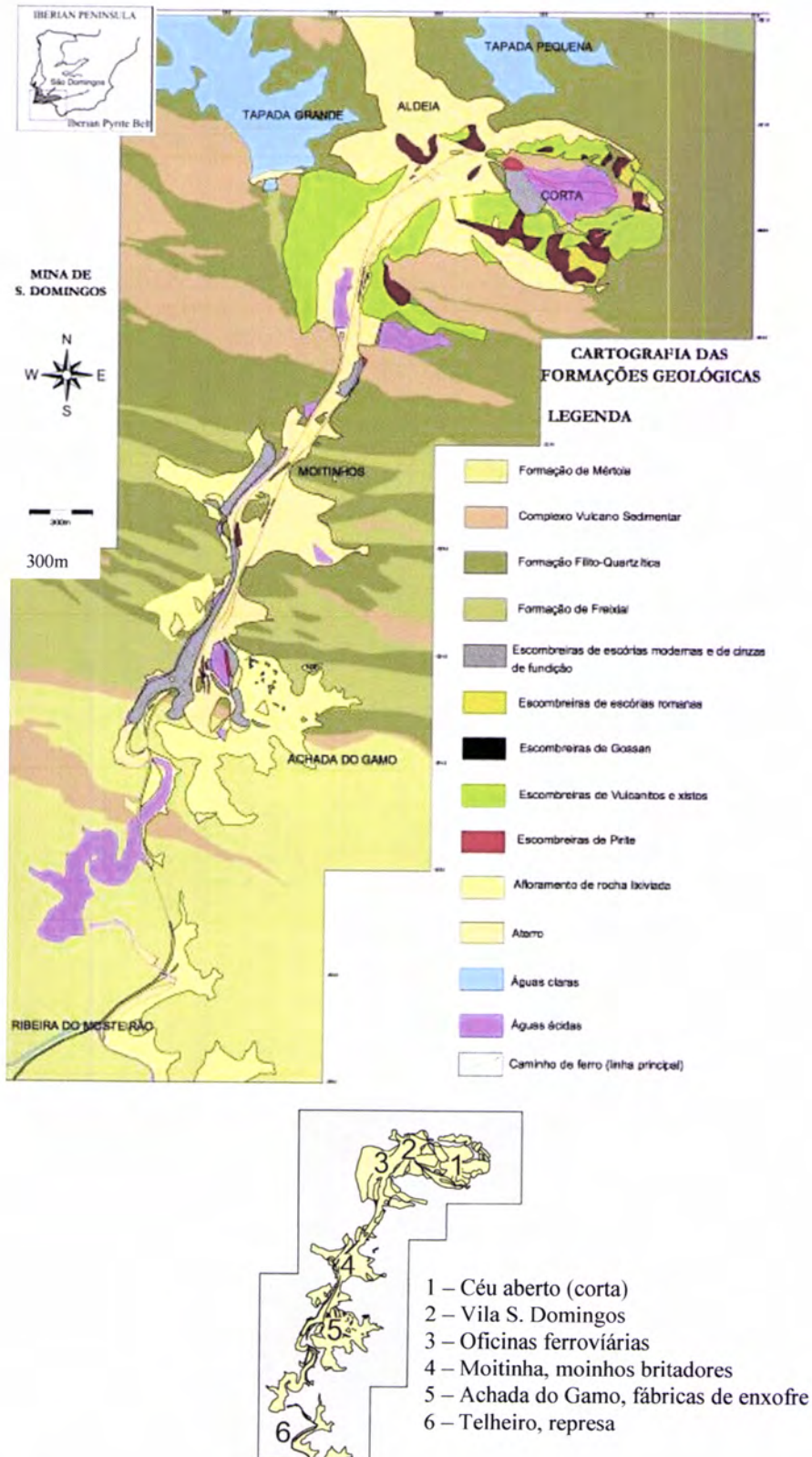


Figura 2.5. Cartografia das formações geológicas na mina de S. Domingos (adaptado de Abreu, 2006 e Pérez-López *et al.*, 2008).

2.3.2. MINA DA MOSTARDEIRA

A mina da Mostardeira encontra-se na faixa Sousel-Barrancos da Zona de Ossa Morena e os filões de quartzo com sulfuretos cortam formações com idades que vão desde o Ordovícico ao Devónico (Oliveira, 1997).

Nesta mina foi explorada a mineralização cuprífera associada a um sistema filoniano subvertical de direcção N80°E a E-W, instalado numa falha tardia-varisca situada na terminação NW do Sinclinal de Terena. Esta estrutura mineralizada intersecta, além da Formação de Terena (Devónico Inf.), xistos e liditos da Formação de Xistos com Nódulos (Silúrico) e xistos, psamitos e quartzitos da Formação de Colorada (Ordovícico Sup. – base do Silúrico Inf.) (Brandão & Matos, s.d.).

A mina da Herdade da Mostardeira era uma das mais pequenas explorações de cobre associadas a estruturas filonianas conhecidas com teores médios de cobre na ordem de 2 a 2,5%. A produção da mina nunca terá atingido valores muito elevados. A título de exemplo, no ano de 1871, um dos anos de plena laboração, as produções atingiram as 330 toneladas de minério bruto com 2,2% de Cu (Brandão & Matos, s.d.).

Após o abandono da exploração mineira, foram detectadas ocorrências de cobre, ferro e manganês em trabalhos de reconhecimento geral, mais tarde completados por levantamentos geológicos e geoquímicos pelo Instituto Geológico e Mineiro, mas sem acusarem teores que justificassem o prosseguimento de estudos mais detalhados.

A mineralização ocorre distribuída por três grandes filões paralelos de quartzo (fig. 2.6) com siderite associada sendo constituída por pirite, calcopirite e arsenopirite, cobre nativo, tenantite/tetraedrite e raramente blenda. Na parte superficial da estrutura observam-se minérios secundários de cobre como malaquite, cuprite e calcantite acompanhados de hematite (Brandão & Matos, s.d.).

Como consequência da exploração mineira e das instalações de tratamento de minério, uma parte da região foi utilizada como escombreira, isto é, zonas onde os desperdícios eram depositados (fig. 2.7). Estas zonas encontram-se actualmente abandonadas e a vegetação não cresce, nem mesmo a mais rasteira. Actualmente, as escombreiras ocupam uma área que ronda os 45000 m². Ainda se encontram os vestígios da exploração quer através dos edifícios, quer pelas próprias chaminés e galerias da exploração, que terá sido efectuada em profundidade através de galerias no flanco de encosta. Na envolvente da escombreira,

encontram-se a Sul e Nordeste zonas de olival e a Este uma plantação cerealífera (Rosado, 2005).



Figura 2.6. Afloramento do filão de quartzo mineralizado que terá sido explorado. Ao fundo vê-se parte das antigas instalações mineiras.

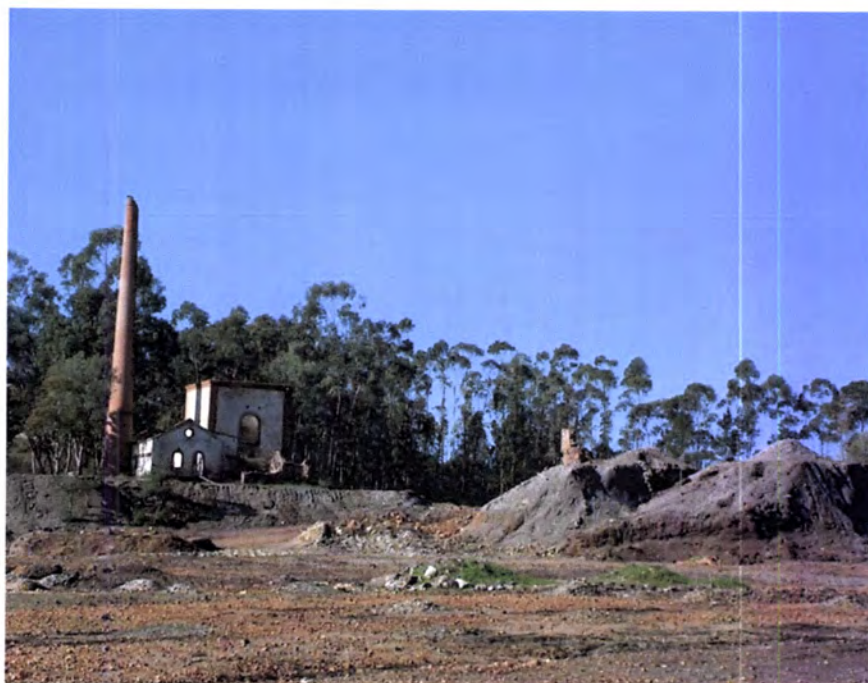
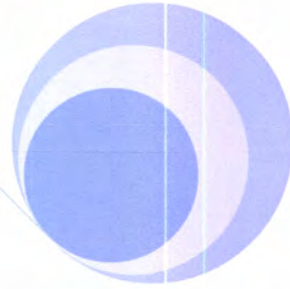


Figura 2.7. Vista panorâmica da zona de escombreira da mina da Herdade da Mostardeira. No lado esquerdo pode observar-se as instalações mineiras, onde ficaria um poço de extracção.



3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



Conteúdo do capítulo 3

3.1 – METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

3.1.1 - Mina de São Domingos

3.1.2 - Mina da Mostardeira

3.2 – METODOLOGIA DE PROCESSAMENTO

3.2.1 – Preparação de superfícies polidas das escórias

3.2.2 – Digestão total de escórias, sedimentos, lamas, solos e resíduos de escombreira

3.2.3 – Extracção sequencial de escórias, sedimentos e solos segundo o procedimento BCR modificado

3.2.4 – Extracções simples efectuadas nos solos

3.2.5 – Digestão ácida das amostras de plantas

3.2.6 – Digestão parcial de resíduos de escombreira e solos

3.2.7 – Ensaio de lixiviação dos resíduos de escombreira

3.3 – METODOLOGIA DE ANÁLISE

3.3.1 – Determinação do ponto de carga zero de sedimentos, solos e resíduos de escombreira

3.3.2 – Determinação do pH em água dos sedimentos e solos

3.3.3 – Determinação de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês por espectrometria de absorção atómica com chama

3.3.4 – Determinação de arsénio por espectrometria de absorção atómica por geração de hidretos de solos e escórias

3.3.5 – Análise mineralógica por difracção de raios-X (DRX) de sedimentos e escórias

3.3.6 – Análise por microsonda das escórias

3.1. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

No presente trabalho foi adoptada uma estratégia de amostragem recorrendo a um equipamento GPS (GLOBAL POSITIONING SYSTEM), de forma a obter uma localização correcta e a disposição espacial dos locais de amostragem. A dimensão das amostras recolhidas foi escolhida de forma a garantir a representatividade das mesmas, a assegurar os objectivos da caracterização e permitir não só a realização das análises pretendidas mas também a confirmação futura das análises.

Na mina de São Domingos foram recolhidas amostras de água, sedimentos e algumas lamas da linha de água, e escórias. Foram ainda recolhidas amostras de diferentes plantas autóctones (*Juncus effusus* L. e *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera) bem como amostras de solo na zona da rizosfera das referidas plantas, em diferentes localizações ao longo da linha de água.

Na mina da Mostardeira procedeu-se à recolha de duas amostras de resíduos de escombreira da mina e de 53 amostras de solo na escombreira da mina e na região envolvente.

3.1.1. MINA DE SÃO DOMINGOS

Tal como anteriormente referido na mina de S. Domingos foram recolhidas amostras de escórias, águas, sedimentos, lamas, solos e plantas. A zona amostrada é muito extensa, sendo de seguida efectuada uma breve descrição de cada uma das zonas amostradas.

A zona da Corta da mina diz respeito a uma enorme cratera, inundada de águas ácidas, resultante da exploração a céu aberto, de onde foram retirados milhões de toneladas de minério. A zona da Moitinha corresponde à estação de britagem, onde se situavam as trituradoras. A zona da Achada do Gamo corresponde às instalações metalúrgicas da fábrica de enxofre e ácido sulfúrico, onde se encontram as ruínas das infra-estruturas dos altos-fornos do tratamento metalúrgico. A zona do Telheiro corresponde à confluência de linhas de águas. A principal fonte de contaminação é as escórias, as quais foram recolhidas na Corta da mina e na Achada do Gamo, situando-se a área de maior impacto entre a Corta e o Telheiro.

A Achada do Gamo, onde foram recolhidas as amostras 1, 2 e 3 (fig. 3.1) é um local onde decorreram as principais actividades metalúrgicas. Na zona abundam fontes de

contaminação e os produtos da sua alteração (ex. escombreiras, escórias e águas ácidas). A zona do Telheiro obviamente que também sofre contaminação devido à dispersão dos poluentes ao longo do curso de água. As amostras 13, 14, 15, 16 e 17 (fig. 3.1) foram recolhidas num braço da albufeira da barragem do Chança, um local à partida menos contaminado devido à junção entre a ribeira da mina e a albufeira da barragem do Chança.

3.1.1.1. ESCÓRIAS

As principais áreas de escórias foram amostradas junto à Corta e na área adjacente à Fábrica de enxofre da Achada do Gamo (fig. 3.2). Estas pilhas foram amostradas cuidadosamente para alcançar uma boa representação espacial. As amostras foram secas ao ar.

Duas amostras representativas das escórias (Slag11 e Slag7) foram seleccionadas para um estudo mais aprofundado. Foram separadas granulometricamente e as fracções $>2\text{mm}$ e $<45\mu\text{m}$ foram tomadas como representativas da escória inalterada e material alterado, respectivamente.

3.1.1.2. ÁGUAS

Foram recolhidas um total de 14 amostras de água em diversos pontos ao longo do curso de água, registando-se, em cada ponto, no equipamento GPS, a posição correspondente a cada uma das amostras recolhidas, indicadas no mapa (fig. 3.1). Em cada ponto procedeu-se à medição da temperatura da água e à recolha de amostras em duplicado.

No laboratório, procedeu-se à medição do pH num potenciómetro Metrohm 632-pH meter e da condutividade num condutímetro Crison micro CM 2202. Para cada ponto, uma das amostras foi acidificada com HNO_3 (1.5 cm^3 de ácido para 1 dm^3 de amostra de água) e guardada no frigorífico para posterior análise elementar, a outra amostra foi congelada para análises posteriores e confirmação de resultados.

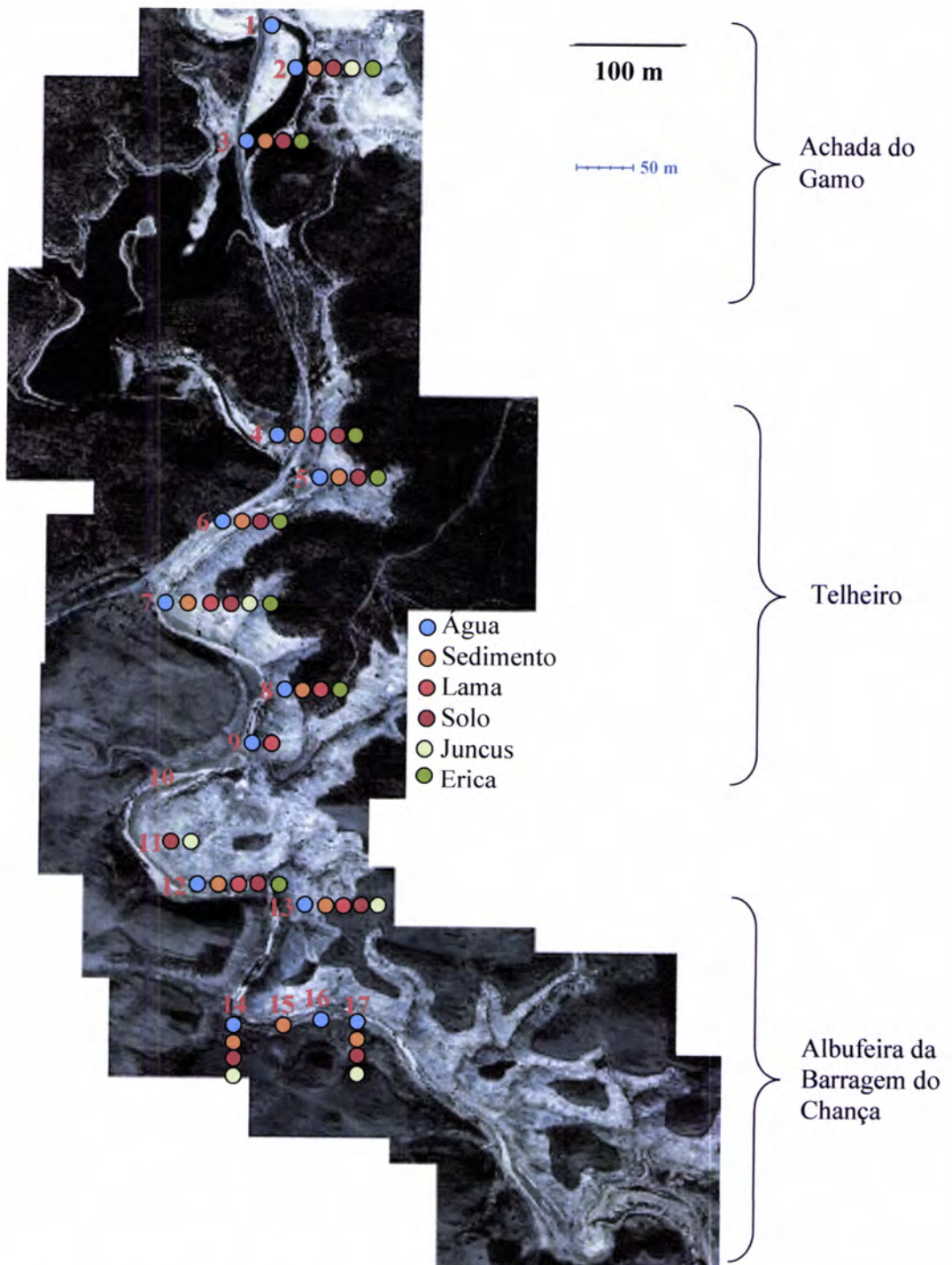


Figura 3.1. Mapa da mina de São Domingos, com os pontos de amostragem de águas, sedimentos, lamas, solos e plantas respectivamente assinalados.

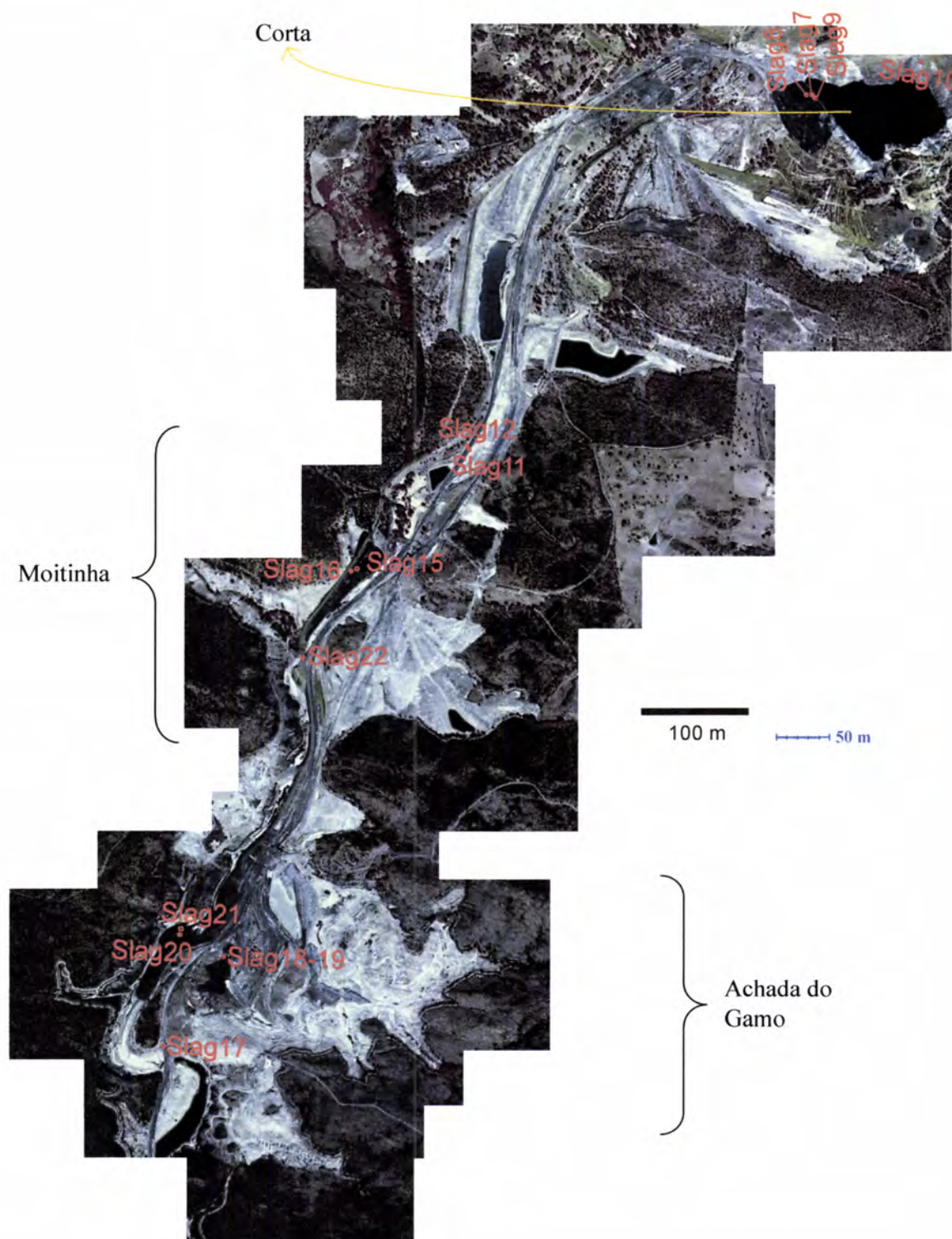


Figura 3.2. Mapa da mina de São Domingos, com os pontos de amostragem das escórias.

3.1.1.3. SEDIMENTOS

Os sedimentos foram recolhidos ao longo da linha de água que corta a escombreira da mina de S. Domingos com uma pá e crivados *in situ* por um peneiro de 5 mm (fig. 3.1).

No laboratório, as amostras foram secas a cerca de 60 °C numa estufa (marca Memmert) por um período mínimo de 72 h, até apresentarem um aspecto seco e solto, e peso constante. Posteriormente foram desagregadas com um pilão e peneiradas numa torre de crivagem marca Retsch, usando-se para tal peneiros com as seguintes malhas: 4,0; 2,0; 1,410; 1,0; 0,5 e 0,125 mm. Registou-se a massa inicial e a massa retida em cada um dos peneiros, ou seja, registou-se a massa de cada fracção granulométrica para a determinação da distribuição de diâmetro das partículas, e colocou-se em sacos respectivamente identificados.

3.1.1.4. LAMAS

Ao longo da linha de água que corta a escombreira da mina de S. Domingos procedeu-se também à recolha da camada superficial de amostras de lamas com uma pá (fig. 3.1). Estas lamas são formadas por partículas extremamente finas e apresentam diversas tonalidades, desde amarelo mais ou menos intenso até vermelho (fig. 3.3).

No laboratório, as amostras foram secas a cerca de 60 °C numa estufa (marca Memmert) por um período mínimo de 72 h, até apresentarem um aspecto seco e solto, e peso constante.



Figura 3.3. Lamas que se formam ao longo da linha de água da mina de S. Domingos.

3.1.1.5. PLANTAS

A recolha de amostras de plantas foi efectuada na mina de S. Domingos pela sua predominância na zona de influência da mina, particularmente em locais de poluição explícita. As plantas mais bem representadas geograficamente na área de trabalho, e que foram objecto de amostragem e estudo, foram *Juncus effusus* L. e *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera, sendo esta última planta inclusive uma planta nativa da região em estudo (fig. 3.4).



Figura 3.4. Plantas autóctones da mina de S. Domingos que foram analisadas neste trabalho.

a) *Juncus effusus* L.

b) *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera

Procedeu-se à recolha de amostras representativas de cada planta, em diversos locais (fig. 3.1). No laboratório, a planta *Juncus effusus* foi separada em raiz, nós (pequenos bolbos localizados entre a raiz e a parte aérea) e parte aérea, enquanto a *Erica andevalensis* só foi separada em raiz e parte aérea. As amostras referentes à parte aérea das plantas, foram cortadas em fracções mais pequenas e as amostras de raiz foram cuidadosamente lavadas com água destilada, de modo a remover os resíduos exógenos (solo, areia, etc) que estas pudessem

conter. De seguida, todas as amostras foram secas numa estufa a cerca de 60 °C, por um período mínimo de 48 h até apresentarem peso constante. As amostras foram depois moídas num moinho e posteriormente colocadas em sacos hermeticamente fechados e identificados.

3.1.1.6. SOLOS

Na mina de S. Domingos nos pontos de recolha das plantas procedeu-se também à colheita do respectivo solo junto à raiz da planta colhida (fig. 3.1). O processo de recolha das amostras de solo da rizosfera consistiu na remoção do solo que se encontrava em contacto com as raízes das plantas, usando para tal uma pá.

As amostras de solo foram secas numa estufa (marca Memmert) a 50 °C por um período mínimo de 72 h, até apresentarem um aspecto seco e solto, e peso constante. Após secagem foram desagregadas num almofariz usando um pilão, e depois peneiradas usando peneiros com as granulometrias 4,75 e 0,5 mm, sendo que as amostras de solos analisadas possuem uma granulometria inferior a 0,5 mm.

3.1.2. MINA DA MOSTARDEIRA

3.1.2.1. RESÍDUOS DE ESCOMBREIRA

Na mina da Mostardeira foram recolhidas duas amostras de resíduos de escombreira (fig. 3.5), tendo-se optado por retirar uma amostra da zona limítrofe e outra da parte interna da pilha de resíduos.

3.1.2.2. SOLOS

Na mina da Mostardeira procedeu-se à recolha de amostras de solo/sedimento na zona de escorrência e na zona de olival adjacente. Foram recolhidas 53 amostras de solo, das quais 18 correspondem à zona de escorrência e 35 a uma zona cultivada de olival adjacente e

separada da primeira por uma pequena linha de água (fig. 3.6). O procedimento de amostragem consistiu na remoção da camada superficial, com cerca de 5 cm de espessura, e na recolha de um calote com 15 cm de profundidade. No olival adjacente e zona de escorrência realizou-se uma grelha de 150 x 160 m com intervalos entre cada amostra de aproximadamente 10 m e com recurso a um equipamento GPS registaram-se as coordenadas de cada local de amostragem.

As amostras de solo foram secas numa estufa (marca Memmert, modelo) a 50 °C por um período mínimo de 72 h, até apresentarem um aspecto seco e solto, e peso constante. Após secagem foram trituradas num almofariz usando um pilão, e depois peneiradas usando peneiros com as granulometrias 4,75 e 0,5 mm, sendo que as amostras de solos analisadas possuem uma granulometria inferior a 0,5 mm.



Figura 3.5. Mapa da mina da Mostardeira com os pontos de amostragem de resíduos de escombreira assinalados.

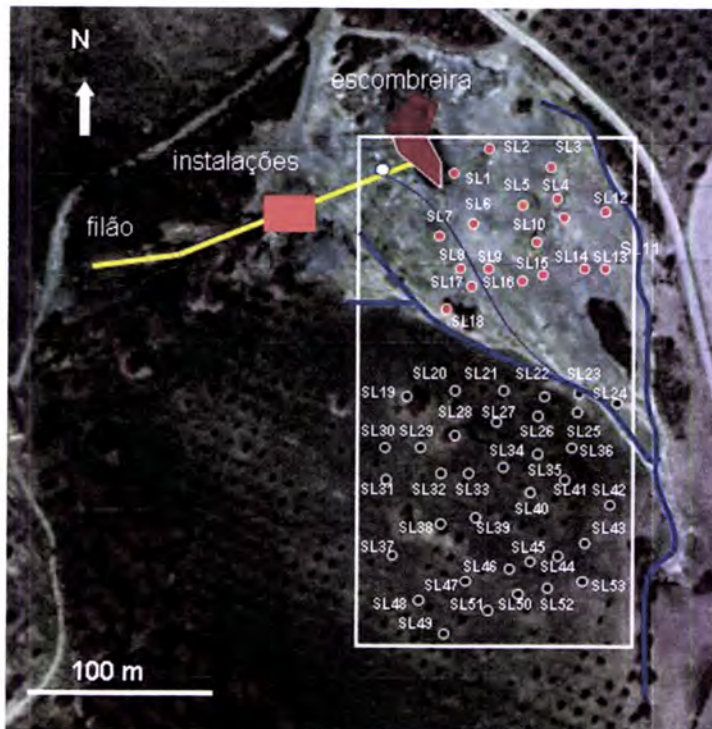


Figura 3.6. Representação dos pontos de recolha das amostras de solo, na mina da Mostardeira. De referir, que as amostras assinaladas a vermelho dizem respeito à zona de escombreira e as assinaladas a preto à zona de olival.

3.2. METODOLOGIA DE PROCESSAMENTO

Antes da pesagem das amostras de escórias, sedimentos, lamas, plantas, solos e resíduos de escombreira para o seu uso em qualquer processo, estas foram colocados numa estufa (marca Memmert) à temperatura de ± 50 °C durante cerca de 24 h e decorrido este tempo foram colocadas no excicador até atingirem a temperatura ambiente.

3.2.1. PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES POLIDAS DAS ESCÓRIAS

As amostras de escória foram fragmentadas, colocadas em provetes e em seguida impregnadas com resina epóxida numa bomba de vácuo (Epovac da Struers), durante cerca de 12 h. Após o processo de endurecimento da resina os provetes foram desmontados, definiu-se

a secção pretendida e em seguida as amostras foram cortadas, numa serra de precisão (Discoplan T-S da Struers), de modo a obter-se uma superfície plana. Com a obtenção destas secções procedeu-se à fase de desgaste da superfície de corte através de pós abrasivos à base de diamantes sintéticos (SiC).

Por fim procedeu-se à realização do polimento final com pastas diamantadas (uma mistura de diamante com uma cera suave, que é facilmente trabalhada sobre o pano) de diferentes granulometrias (respectivamente 15, 6, 3 e 1 μm) numa máquina de desgaste e polimento (Planopol-V da Struers) em processo automático com um disco rotativo no qual se coloca o pano apropriado, com controlo das condições de polimento (rotações e lubrificação) prevenindo polimentos com orientação preferencial, assim como a optimização da lubrificação que em défice provoca aquecimento e alteração das características ópticas dos minerais, e, em excesso, promove a hidroplanagem das amostras e um consequente polimento deficiente.

De referir que o lubrificante usado foi a parafina líquida e para limpeza da superfície polida usou-se éter de petróleo. No final de cada etapa, observou-se ao microscópio óptico de luz reflectida.

Com o desgaste e o polimento obteve-se uma superfície completamente plana e polida, o que permitiu a sua posterior observação em microscopia óptica de reflexão e a análise de micro-volumes por microsonda electrónica.

3.2.2. DIGESTÃO TOTAL DE ESCÓRIAS, SEDIMENTOS, LAMAS, SOLOS E RESÍDUOS DE ESCOMBREIRA

A digestão total das amostras de, escórias, sedimentos, lamas, solos e resíduos de escombreira das duas minas referenciadas foi efectuada em vaso fechado num microondas speedwave MWS-2 (fig. 3.7) com sistema colector de gás que evita a presença de vapores ácidos no forno do microondas (Berghof, 2005a).

Um procedimento óptico patenteado permite medir a temperatura no interior do vaso de digestão, ou seja, na própria amostra. Os vasos de digestão usados foram DAK 70 (fig. 3.8), cujas características vêm referenciadas na tabela 3.1. e neste tipo de vasos usa-se um disco de ruptura como protecção no caso de sobrepressão (Berghof, 2005a).

Para a realização da digestão pesaram-se 250 mg de amostra seca, de granulometria

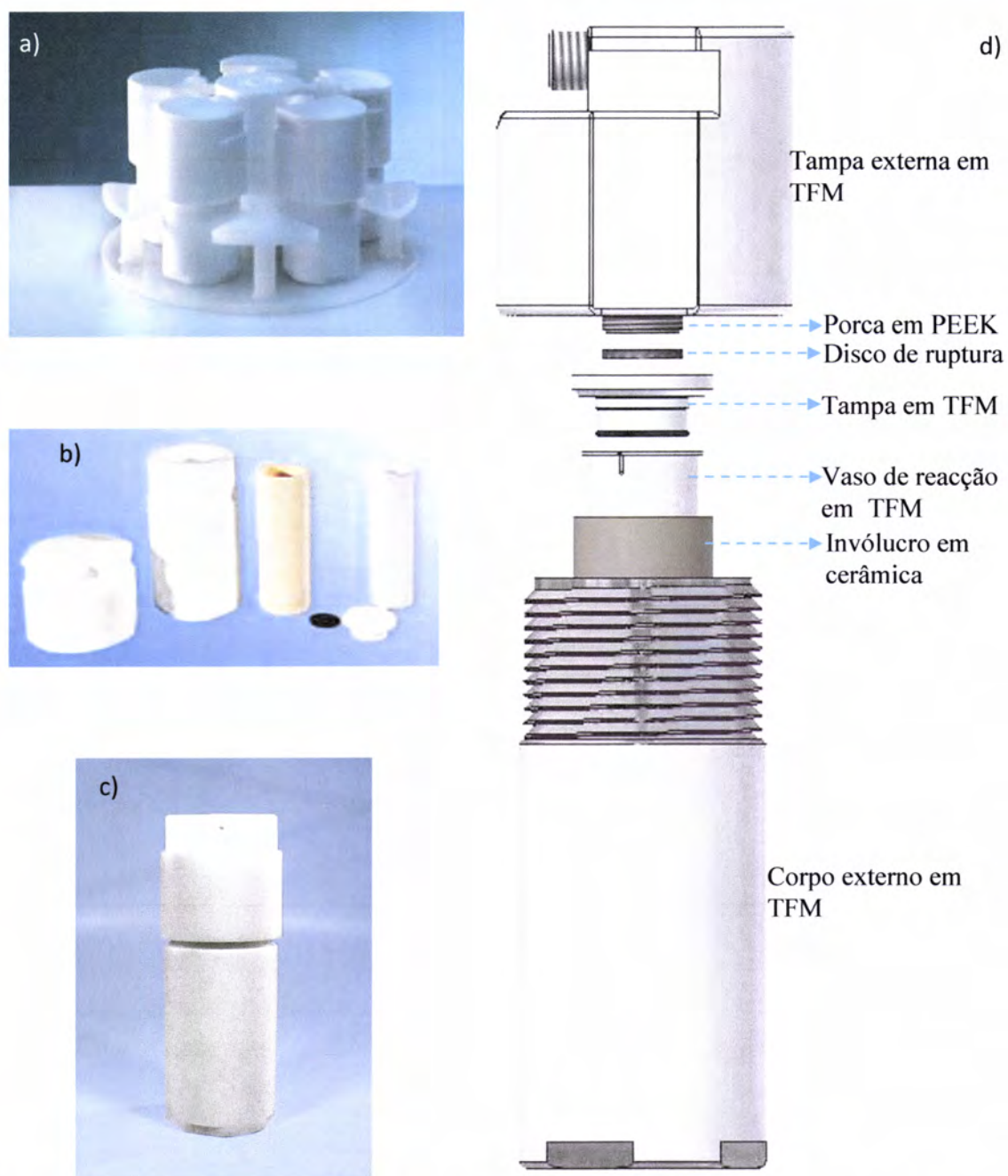
<0,125mm, para um recipiente de digestão. Adicionou-se 7 cm³ de HNO₃, 3 cm³ de HCl e 0.5 cm³ de HF. A mistura foi agitada cuidadosamente e permaneceu em reacção durante alguns minutos. Os recipientes de digestão foram colocados no sistema digestor, procedendo-se então à digestão por microondas de acordo com o programa especificado na tabela 3.2 (Berghof, 2005b).



Figura 3.7. Equipamento microondas de digestão speedwave MWS-2 usado na digestão das amostras estudadas.

Tabela 3.1. Características dos vasos de digestão usados (adaptado de Berghof, 2005a).

Tipo de vaso	Volume	T contínuo	T máx.	Material	Pressão de trabalho	Arranjo múltiplo
DAK-70	70 ml	220°C	260°C	TFM com recipientes TFM e tubos de porcelana	100 bar / 1450 psi	5 vasos



TFM- Forma de téflon termicamente resistente e com grande resistência mecânica que permite trabalhar com recipientes fechados a pressões elevadas

PEEK- Termoplástico semicristalino com excelentes propriedades de resistência mecânica e que são mantidas a altas temperaturas.

Figura 3.8. Sistema de Digestão: prato giratório (a) com vasos de digestão DAK 70 (b, c, d), usados no presente trabalho, conectados a um vaso central para a recolha de vapores (adaptado de Berghof, 2005a).

Tabela 3.2. Programa de digestão aplicado à digestão total de lamas, escórias, resíduos de escombreira, sedimentos e solos (adaptado de Berghof, 2005b).

	Passo 1	Passo 2	Passo 3
Tempo (min.)	15	20	5
Temperatura (°C)	140	180	100
Potência * (%)	50	60	40

* A percentagem da potência foi determinada com base na potência extractora total de 1000 W.

Após completar o programa, deixaram-se arrefecer os recipientes dentro do microondas durante 15 minutos, e para se evitarem perdas por evaporação só depois destes atingirem a temperatura ambiente é que se procedeu à sua abertura. Adicionou-se 20 cm³ de uma solução saturada de H₃BO₃ e 2 cm³ de HF, deixando reagir durante a noite. Por fim, filtrou-se (usando filtros quantitativos) para um balão de 50 mL de polipropileno, perfez-se o volume com água milli-Q e homogeneizou-se a solução. As amostras tratadas foram guardadas em frascos de polietileno respectivamente identificados e armazenadas no frigorífico a uma temperatura de 4-8 °C.

3.2.3. EXTRACÇÃO SEQUENCIAL DE ESCÓRIAS, SEDIMENTOS E SOLOS SEGUNDO O PROCEDIMENTO BCR MODIFICADO

A extracção sequencial foi realizada usando o procedimento modificado de três passos recomendado pela BCR (Rodríguez *et al.*, 2009; Baig *et al.*, 2009; Xia *et al.*, 2009; Doelsch *et al.*, 2008; Cappuyns *et al.*, 2007 Rauret *et al.*, 1999), utilizando 1 g amostra e recipientes PTFE. O resíduo obtido no terceiro passo foi sujeito a digestão total, de forma que, a extracção total foi definida como a soma de todas as fracções da extracção sequencial realizada, para cada metal extraído.



3.2.3.1. EXTRACÇÃO DA FRACÇÃO LIXIVIÁVEL

A 1 g de cada amostra da fracção fina (fracção de escórias e sedimentos inferior a 0,125mm e fracção de solo inferior a 0,5 mm), adicionaram-se 40 cm³ de uma solução de CH₃COOH 0,11 mol.dm⁻³, permanecendo em agitação num agitador mecânico (marca Heidolph, modelo unimax 2010) à temperatura ambiente durante cerca de 16 h (toda a noite). De referir que, a velocidade da agitação mecânica foi adaptada de forma a assegurar uma suspensão contínua da mistura. Separou-se o extracto do resíduo sólido por centrifugação (centrífuga marca Hermle, modelo Z300) a 4000 rpm durante 20 minutos e filtrou-se o sobrenadante para um balão de 100 cm³. Lavou-se o resíduo sólido com cerca de 20 cm³ de água Milli-Q, agitou-se durante cerca de 15 minutos e centrifugou-se novamente durante 10 minutos, tendo-se juntado o sobrenadante, por filtração, à solução anterior. Este último passo foi novamente repetido, e posteriormente perpez-se o volume a 100 cm³ com água Milli-Q. A solução resultante foi transferida para um frasco de polietileno e guardadas a 4-8 °C no frigorífico. O resíduo sólido obtido foi seco numa estufa a 50 °C, durante 24 h. Os ensaios foram efectuados em duplicado.

3.2.3.2. EXTRACÇÃO DA FRACÇÃO REDUTÍVEL

Ao resíduo seco obtido anteriormente adicionaram-se 40 cm³ de uma solução fresca de NH₄OH·HCl 0,5 mol.dm⁻³ acidificada com 25 cm³ de HNO₃ 2 mol.dm⁻³, deixando-se em agitação durante aproximadamente 16 h à temperatura ambiente. Separou-se o extracto do resíduo sólido por centrifugação a 4000 rpm durante 20 minutos, filtrou-se o sobrenadante e lavou-se o resíduo sólido duas vezes com água Milli-Q, perpez-se o volume a 100 cm³ e transferiu-se a solução para um frasco de polietileno e guardou-se no frigorífico a 4-8 °C. Antes de prosseguir para a etapa seguinte, o resíduo foi seco a 50 °C, durante 24 h.

3.2.3.3. EXTRACÇÃO DA FRACÇÃO OXIDÁVEL

Ao resíduo sólido obtido no passo anterior adicionaram-se 10 cm³ de solução de H₂O₂ 30% (8,8 mol.dm⁻³), em pequenos volumes para evitar perdas devido a possíveis reacções

violentas. Taparam-se os recipientes e procedeu-se à sua digestão durante aproximadamente 1 h, à temperatura ambiente com agitação manual ocasional. Após esse tempo continuou-se a digestão, colocaram-se os recipientes num banho de água a 85 ± 2 °C durante 1 h e reduziu-se o volume para menos de 3 cm³. Adicionaram-se mais 10 cm³ de solução de H₂O₂ 30% e repetiu-se o procedimento de digestão, colocando novamente os recipientes num banho de água a 85 ± 2 °C reduzindo o volume a aproximadamente 1 cm³, prevenindo a secura completa. Ao resíduo húmido frio adicionaram-se 50 cm³ de solução de NH₄COOH 1,0 mol.dm⁻³ ajustada a pH 2 com HNO₃ conc. e colocaram-se os recipientes em agitação mecânica durante aproximadamente 16 h. Separou-se o sobrenadante do resíduo sólido por centrifugação a 4000 rpm durante 20 minutos. Decantou-se e filtrou-se o sobrenadante. Lavou-se o resíduo sólido duas vezes com água Milli-Q e perfez-se o volume a 100 cm³ com água Milli-Q. Transferiu-se a solução para um frasco de polietileno e guardou-se no frigorífico a 4-8 °C. O sólido obtido foi seco numa estufa a 50 °C durante cerca de 24h. Antes da realização do quarto passo, o resíduo foi seco e pesou-se a massa perdida após as 3 extracções.

3.2.3.4. EXTRACÇÃO DA FRACÇÃO RESIDUAL

Para a extracção total do resíduo obtido pesaram-se 250 mg do resíduo sólido seco obtido anteriormente num vaso de reacção do microondas e procedeu-se de acordo com o procedimento anteriormente descrito na secção 3.2.2. para a digestão total de amostras.

3.2.4. EXTRACÇÕES SIMPLES EFECTUADAS NOS SOLOS

De modo a estudar a fracção biodisponível, foram realizadas extracções simples com NaNO₃ 0.1 mol.dm⁻³, CaCl₂ 0.1 mol.dm⁻³, CH₃COOH 0.11 mol.dm⁻³ e EDTA 0.05 mol.dm⁻³, ajustado a pH 7.0, às amostras de solos recolhidas. O uso de extracções simples com diferentes extractantes foi aplicado aos solos de forma a avaliar qual destas extracções se ajustaria melhor à extracção da fracção dos metais biodisponíveis.

3.2.4.1. EXTRACÇÃO COM NITRATO DE SÓDIO

A cada amostra de solo aplicou-se uma solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ na proporção de $2,5 \text{ mL/g}$ de amostra (Pueyo *et al.*, 2004; Feng *et al.*, 2005; Gupta *et al.*, 2007; Conesa *et al.*, 2008), assim pesaram-se 16 g de amostra seca para um recipiente de polietileno, ao qual se adicionaram 40 cm^3 de solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$. A mistura obtida foi colocada à temperatura ambiente num agitador mecânico orbital (marca Heidolph, modelo unimax 2010) durante aproximadamente 16 h . Decorrido este tempo, centrifugaram-se as amostras (centrífuga marca Hermle, modelo Z300) durante 20 minutos a 4000 rppm . O sobrenadante foi decantado, filtrado (usando filtros quantitativos) e acidificado com HNO_3 concentrado. A solução resultante da extracção foi guardada num frasco de polietileno e armazenada no frigorífico a uma temperatura de $4\text{-}8 \text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios foram efectuados em duplicado.

3.2.4.2. EXTRACÇÃO COM CLORETO DE CÁLCIO

Pesaram-se 4 g de amostra seca para um recipiente de polietileno, ao qual se adicionaram 40 cm^3 de solução de CaCl_2 $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Pueyo *et al.*, 2004; Feng *et al.*, 2005; Gupta *et al.*, 2007; Rigol *et al.*, 2009). Esta mistura foi colocada à temperatura ambiente num agitador mecânico orbital durante aproximadamente 16 h . Após decorrido este tempo, a suspensão foi centrifugada a 4000 rpm durante 20 min . O sobrenadante foi decantado, filtrado (usando filtros quantitativos) e acidificado com HNO_3 conc.. A solução resultante da extracção foi guardada num frasco de polietileno e armazenada no frigorífico a uma temperatura de $4\text{-}8 \text{ }^\circ\text{C}$. Os ensaios foram efectuados em duplicado.

3.2.4.3. EXTRACÇÃO COM ÁCIDO ACÉTICO

Pesou-se 1 g de amostra seca para um recipiente de polietileno, ao qual se adicionaram 40 cm^3 de solução de ácido acético $0,11 \text{ mol.dm}^{-3}$ (Cappuyns & Swennen, 2008; Baig *et al.*, 2009). Esta mistura, foi colocada durante aproximadamente 16 h num agitador mecânico orbital, à temperatura ambiente. Após decorrido este tempo, o recipiente com a amostra foi colocado numa centrífuga e sujeito a centrifugação a 4000 rpm durante 20 minutos O

sobrenadante foi decantado e filtrado para balões de 100 cm³, usando para tal filtros quantitativos. O resíduo foi lavado com água Milli-Q, submeteu-se novamente à centrifugação e juntou-se o sobrenadante, por filtração, à solução anterior. Este último passo foi novamente repetido, e posteriormente perpez-se o volume do balão com água milli-Q. A solução resultante da extracção foi guardada num frasco de polietileno e armazenada no frigorífico a uma temperatura de 4-8 °C. Os ensaios foram efectuados em duplicado.

3.2.4.4. EXTRACÇÃO COM EDTA

Num recipiente de polietileno pesaram-se 4 g de amostra seca de solo. Adicionaram-se 40 mL de solução de EDTA 0,05 mol.dm⁻³ ajustado a pH 7 com NH₃ a 25%, esta mistura foi submetida a agitação à temperatura ambiente durante cerca de 16 h (Feng *et al.*, 2005; Gupta *et al.*, 2007; Rigol *et al.*, 2009). Depois de separado o extracto do resíduo sólido por centrifugação a 4000 rpm durante 20 minutos, o sobrenadante foi filtrado com filtros quantitativos (Whatman). O extracto de EDTA não foi acidificado antes da análise para prevenir a precipitação de sais de EDTA a baixo pH. Os ensaios foram efectuados em duplicado. A solução resultante da extracção foi guardada num frasco de polietileno respectivamente identificado e armazenada no frigorífico a uma temperatura de 4-8 °C

3.2.5. DIGESTÃO ÁCIDA DAS AMOSTRAS DE PLANTAS

A digestão das diferentes amostras de plantas foi realizada por microondas, usando-se para tal o microondas speedwave MWS-2. Pesaram-se 300 mg de matéria seca (sendo que as diferentes partes da planta foram analisadas separadamente) para um recipiente de digestão (DAK 70) e adicionaram-se cuidadosamente 3 cm³ de HNO₃ conc. e 4,5 cm³ de H₂O₂. A mistura foi agitada cuidadosamente e permaneceu em reacção durante 20 minutos. Após decorrido este tempo os recipientes de digestão foram colocados no sistema digestor, procedendo-se então à digestão por microondas de acordo com o programa especificado na tabela 3.3 (Berghof, 2005b).

Depois de decorrida a digestão deixaram-se arrefecer os vasos de digestão até à temperatura ambiente antes da sua abertura para evitar perdas e posteriormente as amostras

foram filtradas à pressão ambiente, usando-se para tal filtros quantitativos (Whatman 42), directamente para balões volumétricos de 50 cm³. Perfez-se o volume de cada um dos balões volumétricos com água Milli-Q e homogeneizou-se a solução. A solução foi transferida para frascos de polietileno respectivamente identificados e armazenados no frigorífico à temperatura de 4-8 °C. Os ensaios foram realizados em duplicado.

Tabela 3.3. Programa de digestão aplicado à digestão das plantas estudadas (adaptado de Berghof, 2005b).

	Passo 1	Passo 2	Passo 3
Tempo (min.)	5	10	10
Temperatura (°C)	145	180	100
Potência * (%)	75	90	40

* A percentagem da potência foi determinada com base na potência extractora total de 1000 W.

De forma a avaliar a eficiência do método foram realizadas 10 digestões ácidas usando o material de referência Spinach Leaves NIST – SRM 1570a, verificando-se que os resultados obtidos para o teor em zinco foram concordantes com os referenciados dentro de um intervalo $\pm 5\%$.

3.2.6. DIGESTÃO PARCIAL DE RESÍDUOS DE ESCOMBREIRA E SOLOS

Pesaram-se cerca de 5 g de amostra num erlenmeyer, adicionou-se 100 cm³ de HCl 2 mol.dm⁻³:H₂O₂ 1% e cobriu-se com parafilme. Colocou-se na estufa a cerca de 50 °C durante 3 horas, com agitação periódica e, após decorrido este tempo, filtrou-se usando filtros quantitativos (Whatman 42). As amostras tratadas foram guardadas em frascos de polietileno e mantidas no frigorífico a uma temperatura de 4-8 °C. Os ensaios foram realizados em duplicado. No caso dos sedimentos este tipo de ensaio foi realizado para três granulometrias diferentes: <0.125 mm; entre 0.125 mm e 0.5 mm; e entre 0.5 mm e 1 mm. O uso desta

digestão possibilita a determinação de concentrações de metais vestígias presentes entre diferentes fases minerais. Esta digestão parcial liberta os elementos vestígias associados a minerais hidro amorfos de óxidos de ferro e manganês e partículas coloidais (Fey *et al.*, 1999; Fey *et al.*, 2000).

3.2.7. ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO DOS RESÍDUOS DE ESCOMBREIRA

Realizaram-se ensaios laboratoriais de lixiviação em fracções de diferente granulometria para avaliar o comportamento médio dos resíduos de escombreira e a influência da granulometria nos seus possíveis efeitos ambientais, segundo a metodologia adoptada no método 1312 EPA, “Synthetic Precipitation Leaching Procedure”, (USEPA, 1994; Fey *et al.*, 2000; Smith *et al.*, 2000; Yang *et al.*, 2007). Para tal, pesaram-se cerca de 5g de amostra seca, adicionaram-se 100 cm³ de água Milli-Q acidificada a pH \approx 4 com H₂SO₄ conc. (95-97%) / HNO₃ conc. (64-66%) (60:40 em peso) e cobriu-se com parafilme. Agitou-se durante cerca de 24 h, num agitador mecânico (marca Heidolph, modelo unimax 2010) e filtrou-se usando filtros quantitativos (Whatman 42). As amostras tratadas foram guardadas em frascos de polietileno devidamente identificados e mantidas no frigorífico à temperatura 4-8 °C. Os ensaios foram realizados em duplicado.

3.3. METODOLOGIA DE ANÁLISE

3.3.1. DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO DE SEDIMENTOS, SOLOS E RESÍDUOS DE ESCOMBREIRA

Pesaram-se cerca de 10 g de material sólido e adicionou-se 90 cm³ de solução de NaNO₃ 0,1 mol.dm⁻³ num erlenmeyer tapado com parafilme. A suspensão foi colocada num agitador mecânico (marca Heidolph, modelo unimax 2010) durante cerca de 40-45 h. Decorrido este tempo determinou-se o pH de cada uma das suspensões num potenciómetro Methohm 632-pH meter (Noh & Schwarz, 1990). Os ensaios foram realizados em duplicado.

3.3.2. DETERMINAÇÃO DO pH EM ÁGUA DOS SEDIMENTOS E SOLOS

Num recipiente adicionaram-se 25 cm³ de água Milli-Q a 10 g da fracção mais fina de amostra (<0,125mm no caso dos sedimentos e <0,5mm no caso dos solos). Tapou-se o recipiente com parafilme e deixou-se em agitação à temperatura ambiente durante cerca de 24 h, num agitador mecânico orbital (marca Heidolph, modelo unimax 2010). Após decorrido este tempo foi determinado o pH de cada suspensão, usando para tal um potenciómetro Metrohm 632-pH meter, com eléctrodo de vidro combinado (Abreu *et al.*, 2008; Conesa *et al.*, 2008; Pueyo *et al.*, 2008; Varennes, 2003). Os ensaios foram efectuados em duplicado.

3.3.3. DETERMINAÇÃO DE COBRE, ZINCO, CHUMBO, FERRO E MANGANÊS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA COM CHAMA

A análise dos teores em cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nas diferentes amostras de escórias, águas, sedimentos, lamas, solos, plantas e resíduos de escombreira por espectrometria de absorção atómica com chama (EAA) foi efectuada num Espectrómetro Perkin Elmer 3100 (fig. 3.9) com lâmpada de cátodo-ôco de cada um dos elementos analisados. A determinação da concentração dos elementos em estudo nas amostras foi feita com base no método da recta de calibração. Na tabela 3.4. apresentam-se as condições instrumentais utilizadas para a determinação de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês, por espectrometria de absorção atómica.

Com a finalidade de calibrar o aparelho, foram preparadas soluções padrão e soluções de branco para cada um dos elementos a analisar (tabela 3.5.). As soluções padrão foram obtidas por diluição a partir das soluções-mãe ($1,000 \pm 0,002$ g/cm³) de cada elemento com água Milli-Q (de modo a obter as concentrações desejadas) e preparadas diariamente (de modo a evitar a sua deteriorização e possível contaminação). As soluções padrão foram preparadas em concentrações tais que, as respectivas absorvâncias se situassem na região linear da curva de calibração. Foram também preparadas soluções de concentração característica para cada um dos elementos a dosear para que durante a calibração do aparelho, se procedesse à optimização da chama. Todas as soluções foram sempre acidificadas a pH \approx 2, com ácido nítrico concentrado. Na tabela 3.5. encontram-se registados os valores de concentração das soluções padrão utilizadas para calibrar o aparelho de absorção atómica.



Figura 3.9. Espectrómetro de absorção atômica com chama usado no presente estudo para a determinação de alguns elementos (cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês) nos diferentes materiais amostrados.

Marca: Perkin Elmer Modelo:3100

Tabela 3.4. Parâmetros usados para o espectrómetro de absorção atômica para cada um dos elementos estudados (adaptado de Perkin Elmer, 1982).

Metal	Corrente da lâmpada (mA)	Comprimento de onda (nm)	Largura de fenda (nm)	Tempo de integração (s)	Chama
Cobre	15	324,8	0,7	3	Ar-acetileno
Zinco	15	213,9	0,7	3	Ar-acetileno
Chumbo	10	217,0	0,7	3	Ar-acetileno
Ferro	30	248,3	0,2	3	Ar-acetileno
Manganês	30	279,5	0,2	3	Ar-acetileno

Nota: A lâmpada utilizada para cada um dos metais foi uma lâmpada de cátodo-oco do mesmo elemento a analisar.

A análise por EAA foi feita por aspiração directa para uma chama de ar/acetileno, onde se dá a atomização da amostra. Em primeiro lugar, fez-se a aspiração de uma solução de

branco, para calibrar o zero de absorvância do aparelho, fazendo-se, de seguida, a calibração das concentrações por leitura de cada um dos padrões preparados. Após a calibração efectuaram-se as leituras das amostras, tendo o cuidado de intercalar as leituras das amostras com a leitura da solução de branco e de um padrão de concentração conhecida para assegurar a estabilidade da linha de base e da leitura de concentração. Sempre que necessário efectuou-se nova curva de calibração. A leitura das amostras foi feita por interpolação da curva de calibração. Em alguns casos, as amostras apresentavam teores muito elevados do elemento a determinar, sendo necessário efectuar diluições das amostras, de forma a obter uma concentração dentro da gama de concentrações usada na calibração. Para todas as análises foram feitas duas réplicas para cada uma das amostras e três leituras para cada uma das réplicas.

A determinação do teor em ferro e manganês quando estão presentes outros elementos como cobalto, cobre e níquel é difícil, ocorrendo redução na sensibilidade da análise destes elementos. Estas interferências dependem fortemente das condições da chama, podendo ser controladas usando uma chama muito quente (óxido nitroso - acetileno). De modo a eliminar este tipo de interferências, nomeadamente a diminuição do sinal provocado pela presença de silício (Perkin Elmer, 1982; Greenberg *et al.*, 1992) procedeu-se à adição de uma solução de cálcio (preparada dissolvendo 630 mg de CaCO_3 em 50 cm^3 de HCl 1:5 e diluindo para 1000 cm^3), tanto nas amostras em análise, como no branco e nas soluções padrão.

Tabela 3.5. Valores das concentrações das soluções preparadas para cada um dos elementos a dosear por absorção atómica (adaptado de Perkin Elmer, 1982).

Metal	Concentração característica (ppm)	Concentração Padrão 1 (ppm)	Concentração Padrão 2 (ppm)	Concentração Padrão 3 (ppm)
Cobre	4,0	5,0	15,0	30,0
Zinco	1,0	1,0	3,0	6,0
Chumbo	9,0	1,0	3,0	6,0
Ferro	5,0	5,0	15,0	30,0
Manganês	2,5	2,0	6,0	12,0

Nota: A solução apropriada para o elemento a analisar (concentração característica) é usada para otimizar a chama.

3.3.4. DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA POR GERAÇÃO DE HIDRETOS DE ESCÓRIAS E SOLOS

Os níveis de arsénio nas amostras de escórias e solos foram determinados por espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos, no Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental. Os procedimentos analíticos utilizados na determinação de arsénio nas amostras foram validados dopando algumas amostras de água com concentrações conhecidas de arsénio. A percentagem de recuperação média das amostras dopadas foi $98,5 \pm 30,2\%$.

3.3.5. ANÁLISE MINERALÓGICA POR DIFRACÇÃO DE RAIOS-X (DRX) DE ESCÓRIAS E SEDIMENTOS

Com a finalidade de determinar a composição mineral das escórias e dos sedimentos, foram realizadas análises de difração de raios X, num difractómetro da marca Bruker AXS-D8 ADVANCE (fig. 3.10) com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1540598 \text{ nm}$), tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 30 nA.



Figura 3.10. Difractómetro de raios X, Bruker AXS - D8 Advance.

Para o estudo da mineralogia de sedimentos e de cada sub-amostra de escórias, o intervalo 2θ foi de $3-75^\circ$, com incrementos de 0.02° e 1 s por incremento. A análise de DRX e a identificação de fases foi realizada com o software EVA Bruker-AXS e o banco de dados PDF-2 ICDD.

As amostras de escórias e sedimentos foram previamente homogeneizadas num almofariz de ágata.

3.3.6. ANÁLISE POR MICROSSONDA DAS ESCÓRIAS

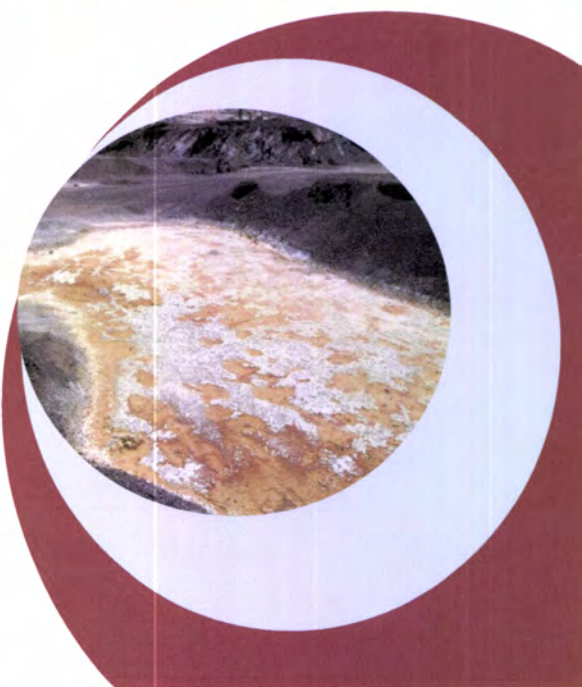
A análise elementar e o mapeamento químico, por espectroscopia de dispersão de ondas de raios-X (WDS), de oxigénio, enxofre, silício, arsénio, cobre, cálcio, alumínio, zinco, chumbo e ferro foi realizado utilizando uma microsonda electrónica JEOL JXA-8500F (fig. 3.11), com uma tensão de aceleração de 20 kV, corrente da sonda de 10 mA, e diâmetro de feixe na amostra de $0,5 \mu\text{m}$. A microsonda electrónica apresenta um elevado desempenho, combinando análise por microscopia electrónica de varrimento (SEM) de alta resolução com análise de raio-X de elevada qualidade.



Figura 3.11. Microsonda electrónica JEOL JXA-8500F.



4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS



Conteúdo do capítulo 4

4.1 – MINA DE SÃO DOMINGOS

4.1.1 – Escórias

4.1.1.1 – Observação microscópica

4.1.1.2 – Concentração extraível com ácido e concentração total de cobre, zinco, chumbo, ferro e arsénio

4.1.1.3 – Difracção de raios-X

4.1.1.4 – Mapeamento químico usando microsonda electrónica

4.1.2 – Águas

4.1.3 – Sedimentos e lamas

4.1.3.1 – Caracterização granulométrica e composição mineralógica

4.1.3.2 – Concentração total de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês

4.1.3.3 – Extração sequencial

4.1.4 – Solos e Plantas

4.1.4.1 – Concentração total de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nos solos

4.1.4.2 – Extração sequencial de solos

4.1.4.3 – Extrações simples de solos

4.1.4.4 – Concentração total de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nas plantas estudadas

4.2 – MINA DA MOSTARDEIRA

4.2.1 – Resíduos de escombreira

4.2.2 – Solos

4.1. MINA DE SÃO DOMINGOS

4.1.1. ESCÓRIAS

O estudo das escórias foi realizado com várias finalidades: identificar a composição química e mineralógica das escórias e dos produtos de meteorização sob o clima actual na região de S. Domingos; determinar a associação entre elementos poluentes e fases minerais nas escórias e produtos de neoformação; e avaliar o comportamento geoquímico dos poluentes.

4.1.1.1. OBSERVAÇÃO MICROSCÓPICA

As amostras foram analisadas por petrografia e microscopia óptica para análise da textura e estimativa das proporções de minerais maioritários. Macroscopicamente, as escórias são compostas de grãos pretos de tamanho variável e materiais como óxido de ferro.

As observações microscópicas mostraram que as escórias são essencialmente opacas, compostas por material isotrópico, provavelmente um vidro silicioso enriquecido em ferro com alguns cristais prismáticos de olivina euédrica, hematite e resíduos arredondados de minério, onde é possível identificar pirite e alguma pirrotite e calcopirite. Os grãos de escórias são rodeados de produtos de meteorização que se organizam eles próprios em óxidos de ferro concêntricos intercalados e camadas ricas em silicato (fig. 4.1), estando normalmente presente mais do que uma fase (Rosado *et al.*, 2008).

As escórias foram consideradas não reactivas visto que é esperado que o vidro silicioso fosse altamente estável. No entanto, estudos recentes indicaram que esses materiais são fontes significativas de drenagem ácida de minas e de contaminação através da lixiviação de elementos potencialmente tóxicos (Lottermoser, 2002; Piatak *et al.*, 2004). A associação entre o metal e a fase da escória é um controlo importante sobre a disponibilidade de metais, porque sulfuretos e vidro intersticial reagem mais rapidamente que outros silicatos e fases óxido (Parsons *et al.*, 2001). Além disso, a dispersão de grãos de escória pode controlar a geoquímica do solo perto das instalações de fundição, fornecendo partículas de escória enriquecidas em arsénio, cobre, chumbo, zinco, e ferro (Chopin & Alloway, 2007).

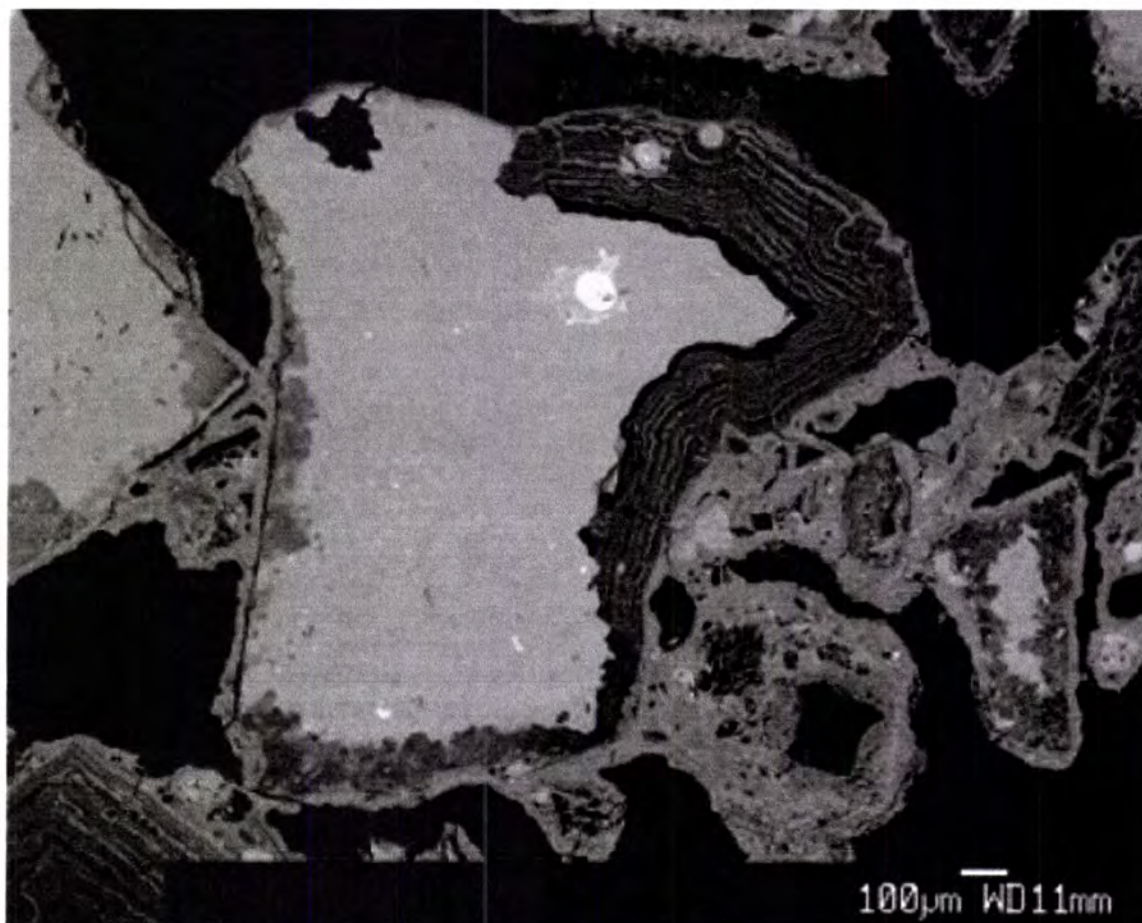


Figura 4.1. Imagem BSE (backscattering electrons) de escórias rodeados por camadas de produtos de meteorização.

4.1.1.2. CONCENTRAÇÃO EXTRAÍVEL COM ÁCIDO E CONCENTRAÇÃO TOTAL DE COBRE, ZINCO, CHUMBO, FERRO E ARSÊNIO

As concentrações totais de metais (cobre, ferro, arsênio, zinco, chumbo) foram determinadas na fracção $>2\text{mm}$ e $<45\mu\text{m}$ das amostras Slag7 e Slag11. Procedeu-se também à análise da fracção extraível com ácido, a qual deve corresponder a espécies solúveis, carbonatos, metais e cátions de troca. De referir que, estes metais solúveis têm o potencial de causar maior impacto nas águas, sedimentos e solos a jusante. As concentrações de ferro e dos principais metais poluentes (arsênio, chumbo, cobre, zinco) são extremamente elevadas nas escórias, sendo até independentes do tamanho do grão (fig. 4.2a), enfatizando o papel da

região de S. Domingos como uma fonte de poluição. Os metais são transportados pelo fluxo das águas, mas a sua mobilidade absoluta não pode ser calculada porque no meio muito ácido de S. Domingos nenhum elemento pode ser considerado imóvel e portanto adequado como um marcador conservativo de referência. No entanto, o comportamento dos diferentes metais poluentes é claramente diferente nos processos de meteorização (Rosado *et al.*, 2008).

As concentrações de arsénio e chumbo são maiores nas fracções de partículas pequenas, enriquecidas em material meteorizado, quando comparado com fracções grosseiras, provavelmente menos meteorizadas. Isto pode ser devido à conservação efectiva desses metais perigosos em fases neoformadas. O comportamento do zinco é o oposto, ou seja, o zinco é preferencialmente concentrado nas fracções grosseiras, sugerindo que a capacidade das fases neoformadas para armazenar zinco é limitada. O cobre tem um comportamento intermédio e não parece estar concentrado preferencialmente numa determinada fracção granulométrica ou tem pouco preferência para os produtos de meteorização (Rosado *et al.*, 2008).

A quantidade lixiviável de metais poluentes é muito pequena (fig. 4.2b) e a similaridade do comportamento de chumbo e arsénio é enfatizada. A proporção da concentração lixiviável para a total (fig. 4.2c) mostra que o zinco tem quase o mesmo comportamento nas duas fracções de cada amostra e é um pouco mais móvel na fracção grosseira. Pelo contrário, o cobre parece ser facilmente lixiviável dos produtos de meteorização. O arsénio e o chumbo são significativamente mais imóveis nas fases neoformadas. Isto poderia explicar o aumento nas concentrações de arsénio e chumbo nos produtos de meteorização quando comparados com escórias menos meteorizadas (fig. 4.2a.).

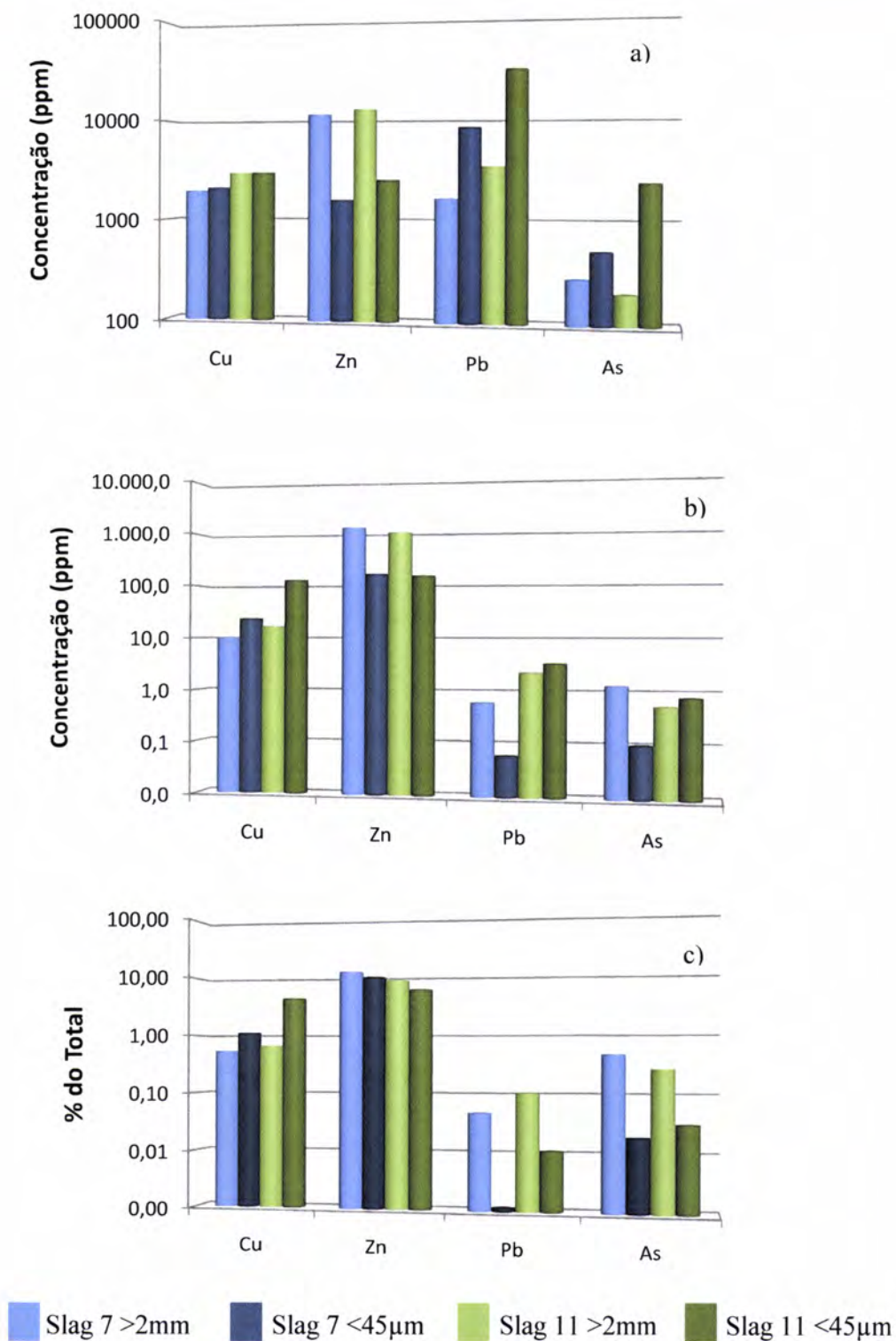


Figura 4.2. Concentração total dos metais poluentes (a), concentração extraída com ácido (b) e percentagem da última no total (c), nas amostras de escória.

Nota: eixo y; escala logarítmica base 10.

4.1.1.3. DIFRACÇÃO DE RAIOS-X

A mineralogia de cada sub-amostra foi verificada por difracção de raios-X (DRX). As distribuições de fases são dadas na tabela 4.1. Conforme se pode observar na tabela 4.1, a mineralogia das escórias é muito incomum porque contém fases de vidro, fases minerais de alta temperatura e relíquias de minério ou minerais de minério.

Tabela 4.1. Composição mineralógica semi-quantitativa das amostras slag7 e slag11, nas fracções >2mm e <45 µm. Muito abundante (+++), abundante (++) , presente (+), vestigial (vtg), possivelmente presente (?) e não detectado (-).

Mineral	Slag7		Slag 11	
	>2 mm	<45µm	>2mm	<45µm
Quartzo	-	+++	-	++
Jarosite	-	+++	+	+++
Plumbojarosite	-	?	-	?
Goetite	-	+	-	+
Gesso	-	+++	Vtg	+++
Magnetite	-	-	-	Vtg
Ferrihidrite	-	-	-	Vtg
Hematite	-	-	?	-
Ilite	-	?	-	?
FeSO ₄ (H ₂ O)	-	+	-	-
Faialite	+++	-	+++	-

Em todos os casos foi difícil distinguir alguns picos de fundo e apenas os mais intensos são atribuídos inequivocamente a uma fase. Esta constatação sugere que em todas as amostras as fracções amorfas são predominantes. A faialite é a fase cristalina dominante nas fracções grosseiras de cada amostra de escória. A presença destes silicatos de alta temperatura é bem conhecida nestes materiais e é um produto do processo metalúrgico de minérios de



sulfuretos ricos em ferro. Resíduos de sulfureto não são evidentes na DRX e a presença de jarosite e gesso na amostra slag11 (> 2 mm) indica que os processos de meteorização foram iniciados (Rosado *et al.*, 2008).

Nas frações finas, a abundância de minerais típicos de produtos de meteorização aumenta. Os sulfatos jarosite e gesso são omnipresentes, e uma consequência do enriquecimento extremo em enxofre e ferro oxidados e da presença de cálcio e potássio no sistema. A presença de plumbojarosite não é inequívoca devido à sobreposição parcial de picos com jarosite. Os silicatos são quartzo e provavelmente ilite pouco cristalina. Estes minerais podem ser o resultado da recristalização de elementos presentes nas escórias ou contribuições transportadas pelo vento. Os óxidos de ferro cristalinos estão presentes apenas como pequenas quantidades de goetite e alguma ferrihidrite. A escassez de óxidos cristalinos neste ambiente sugere que a maioria destes compostos é amorfa (Rosado *et al.*, 2008).

4.1.1.4. MAPEAMENTO QUÍMICO POR MICROSSONDA ELECTRÓNICA

Devido à complexidade das escórias e dos seus produtos de meteorização, a análise elementar pontual tem um significado representativo limitado, pelo que optou-se pela realização de mapeamento por análise elementar por espectroscopia de dispersão de comprimento de onda dos elementos oxigénio, enxofre, silício, arsénio, cobre, cálcio, alumínio, zinco, chumbo e ferro, usando uma microsonda electrónica. O mapeamento 2D é também um método eficaz para entender a distribuição de elementos nas diferentes fases e a associação entre diferentes elementos. Para um estudo mais aprofundado foram seleccionadas duas amostras representativas (slag7 e slag11), sendo que a frações > 2mm e <45µm foram tomadas como representativas de escória inalterada e material meteorizado, respectivamente.

O mapeamento 2D por microsonda mostra que nas escórias não meteorizadas os elementos são tipicamente distribuídos em três fases: vidro de sílica, faialite (Fe_2SiO_4) e minério de sulfuretos (fig. 4.3a). Além de ferro, silício e oxigénio, a faialite contém algum cálcio, zinco e magnésio. As outras duas fases têm uma composição mais complexa. O vidro é enriquecido em alumínio e cálcio. As inclusões redondas dos minérios de sulfuretos e as disseminações penetrantes dentro do vidro por outro lado são enriquecidas em cobre, chumbo e zinco. O cálcio, para além da sua presença significativa na escória, durante o processo de

meteorização, age como um catião móvel e não foi retido pelos produtos de alteração (fig. 4.3b).

O zinco mostra um comportamento geoquímico semelhante e confirma que a concentração em materiais neoformados deve ser menor do que em escórias não meteorizadas. As camadas finas alternadas de silicatos e óxidos de ferro são sublinhadas pelo mapeamento de silício e ferro dos produtos de meteorização (fig. 4.3b). Às vezes, só um desses materiais está presente ou a espessura aumenta como na camada ultraperiférica do ferro (fig. 4.3b). O alumínio parece seguir o silício, apontando para a presença de materiais como filossilicatos pouco cristalinos. A concentração de cobre parece estar a aumentar na parte externa, área rica em ferro. No entanto, a prevalência de camadas finas e a baixa concentração de cobre não permitem estabelecer inequivocamente se este poluente é retido pelas fases de óxidos de ferro e silicatos. O enxofre é especialmente associado aos poluentes perigosos, arsénio e chumbo (fig. 4.3b e 4.3c) sem diminuição na abundância de oxigénio. Estas observações suportam a incorporação de metais poluentes em minerais de solução de sólidos jarosite-beudantite ou materiais pouco cristalinos como relatado noutros locais (Gieré *et al.*, 2003).

O estudo de escórias como material original contaminante é de suma importância. A chuva é um factor muito importante para acelerar os processos de meteorização, já que à acção erosiva se somam os processos de dissolução, formando-se águas ácidas com pH 2-3, que incorporam uma grande quantidade de metais solúveis.

Os processos de meteorização que ocorrem nestas escombrelas são de grande complexidade nas reacções e conduzem nas etapas finais a águas ácidas de lixiviação, tal como é referido no capítulo que se segue aquando do estudo das águas, à formação de sais oxidados (sulfatos) polihidratados e de produtos oxidados de alteração secundária da rocha encaixante como óxidos e hidróxidos, minerais da argila e carbonatos (Rosado *et al.*, 2008).

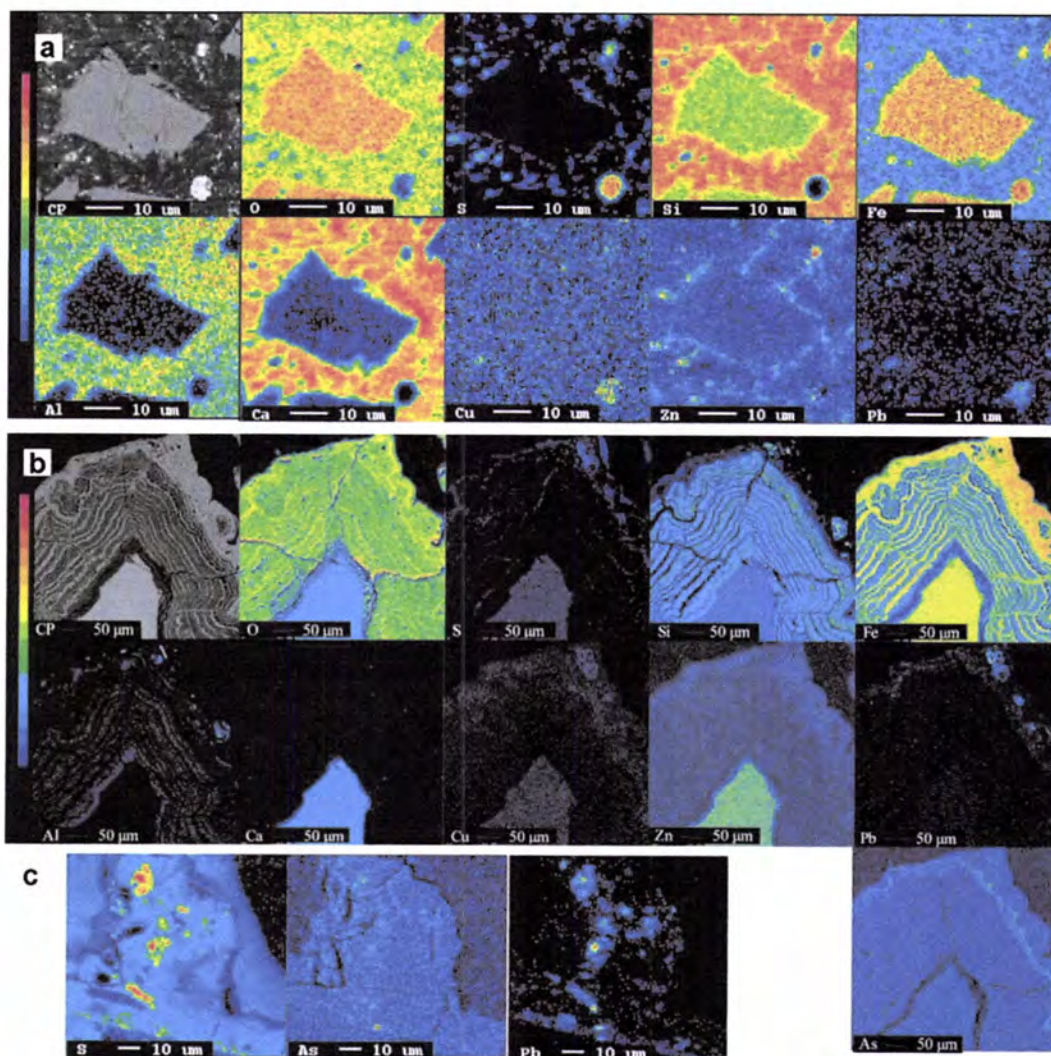


Figura 4.3. Mapeamento químico de uma área inalterada de um grão de escória (a) das bordas em torno duma partícula de escória (b) e de um detalhe de uma área rica em ferro (c).

4.1.2. ÁGUAS

No sentido de caracterizar adequadamente a qualidade da água na área em estudo e avaliar o impacto da exploração mineira sobre a linha de água procedeu-se à recolha de amostras de água ao longo desta. Como referido anteriormente, nas amostras de água recolhidas determinou-se o pH, a condutividade e o teor em cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês.

Na tabela 4.2 apresentam-se os valores de pH, condutividade e os teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês, obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama, para as diferentes amostras de água recolhidas na mina de S. Domingos.

Tabela 4.2. Valores de pH, condutividade e teores de cobre, zinco, chumbo e ferro nas amostras recolhidas de água de escorrência. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção (0,2 ppm para o Pb).

Amostra	pH	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppb)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
1	2,5	1844	8,6	15,2	611	101,2	5,1
2	2,6	1405	5,6	9,1	636	52,2	3,4
3	2,6	1394	5,5	9,4	356	50,2	3,0
4	2,5	1487	5,8	10,0	280	51,8	3,3
5	2,5	1465	5,8	10,2	280	58,4	3,4
6	2,5	1507	5,8	10,3	331	46,3	3,4
7	2,5	1457	5,6	9,9	280	42,7	3,3
8	2,5	1480	5,6	10,1	305	45,2	3,3
9	2,5	1467	5,5	9,8	229	39,6	3,3
12	2,5	1496	5,4	9,5	280	37,1	3,3
13	2,5	1435	5,2	9,3	254	30,7	3,2
14	2,5	1432	5,2	9,4	204	29,5	3,1
16	2,8	927	2,8	4,9	-	12,9	1,8
17	3,0	748	1,9	3,4	-	7,4	1,3
Média	2,6	1396	5,3	9,3	290	43,2	3,2
Mediana (2º Quartil)	2,5	1461	5,6	9,6	280	44,0	3,2
1º Quartil	2,5	1412	5,2	9,3	235	32,3	3,1
3º Quartil	2,6	1485	5,8	10,1	324	51,4	3,4
90º Percentil	2,7	1504	5,8	10,3	534	56,5	3,4

Na figura 4.4 encontra-se a representação gráfica das concentrações de manganês, cobre, zinco e ferro da linha de água, sendo que a amostra 1 se situa junto à fonte de contaminação e a amostra 17 é a amostra que se localiza mais distante da principal fonte de contaminação. A distribuição observada para cada um dos metais apresenta um perfil típico para metais em bacias hidrográficas de zonas mineiras, com máximo na zona de escombreira e um decréscimo progressivo com a distância à fonte de contaminação. Desta forma, verifica-se uma excelente correlação entre a concentração dos metais estudados e a localização da zona de escombreira da mina.

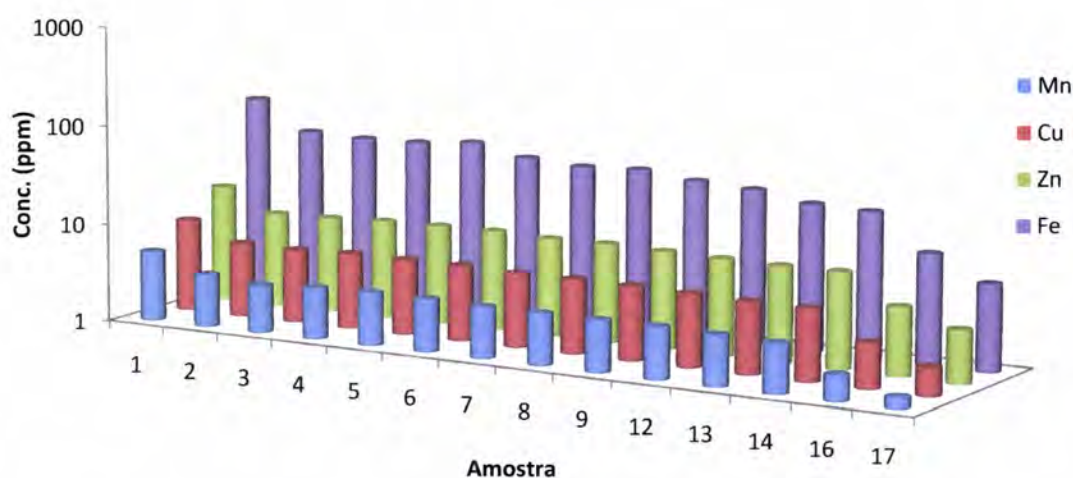


Figura 4.4. Representação geográfica das concentrações de manganês, cobre, zinco e ferro obtidas nas amostras de água recolhidas na mina de S. Domingos.

Nota: eixo y; escala logarítmica base 10.

De um modo geral, as amostras de água recolhidas na linha de água da zona envolvente à mina apresentam valores de pH bastante baixos e de condutividade eléctrica elevados, sendo que estes resultados são indicativos de um forte impacto das águas de drenagem da mina, na linha de água que corta a escombreira. O pH extremamente ácido destas águas é um factor que conduz ao aumento do teor em metais, já que estes são mais solúveis a pH baixos. As águas ácidas e ricas em metais resultam da oxidação por contacto com o ar, de minerais presentes na zona de escombreira, como calcopirite, pirite, e outros sulfuretos, já que este

processo decorre em condições favoráveis à produção de hidrogeniões livres, e iões metálicos (Fe^{2+} , Cu^{2+} , etc).

Na tabela 4.3. estão indicados os valores máximos recomendáveis (VMR) e os valores máximos admissíveis (VMA) para o pH e condutividade referentes à qualidade das águas destinadas à rega, de acordo com o Decreto-lei n.º. 236/98, de 1 de Agosto de 1998 e Decreto-lei n.º. 74/90, de 7 de Março de 1990.

Tabela 4.3. Intervalo de valores recomendáveis (VMR) e admissíveis (VMA) para o valor de pH e condutividade, referentes à qualidade das águas destinadas à rega (adaptado de Decreto-lei n.º. 236/98, 1998).

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

Como se pode verificar observando a tabela 4.2, o pH para todas as amostras de águas recolhidas ao longo do curso de água é muito ácido, situando-se este entre 2,5 e 3, sendo que não existe grande variação no valor de pH. Estes valores de pH são muito ácidos quando comparados com os valores legalmente estabelecidos para a qualidade das águas destinadas à rega (tabela 4.3), encontrando-se estes valores fora do intervalo de valores de pH recomendável e admissível, evidenciando um forte impacto das águas ácidas de escorrência, provenientes da oxidação dos resíduos de sulfuretos metálicos (Decreto-lei n.º. 236/98, 1998).

Quanto aos valores de condutividade obtidos para as amostras de água, com excepção das amostras mais afastadas do foco de contaminação (amostras 16 e 17), as águas que circulam à superfície são sistemas de elevada força iónica, com condutividades entre 1432 e 1843 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indicando a presença de um elevado teor de iões nestas. Os valores de condutividade nas amostras de água analisadas são inferiores aos limites máximos legalmente estabelecidos para a qualidade das águas destinadas à rega. As amostras 16 e 17 apresentam valores de condutividade de 927 e 748 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectivamente, inferiores ao valor máximo

recomendado, sendo estes pontos de recolha um local à partida menos contaminado porque diz respeito à zona de junção entre a ribeira e a albufeira da barragem do Chança.

Na tabela 4.4 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 n.º. 236/98, de 1 de Agosto de 1998 e Decreto-lei n.º. 74/90, de 7 de Março de 1990.

Tabela 4.4. Intervalo de valores 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)
Cobre	0,2	5,0
Zinco	2,0	10,0
Chumbo	5,0	20,0
Ferro	5,0	-
Manganês	0,2	10,0

Em relação ao cobre, todas as amostras de água analisadas possuem teores superiores ao valor máximo recomendável. A maioria das amostras de água possuem teores ligeiramente superiores ao valor máximo admissível para águas destinadas a rega, sendo que a amostra mais próxima da zona de maior impacto da exploração apresenta um valor nitidamente superior, e apenas as duas amostras de água mais afastadas da exploração mineira (amostra 16 e amostra 17) possuem um valor inferior ao valor máximo admissível, mas superiores ao valor máximo recomendável para águas destinadas à rega (Decreto-lei n.º. 236/98, 1998).

À semelhança do cobre, o teor em zinco na amostra de água recolhida junto à zona de escombreira é nitidamente superior ao valor máximo admissível. As restantes amostras possuem teores em zinco muito próximos do valor máximo admissível e apenas duas

amostras, mais afastadas da fonte de contaminação, possuem valores inferiores ao valor máximo admissível.

Os teores em chumbo nas amostras de água recolhidas são baixos, sendo que todas as amostras apresentam um teor que está dentro dos limites legalmente estabelecidos para a qualidade das águas destinadas a rega. Os valores das concentrações destas são da ordem dos sub-ppm, muito inferiores ao valor máximo recomendável de 5,0 ppm. O resultado do percentil 90 mostra que 90% das amostras de água possuem um teor de chumbo igual ou inferior a 534 ppb, indicando assim que este elemento não é um contaminante potencial.

No caso do ferro, todas as amostras apresentam um teor de ferro superior ao valor máximo recomendável, não havendo valor máximo admissível tabelado. De referir que, de um modo geral, os teores em ferro diminuem com o afastamento à fonte de contaminação.

Os teores de manganês nas águas analisadas são superiores ao valor máximo recomendável mas inferiores ao valor máximo admissível.

O efeito produzido pelos elementos analisados decresce acentuadamente da zona mais perto das escórias da mina para a zona mais afastada da influência directa destes rejeitados. A amostra mais próxima da zona de maior impacto da exploração mineira apresenta teores mais elevados o que corrobora assim a existência de uma zona de impacto acentuado resultante da poluição das escórias da mina, o que está de acordo com o tipo de reacções que podem ocorrer, tal como oxidação e lixiviação. O facto das duas amostras mais afastadas apresentarem teores mais baixos deve ser devido ao efeito de diluição que se deve dar nesta zona, que corresponde à junção entre a ribeira e a albufeira da barragem do Chança. Como esperado, quando as águas de escorrência da mina se misturam com um volume considerável de água menos contaminada a concentração dos iões em solução diminui. Por outro lado, o aumento de pH pode levar à precipitação dos metais em solução.

A mineração e a riqueza metalúrgica da Faixa Piritosa Ibérica (FPI) foi o suporte económico para a fixação das civilizações desde tempos pré-históricos até perto do final do século 20 (Nocete *et al.*, 2005). A poluição causada pela oxidação de sulfuretos pode resultar de processos geoquímicos naturais que são comuns em ambientes geológicos onde abundam depósitos de sulfuretos. O problema ambiental mais importante deriva da oxidação de sulfuretos destes resíduos produzindo águas de drenagem ácida. A drenagem ácida altamente poluente tem causado grave contaminação dos cursos fluviais da região. A última descarga ácida de São Domingos atinge o rio Chança, principal efluente do rio Guadiana. O Guadiana

drena a FPI e flui para o Golfo de Cádiz cerca de 50 km a oeste do estuário da Ria de Huelva. O Guadiana transporta metais para o Oceano Atlântico (Ruiz, 2001; Pérez-López, 2008).

Os resultados obtidos no presente estudo são indicativos de um forte impacto das águas de drenagem da mina de São Domingos, na linha de água que corta a escombreira mas os teores de metais e os valores de condutividade são no entanto mais baixos do que em outras minas, como por exemplo a mina da Tinoca, já anteriormente estudada (Morais, 2006).

O estudo realizado por Morais (2006) às amostras da linha de água da antiga mina da Tinoca, que foi explorada para cobre, evidenciou o perigo de contaminação da região envolvente. As amostras recolhidas na zona de estudo apresentam baixos valores de pH, elevadas condutividades e elevados teores em cobre, zinco e ferro. Por exemplo, os teores de cobre chegam a ser cerca de vinte vezes superiores ao valor máximo admissível para águas destinadas a rega e os teores em zinco cerca de quatro e cinco vezes superiores. Também o ferro existe nestas águas em concentrações bastante elevadas, estando presente em teores cerca de dez e vinte vezes superiores ao valor máximo recomendado para águas destinadas a rega. Em pontos de recolha localizados na zona de escombreira, os teores em ferro chegam mesmo a ser cerca de quarenta vezes superiores ao valor máximo recomendado.

Ao comparar-se os resultados obtidos na mina de São Domingos com os da mina da Tinoca observa-se então que o impacto da drenagem ácida de cada uma das minas sobre as linhas de água é diferente, sendo este impacto mais acentuado no caso da mina da Tinoca, o que pode dever-se ao tipo de resíduos existentes em cada um dos casos. Durante o processo de extracção dos metais decorre uma etapa de separação do metal da ganga (material mineral não aproveitado) que envolve reacções de dissolução do minério (minerais contendo os metais de interesse) e resultantes da fundição do minério, aquando do seu tratamento metalúrgico surgem as escórias (correspondem a vestígios metalúrgicos antigos). Assim, visto que na mina de São Domingos o tipo de resíduos predominante são as escórias, as quais são constituídas essencialmente por vidro de sílica, faialite e sulfuretos, supostamente serão menos reactivas que os sedimentos da barragem de sedimentação existentes na mina da Tinoca, a qual foi identificada como uma das principais fontes de contaminação (Morais, 2006). Estes sedimentos são de pequenas dimensões, trata-se de material particulado quando comparado com as escórias, pelo que os mesmos possuem uma maior área superficial e são mais facilmente lixiviados apresentando um maior perigo de contaminação para o meio envolvente.

4.1.3. SEDIMENTOS E LAMAS

4.1.3.1. CARACTERIZAÇÃO GRANULOMÉTRICA E COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

Como já foi referido anteriormente, procedeu-se à recolha e análise dos sedimentos da linha de água, de forma a avaliar a influência da mina de S. Domingos.

Em termos da distribuição de tamanho de partículas dos sedimentos pelas diferentes granulometrias analisadas (fig. 4.5), verifica-se, de um modo geral, que os sedimentos da ribeira da mina de S. Domingos apresentam uma distribuição bimodal com máximos entre 0,125 - 0,5 mm e 2 - 4mm.

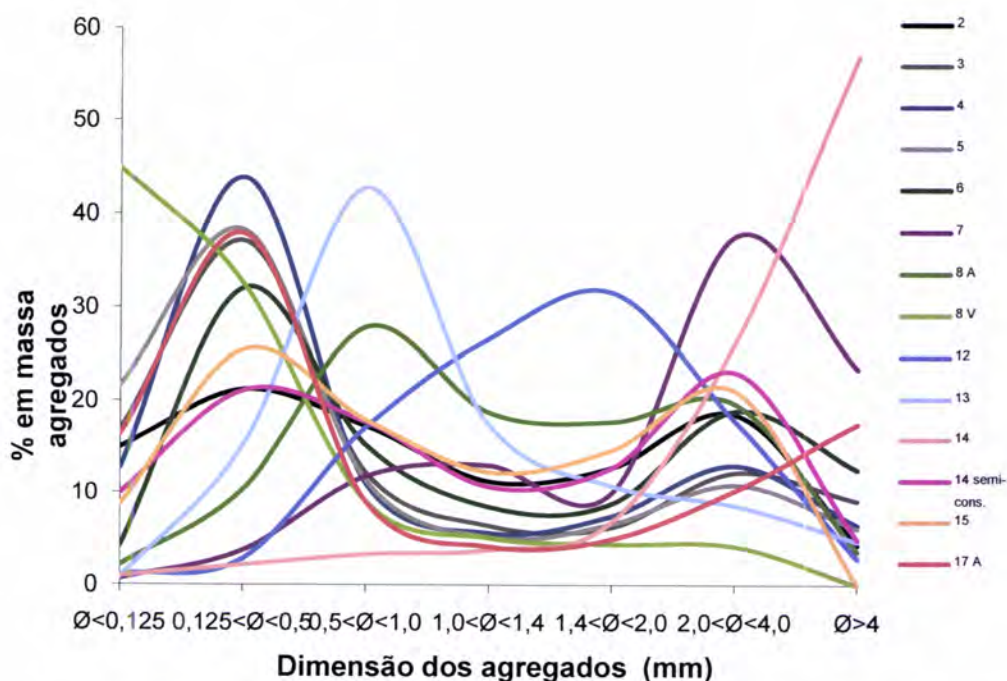


Figura 4.5. Distribuição granulométrica das amostras de sedimento.

A composição mineralógica dos sedimentos foi avaliada através de difracção de raios X (DRX) para algumas amostras de sedimento. Analisando os difractogramas obtidos (fig. 4.6) para cinco amostras de sedimentos verifica-se que o quartzo (SiO_2) é a espécie dominante em todas as amostras analisadas, seguido pelos filossilicatos (ilite $[(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}((\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O}))]$ e clorite $[\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2.\text{Mg}(\text{OH})_6]$). A albite



($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, feldspato) é um mineral constituinte de rochas, bastante comum, associado às rochas mais ácidas e está presente nos sedimentos mais próximos da zona de maior impacto.

Particularmente relevante, é a abundância de jarosite [$\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$], que é patente pela elevada intensidade dos seus picos no sedimento 3, que corresponde à amostra de sedimento localizada mais próxima da zona de maior contaminação, verificando-se a diminuição de intensidade dos picos correspondentes à jarosite com o maior afastamento à zona de escombreira. Este mineral secundário forma-se em climas áridos a partir dos minerais primários de sulfureto e sofre meteorização por acção mecânica e química das águas de escorrência ácida da mina, sendo um sulfato neo-formado. A jarosite é formada pela precipitação de soluções de drenagem ácida de mina a pH 2,8 (Bigham *et al.*, 1996), o baixo pH leva à sua deposição (Hinman *et al.*, 2009) e só é estável abaixo de pH 6 (Welham *et al.*, 2000). No entanto, a jarosite pode-se dissolver a pH baixos (pH < 2) na presença de ácido sulfúrico (Smith *et al.*, 2006). Por outro lado, os picos correspondentes à clorite são praticamente inexistentes nos sedimentos mais próximos à zona de maior contaminação. Verifica-se uma diminuição dos picos correspondentes aos feldspatos (albite) e aumento dos picos correspondentes à clorite com a distância ao ponto principal de contaminação segundo um processo de meteorização dos primeiros e formação dos segundos por acção mecânica e hidrólise.

Estas observações mostram que os sedimentos são essencialmente compostos por quartzo, materiais argilosos e alguns minerais secundários provenientes da alteração/oxidação dos sulfuretos metálicos.

Comparando o difractograma obtido para o sedimento 14 semi-consolidado com o obtido para a amostra de sedimento 14 móvel (fig. 4.7), verifica-se que o último apresenta linhas de base mais horizontais e com menor ruído de fundo evidenciando que possui menor quantidade de material amorfo. Como se pode observar, em ambos os sedimentos a fase dominante é o quartzo. No entanto, no sedimento semi-consolidado ocorre o desaparecimento dos filossilicatos clorite e é possível observar a presença de goetite (FeOOH), um oxohidróxido de ferro, e de caolinite [$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$], um filossilicato. Os resultados da difracção de raios X vêm assim corroborar o facto de no sedimento semi-consolidado ocorrer a cristalização de óxidos de ferro por alteração (oxidação) dos sulfatos, ocorrendo a formação de óxidos e hidróxidos de ferro e em outra instância a formação de espécies mais cristalinas como a goetite. O maior ruído de fundo do difractograma do sedimento consolidado é

indicativo da formação de espécies pouco cristalinas, sendo consistente com a formação de oxohidróxidos de ferro.

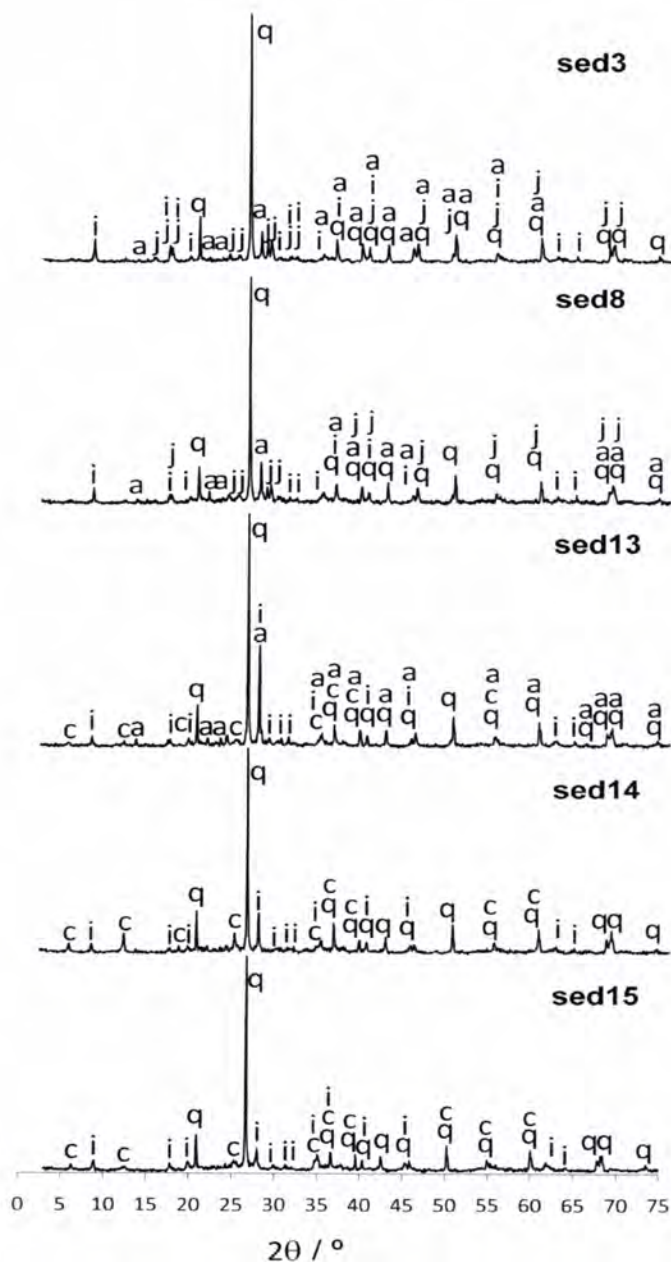


Figura 4.6. Difractogramas de raios X normalizados para cinco amostras de sedimento.
q-quartzo; i-ilite; j-jarosite; a-albite; c-clorite.

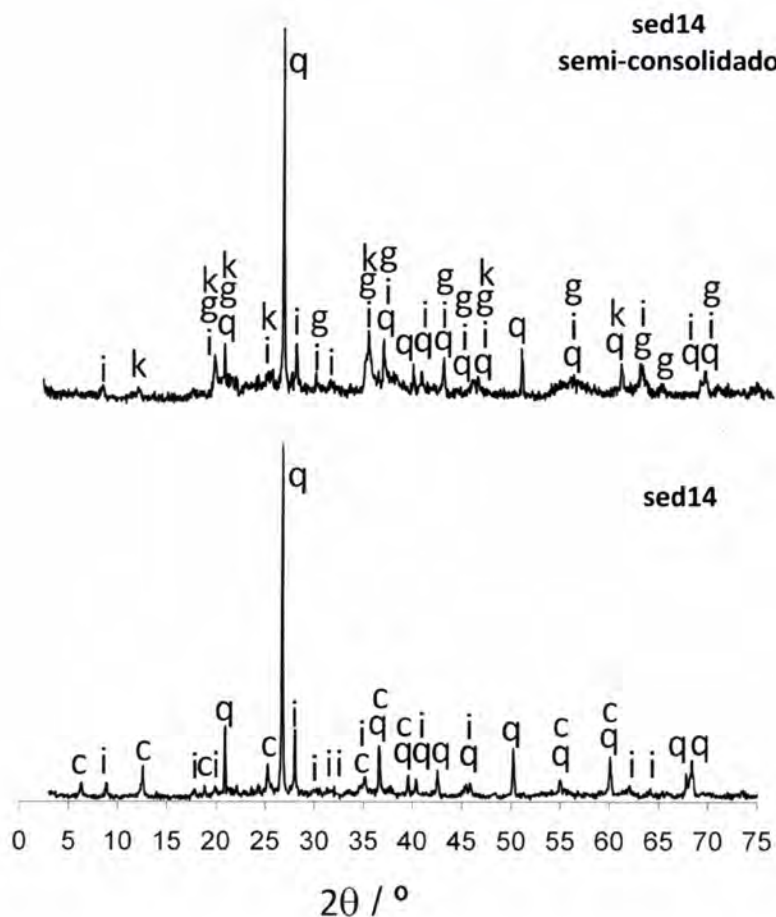


Figura 4.7. Difractogramas de raios X normalizados para o sedimento 14 semi-consolidado e o sedimento 14 móvel.

q-quartzo; i-ilite; k-caolinite; g-goetite; c-clorite.

4.1.3.2. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE COBRE, ZINCO, CHUMBO, FERRO E MANGANÊS

Na tabela 4.5 encontram-se os valores de PCZ e as concentrações totais de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês obtidas para os sedimentos da linha de água, assim como o valor de média, mediana, máximo e mínimo referente à concentração total obtida nos sedimentos da linha de água para cada um dos elementos estudados, e os valores das concentrações para cada um dos elementos na crosta continental.

Como se pode observar na tabela 4.5, os valores de PCZ dos sedimentos são ácidos, situando-se entre 2,9 e 3,8, corroborando os resultados obtidos para as águas, designadamente a existência de propriedades ácidas dos sedimentos.

Tabela 4.5. Valores de pH e concentrações totais de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nos sedimentos da linha de água da mina de S. Domingos, e valores destes metais na crosta continental (Wedephol, 1995).

AMOSTRAS	PCZ	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe %	Mn (ppm)
2	3,01	424	199	6960	7,06	139
3	3,12	153	163	1219	4,57	101
4	2,95	146	121	1550	2,99	84
5	2,90	158	93	1460	3,88	114
6	2,98	229	113	1400	6,14	142
7	3,19	163	106	887	6,17	331
8V	3,01	208	93	2070	5,18	75
8A	2,90	242	119	1820	4,15	104
12	3,38	162	116	630	4,08	275
13	3,40	162	104	776	3,88	185
14	3,34	190	144	974	5,58	267
14 semi-cons.	3,60	202	135	332	5,29	240
15	3,63	120	137	225	3,02	394
17	3,83	157	118	402	3,30	263
Média	<i>3,23</i>	<i>194</i>	<i>126</i>	<i>1480</i>	<i>4,66</i>	<i>194</i>
Mediana	<i>3,12</i>	<i>163</i>	<i>119</i>	<i>1090</i>	<i>4,36</i>	<i>164</i>
Máximo	<i>3,83</i>	<i>424</i>	<i>199</i>	<i>6960</i>	<i>7,06</i>	<i>394</i>
Mínimo	<i>2,90</i>	<i>120</i>	<i>93</i>	<i>225</i>	<i>2,99</i>	<i>75</i>
Valores da crosta continental		25	65	14,8	4,32	716



A metodologia mais utilizada na avaliação dos níveis de poluição de áreas contaminadas é subtrair a concentração de fundo das concentrações medidas nos solos e ou sedimentos, mas obviamente que, para tal, é necessária a determinação da concentração de fundo dos elementos nos locais seleccionados (Reimann & Caritat, 2000). No entanto, existem diferentes abordagens aplicadas à avaliação dos níveis de fundo de ecossistemas, isto é, (i) a análise dos níveis de fundo de núcleos recolhidos nos locais investigados e profundos o suficiente para serem considerados como representantes de períodos anteriores a uma eventual contaminação (Ščančar *et al.*, 2000; Gäbler & Suckow, 2003; Ruiz-Fernandez *et al.*, 2003; Perez-Santana *et al.*, 2007), (ii) análise de sedimentos recolhidos em zonas não poluídas da área investigada (Ščančar *et al.*, 2000) e (iii) o uso da concentração média de elementos na crosta da Terra (Blaser *et al.*, 2000; Loska *et al.*, 2004). A primeira abordagem é provavelmente a melhor aproximação da real contaminação antrópica do local, mas núcleos a uma profundidade suficiente para permitir medições dos níveis reais de fundo encontram-se raramente disponíveis. Por outro lado, a concentração média de elementos na crosta da Terra é facilmente acessível a partir da literatura, embora a sua utilização, em muitos casos, possa conduzir a uma aproximação mais grosseira.

Neste trabalho, de forma a avaliar as concentrações de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês obtidas nos sedimentos recolhidos ao longo da linha de água da mina de S. Domingos, compararam-se os teores obtidos com os valores médios presentes na crosta continental citados na bibliografia (Wedephol, 1995). Analisando os valores de concentrações totais de cobre, zinco, chumbo e ferro verifica-se que o perfil de concentração é semelhante para estes metais, sendo que as concentrações máximas foram obtidas no sedimento que se encontra junto à fonte de contaminação, decrescendo o teor com a maior distância à zona da exploração mineira.

Os teores totais em cobre obtidos nos sedimentos da linha de água são sempre superiores à concentração de cobre na crosta continental, sendo que o valor mínimo obtido é cerca de 5 vezes superior ao valor da crosta continental. O teor em cobre mais elevado (400 ppm) corresponde ao sedimento recolhido junto à zona de escombreira, e é cerca de 17 vezes superior ao teor de cobre na crosta continental (25 ppm).

A concentração de zinco na crosta continental é de 65 ppm, concentração um pouco inferior ao teor mínimo de zinco obtido nos sedimentos, no entanto o teor máximo de zinco nos sedimentos é cerca de 3 vezes superior à concentração da crosta continental. Os teores em



zinco são mais elevados nos dois primeiros pontos, embora os valores de zinco nos sedimentos ao longo da linha de água não sejam muito distintos.

Comparando as concentrações totais de chumbo obtidas nos sedimentos da linha de água com a concentração de chumbo na crosta continental verifica-se que em média os teores são 100 vezes superiores. O teor mínimo de chumbo é 15 vezes superior, e no sedimento mais próximo da fonte de contaminação a concentração de chumbo é cerca de 470 vezes superior à concentração de chumbo na crosta continental. O sedimento mais próximo da fonte de contaminação apresenta um teor em chumbo (cerca de 7000 ppm) nitidamente superior aos restantes sedimentos. Os teores em chumbo dos sedimentos diminuem, de um modo geral, à medida que aumenta a distância à fonte de contaminação. Apesar dos teores de chumbo nos sedimentos serem bastante elevados os resultados obtidos para as águas da linha de água não evidenciaram contaminação por parte deste elemento, pelo que o chumbo nos sedimentos deverá estar concentrado em fases dificilmente extraíveis, como os sulfuretos e os silicatos.

Tendo em conta o teor em ferro na crosta continental, que é de 4,32% (Wedephol, 1995), os teores em ferro obtidos nos sedimentos são em média (4,66%) um pouco mais elevados do que o teor da crosta continental. O teor em ferro mais elevado, 7%, corresponde ao sedimento que se situa mais próximo da fonte de contaminação.

O manganês tem um comportamento distinto em relação aos outros metais estudados, visto que as concentrações totais de manganês obtidas nos sedimentos analisados são muito baixos (média de 194 ppm) quando comparadas com a concentração de manganês na crosta continental (716 ppm). Este baixo valor de manganês pode ser devido ao facto do manganês não ser um elemento do sistema e como tal está diluído e presente em menor quantidade.

Visto que ao longo da linha de água se observou a presença de lamas finas procedeu-se em alguns locais à sua recolha de forma a determinar o seu teor em metais, pH e PCZ. Na tabela 4.6 encontram-se os valores de pH, PCZ e as concentrações totais de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nas lamas existentes ao longo da linha de água estudada.

As lamas são constituídas por material de granulometria bastante fina que contém elevados teores em metais quando comparados com os teores observados nos sedimentos recolhidos no mesmo ponto de amostragem, em particular os teores em ferro nas lamas chegam a ser mais que o dobro do que para os sedimentos. Assim, as lamas que se formam ao longo da linha de água da mina de S. Domingos apresentam um enriquecimento em metais, nomeadamente em cobre e ferro. Observando a tabela 4.6 verifica-se que os teores em cobre e ferro diminuem da amostra de lama 4 até à lama 9, voltando novamente o teor nestes metais a

aumentar no ponto 12 e 13. Isto pode dever-se ao facto de estas duas amostras se encontrarem já no braço da barragem do Chança. Como neste local as águas de drenagem ácida se misturam com águas de pH mais elevado os metais precipitam e como tal formam-se lamas mais ricas em metais.

De um modo geral, conclui-se, a partir dos teores de metais e PCZ, que os sedimentos e as lamas são uma evidente fonte de contaminação para as áreas envolventes, sendo necessário a tomada de medidas que visem debelar o impacto causado por estes.

Tabela 4.6. Valores de pH, PCZ e concentrações totais de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês nas lamas que se formam ao longo da linha de água da mina de S. Domingos.

Amostras	PCZ	pH	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (%)	Mn (ppm)
4	1,97	1,85	670	98	1270	17,69	31
7	2,20	2,01	370	135	239	13,95	269
8	2,80	2,64	245	177	1860	9,46	172
9	3,04	2,84	145	113	228	5,43	215
12	2,65	2,45	293	188	378	22,28	293
13	2,86	2,67	381	170	380	22,82	140

Os factores de enriquecimento são comumente determinados para caracterizar a amplitude da contaminação pelo metal em amostras ambientais (Lee *et al.*, 1997; Tokalioglu *et al.*, 2003; Voutsas *et al.*, 2002). Para avaliar o grau de contaminação de determinado metal as comparações são feitas para concentrações de fundo na crosta terrestre (Lee *et al.*, 1997; Atgin *et al.*, 2000). No presente estudo determinaram-se os factores de enriquecimento (FE) em relação ao ferro para os sedimentos (tabela 4.7) e para as lamas (tabela 4.8), de acordo com a seguinte equação:

$$FE = \frac{(C_x/C_{Fe})_{Sedimento/Lama}}{(C_x/C_{Fe})_{Crosta\ Continental}}$$

onde $(C_x/C_{Fe})_{Sedimento/Lama}$ é a razão da concentração do elemento a ser determinado (C_x) em relação à de ferro (C_{Fe}) da amostra de solo e $(C_x/C_{Fe})_{Crosta\ Continental}$ é a razão da concentração

de referência na crosta continental (Atgin *et al.*, 2000). Geralmente, valores de FE inferiores a 5,0 não são considerados significativos, pois esses pequenos enriquecimentos podem surgir das diferenças na composição do solo local e no solo de referência usado nos cálculos de FE (Atgin *et al.*, 2000; Voutsas *et al.*, 2002). No entanto, ainda não existe um sistema aceite de classificação ou categorização do grau de poluição na metodologia do factor de enriquecimento. Sutherland (2000) propôs um sistema com 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). No entanto, Reimann & Caritat (2005) afirmaram que o FE deve ser utilizado de uma forma muito mais cuidadosa e não pode fornecer uma indicação fiável do grau de interferência humana com o meio ambiente global.

Tabela 4.7. Factores de enriquecimento de cobre, zinco, chumbo e manganês nos sedimentos.

Amostras	FE Cu	FE Zn	FE Pb	FE Mn
2	10,4	1,9	287,9	0,1
3	5,8	2,4	77,5	0,1
4	8,4	2,7	151,4	0,2
5	7,0	1,6	109,9	0,2
6	6,5	1,2	66,8	0,1
7	4,6	1,1	42,0	0,3
8V	6,9	1,2	116,6	0,1
8A	10,1	1,9	127,7	0,2
12	6,9	1,9	45,1	0,4
13	7,2	1,8	58,3	0,3
14	5,9	1,7	51,0	0,3
14 semi- cons.	6,6	1,7	18,3	0,3
15	6,9	3,0	21,7	0,8
17	8,2	2,4	35,5	0,5

De acordo com os resultados obtidos para os factores de enriquecimento referentes aos diferentes elementos e segundo as categorias propostas por Sutherland (2000) os sedimentos apresentam um enriquecimento de cobre significativo, não apresentam enriquecimento de zinco nem manganês e apresentam, de um modo geral, um enriquecimento de chumbo extremamente elevado. Para as últimas três amostras de sedimento o factor de enriquecimento de chumbo são mais baixos o que se pode dever ao facto destas amostras se localizarem mais distantes da zona de maior impacto. As lamas apresentam factores de enriquecimento que indicam um enriquecimento significativo de cobre e chumbo e ausência de enriquecimento de zinco e manganês.

Tabela 4.8. Factores de enriquecimento de cobre, zinco, chumbo e manganês nas lamas.

Amostras	FE Cu	FE Zn	FE Pb	FE Mn
4	6,5	0,4	21,0	0,0
7	4,6	0,6	5,0	0,1
8	4,5	1,2	57,4	0,1
9	4,6	1,4	12,2	0,2
12	2,3	0,6	5,0	0,1
13	2,9	0,5	4,9	0,0

4.1.3.3. EXTRACÇÃO SEQUENCIAL

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

Segundo a bibliografia consultada (Ure & Davidson, 2003; Rauret, 1998 e 1999; Kartal *et al.*, 2006), o procedimento de extracção sequencial BCR modificado fracciona os

metais em fases alvo, a primeira etapa representa a fracção mobilizável em condições ácidas débeis, que corresponde ao metal ligado nas posições de troca, solúvel em água e ligado a carbonatos; a segunda etapa, fracção redutível, metais ligados a óxidos de ferro e manganês, e a fracção três, oxidável, corresponde aos metais ligados à matéria orgânica e sulfuretos. O resíduo contém os metais residuais ligados à matriz mineral e que só são solúveis em misturas de ácidos fortes, ou seja, água régia (metal pseudototal) ou mistura ácida de $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ (metal total) (Kartal *et al.*, 2006), correspondendo a quarta etapa à digestão total do resíduo obtido na terceira etapa.

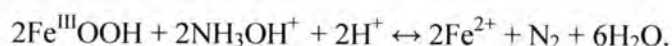
A partir dos valores de percentagem de extracção (metal extraído*100/ teor total metal), deduz-se a imobilização natural que sofrem estes metais. Na tabela 4.9 apresenta-se a média, máximo e mínimo referente à percentagem extraída em cada uma das etapas da extracção sequencial BCR, para os diferentes elementos analisados nos sedimentos.

Na fracção 1, ataque com ácido acético, dissolve-se parte dos carbonatos presentes, quando o seu teor supera os 20%, a fracção extraída nesta etapa é duvidosa que represente a fracção de troca, solúvel e carbonatada. Esta fracção é a mais instável e portanto a mais perigosa e biodisponível para o ambiente. A percentagem de cobre extraído na primeira etapa situa-se entre os 4 e os 29%, potenciando este facto reacções de desadsorção e troca-iónica que poderão facilmente conduzir à fácil dispersão deste contaminante móvel. A extracção de zinco nesta primeira etapa situa-se entre 6 e 25%, enquanto que o chumbo apenas foi extraído nas três últimas amostras com percentagem de extracção entre 5 e 15%. A percentagem de extracção de ferro nesta etapa não atinge sequer 1%. Os teores lixiviados na fracção biodisponível decrescem na seguinte ordem cobre (3,9-28,6%) > zinco (5,5-24,7%) > manganês (2,4-21,9%) > chumbo (0-15,2%) >> ferro (0-0,5%). De acordo com os resultados obtidos conclui-se então que o cobre 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 em presença de um meio ácido. Os teores lixiviados na fracção redutível decrescem na seguinte ordem: chumbo (1-66%) > cobre (5-30%) > ferro (4-28%) > zinco (3-9%) > manganês (0-20%). Considerando os teores médios lixiviados verifica-se que o chumbo e o ferro são os elementos que se apresentam maioritariamente associados a óxidos de ferro e manganês. Os resultados obtidos nesta fracção parecem indicar uma baixa concentração de metais ligados aos oxihidróxidos o que se



julga ser devido ao procedimento usado, o qual subestima a proporção de metais ligados a esta fracção. Recentemente têm sido desenvolvidos alguns estudos que referem problemas associados à pouca eficiência de extracção da solução de hidroxilamónio usada no passo 2 do procedimento de extracção sequencial BCR modificado (Sahuquillo *et al.*, 1999; Ciceri *et al.*, 2008; Doelsch *et al.*, 2008). O método de dissolução usado envolve a redução de oxihidróxidos pelo cloreto de hidroxilamónio:



O método de dissolução parece não ser selectivo o suficiente, deste modo, ao não dissolver totalmente os metais ligados aos oxohidróxidos de ferro de uma dada amostra prejudica todo o procedimento de extracção sequencial usado e deste modo a fracção residual determinada pelo procedimento contém minerais primários, mas também alguns óxidos igualmente de ferro e/ou manganês que não foram dissolvidos durante o passo precedente da extracção. Doelsch *et al.* (2008), como já referido também por outros autores, estudou dois métodos de extracção sequencial e verificou que o procedimento de extracção sequencial BCR modificado subestima a proporção de metais ligados a esta fracção.

A fracção 3 condiciona um meio oxidante e ácido. Nesta etapa os teores lixiviados foram mais elevados para o cobre e o zinco (10-17% e 4-15%, respectivamente). Baixas concentrações de ferro (1-9%), chumbo (0-7%) e manganês (1-4%) foram lixiviadas nesta fracção, sendo que no caso do chumbo o teor extraído, em média, não supera 1%.

A fracção 4 refere-se à digestão total do resíduo obtido na fracção 3 e é aquela que apresenta os teores mais elevados, com teores máximos extraídos de 75% para o cobre, 84% para o zinco, 99% para o chumbo e de 94% para o ferro e o manganês. Todos os elementos analisados apresentam-se concentrados na fracção 4 que corresponde à fracção menos lixiviável associada a minerais de silicatos e a minerais que obviamente não foram destruídos nas fracções anteriores.

As amostras recolhidas na ribeira da mina apresentam uma distribuição semelhante de zinco pelas várias fases e não existe grande variabilidade no teor total de zinco nem uma relação directa com a distância à origem dos sedimentos.

Em relação ao chumbo, este metal apresenta um comportamento diferente dos restantes elementos analisados, estando normalmente distribuído na fracção redutível, associado a óxidos de ferro e manganês e na fracção residual, associado a silicatos e outros minerais menos lixiviáveis. É de salientar que as três amostras mais afastadas da mina

(localizadas no braço da albufeira da barragem do Chança) apresentam concentrações mais elevadas na fracção redutível e na fracção oxidável quando comparadas com as restantes amostras.

Tabela 4.9. Valor médio, máximo e mínimo da percentagem de extracção das quatro etapas obtidos nos sedimentos da linha de água, para cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês.

	Elemento	% Cu extraído	% Zn extraído	% Pb extraído	% Fe extraído	% Mn extraído
Fracção 1	Média	12,6	15,4	2,3	0,2	7,1
	Mediana	10,5	14,0	0,0	0,2	4,9
	Máximo	28,6	24,7	15,2	0,5	21,9
	Mínimo	3,9	5,5	0,0	0,0	2,4
Fracção 2	Média	13,7	5,6	19,1	17,6	5,4
	Mediana	11,7	5,5	9,6	20,9	2,8
	Máximo	29,4	9,1	65,8	28,2	19,7
	Mínimo	5,0	3,2	0,6	4,2	0,0
Fracção 3	Média	13,3	9,6	1,1	4,4	3,0
	Mediana	13,0	9,0	0,0	4,4	3,4
	Máximo	17,0	15,2	6,7	9,1	4,3
	Mínimo	9,8	3,7	0,0	1,3	0,6
Fracção 4	Média	60,5	69,4	77,4	77,7	84,5
	Mediana	65,2	70,8	90,4	73,3	88,1
	Máximo	75,4	83,9	99,3	94,2	93,6
	Mínimo	29,6	58,6	15,1	65,1	66,1

A percentagem de metais extraíveis, em relação aos metais totais nos sedimentos da linha de água, mostra que o cobre e o zinco são significativamente mais facilmente extraíveis



que outros metais, enquanto o chumbo e o manganês mostraram baixa extractabilidade e o ferro foi altamente retido nos sedimentos.

A abundância do total de metais analisados nos sedimentos foi então ferro >> chumbo > cobre ~ manganês > zinco, enquanto que para a concentração de metal extraível esta foi zinco ~ cobre > manganês > chumbo >> ferro. Assim, embora o ferro e o chumbo sejam os elementos que se encontrem em maior quantidade nos sedimentos analisados estes metais não são facilmente lixiviáveis.

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 (39,6%) > zinco (30,6%) > chumbo (22,5%) ~ ferro (22,2%) > manganês (15,5%).

A combinação da extracção sequencial com a análise mineralógica da amostra fornece informação sobre a reactividade e solubilidade dos minerais na amostra, permitindo uma melhor interpretação dos resultados da extracção sequencial. No presente estudo, tendo em conta a composição mineralógica dos sedimentos em análise, era expectável que o ferro se concentrasse na fracção redutível, a qual está associada à presença de óxidos de ferro e manganês, no entanto este facto não se verificou. Isto pode indicar que os minerais de ferro não foram completamente dissolvidos após esta etapa da extracção, e/ou que houve uma redistribuição de ferro como consequência da ligação a outros componentes da matriz. De acordo com os resultados obtidos no passo 2 do procedimento usado e os resultados obtidos por análise mineralógica da amostra de sedimento sem qualquer tratamento e do resíduo obtido no final da fracção 3 (fig. 4.8), etapa antes da digestão total, coloca-se a hipótese do procedimento de extracção sequencial BCR modificado apresentar problemas ao nível da extracção no passo 2 (fracção redutível). A alteração das condições de extracção no passo redutível tem uma grande influência no resultado final da extracção, tornando-se assim necessário ter especial atenção à possibilidade de uma grande fracção de metais ligados aos oxohidróxidos de ferro poder ser determinada na fracção residual quando se utiliza este procedimento, e considerar este facto como um ponto de partida para a futura evolução do procedimento de extracção sequencial BCR. Obviamente que isto tem um impacto nos resultados uma vez que a fracção residual é considerada não reactiva no que diz respeito à dinâmica dos metais e também porque que a fracção ligada aos oxohidróxidos de ferro e manganês pode ser afectada pelas modificações físico-químicas de acidificação/redução no meio.

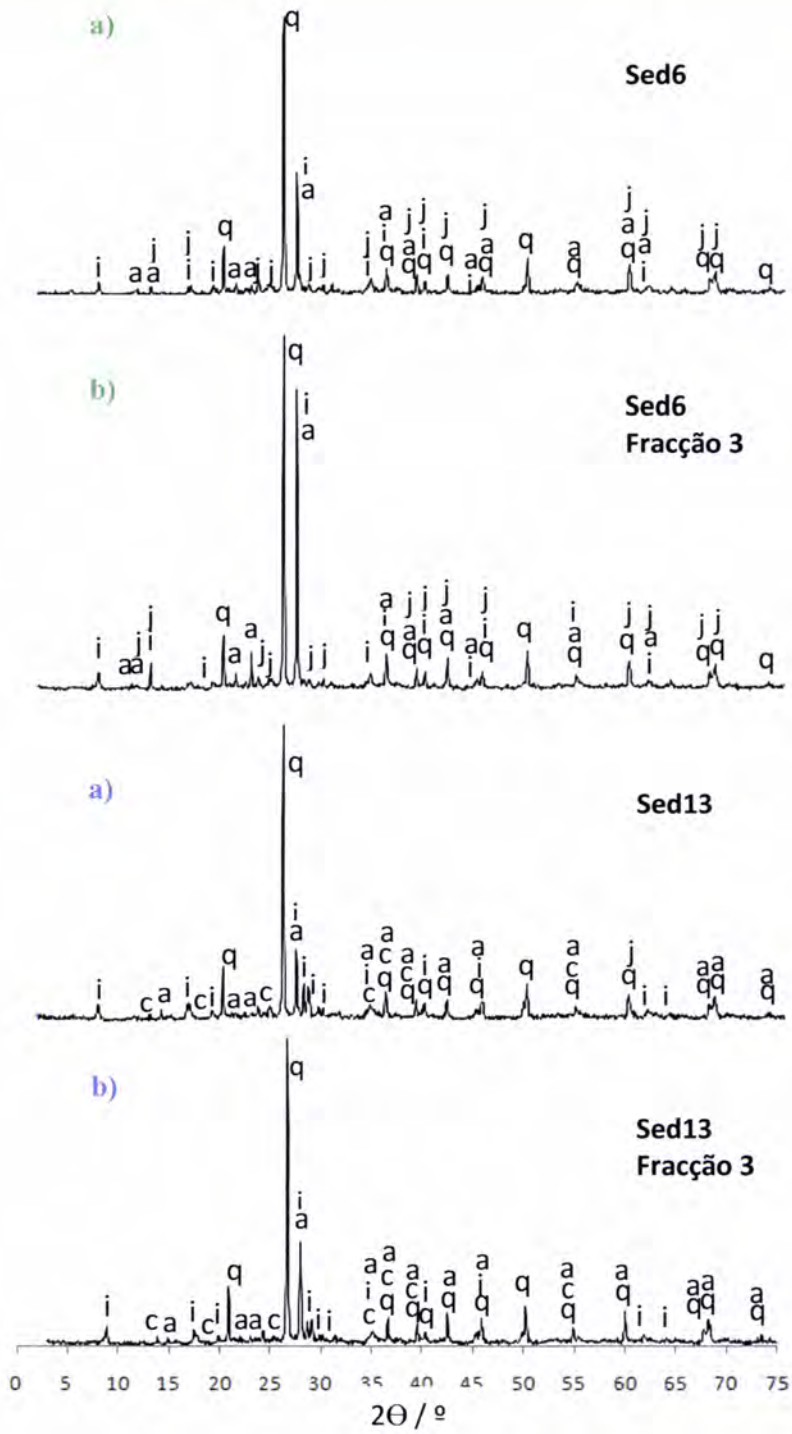


Figura 4.8. Difractogramas de raios X normalizados para duas amostras de sedimento antes de qualquer tratamento (a) e dos resíduos dos respectivos sedimentos após os três passos do processo de extração sequencial BCR modificado, ou seja, antes da digestão total (b).

q-quartzo; i-illite; j-jarosite; a-albite.



O pH e as mudanças no valor de pH durante a extração sequencial são os parâmetros chave que determinam a selectividade e a potencial redistribuição dos elementos durante as extracções (Bermond, 2001; Cappunys *et al.*, 2007). Um estudo efectuado por Ciceri *et al.* (2008) refere a dificuldade em manter o valor do pH da etapa 2 (reduzível), sendo este facto devido sobretudo à deficiente capacidade da solução de extração de NH_2OHHCl de pH 1,5. Estes autores verificaram que para amostras reais as soluções de extração atingiram valores de pH muito elevados (até 5,6 após 1h e de até 5,35 após 16h).

No entanto, no presente estudo tal facto não se verificou sendo o valor de pH da solução extractante após as três primeiras fracções o indicado na tabela 4.10.

Tabela 4.10. Valores de pH em amostras de sedimento e lama decorrido o tempo de extração de cada uma das fracções do esquema de extração sequencial BCR modificado.

Amostra	pH F1	pH F2	pH F3
Sed4	2,74	1,07	2,16
Sed6	2,74	1,05	2,17
Sed8 Amarelo	2,85	1,22	2,24
Sed8 Vermelho	2,85	1,15	2,22
Sed13	2,89	1,19	2,19
Sed17	2,94	1,19	2,26
Lama4	2,38	1,65	2,02
Lama7	2,20	1,66	2,07
Lama8	2,66	1,36	2,21
Lama13	2,55	2,05	2,12

Como se pode verificar na tabela 4.10 não existe grande variação de pH entre as diversas amostras e na etapa 2 da extração o pH varia apenas entre 1 e 2. Assim, no presente estudo a ineficiência de extração dos metais na fracção redutível do procedimento de extração sequencial BCR modificado não se prende com a alteração do valor de pH da solução extractante mas talvez com a incapacidade da mesma em dissolver os metais na matriz em estudo, a qual pode ser muito complexa e dificultar o processo de extração.

4.1.4. SOLOS E PLANTAS

Os teores de metais no solo podem atingir valores críticos e induzir toxicidade em animais selvagens e acumulação nas plantas, criando-se assim um caminho para a introdução de metais na cadeia alimentar. Por outro lado, as plantas que vivem em solos metalíferos podem ter propriedades excepcionais que as tornam interessantes para fitorremediação (González & González-Chávez, 2006). Assim, vários autores têm relatado o rastreio de plantas em locais enriquecidos com metais e identificado plantas interessantes para estudos posteriores (Freitas *et al.*, 2004; Unterbrunner *et al.*, 2007; Conesa *et al.*, 2007; Meers *et al.*, 2007; Moreno-Jiménez *et al.*, 2009), com o objectivo de encontrar plantas autosustentáveis que possam limpar ambientes poluídos. Além disso, outros estudos centram-se na possibilidade de recuperação de minas e fitoestabilização de resíduos mineiros com plantas ibéricas tolerantes. (Moreno-Jiménez *et al.*, 2009).

O estudo de plantas que colonizam espontaneamente zonas mineiras é importante na medida em que estas plantas apresentam, à partida, um elevado potencial para fitoextração e/ou estabilização, uma vez que se encontram adaptadas ao clima da região e às características físico-químicas deste tipo de solos (baixo pH, elevada concentração de metais e baixa capacidade de retenção da água).

A área envolvente à mina de S. Domingos é essencialmente constituída por zonas de acumulação de resíduos, provenientes da actividade 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 modo que estas foram usadas como plantas representativas do sistema em estudo. 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. As amostras de plantas foram recolhidas ao longo da linha de água que atravessa a área da mina e para onde confluem as águas de escorrência da mina. Nos locais de



recolha de amostras de plantas procedeu-se também à recolha do solo da rizosfera, isto é, do solo que estava em contacto com as raízes das mesmas.

O objectivo deste estudo prendeu-se, com a avaliação das propriedades de absorção/tolerância das plantas autóctones aos metais, 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.

4.1.4.1. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE COBRE, ZINCO, CHUMBO, FERRO E MANGANÊS NOS SOLOS

Na tabela 4.11 apresentam-se os valores de PCZ e de pH e os teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês dos respectivos solos analisados referentes às plantas *Juncus effusus* e *Erica andevalensis*.

Como se pode observar na tabela 4.11, o pH das amostras de solo da rizosfera, está compreendido, de um modo geral, entre 3 e 4 pelo que os solos onde crescem estas plantas podem ser classificado como solos ácidos.

De forma a avaliar as concentrações totais de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês obtidas nos solos da rizosfera recolhidos na mina de S. Domingos, compararam-se os teores obtidos com os valores médios presentes na crosta continental e também com outros valores citados na bibliografia.

Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007), os valores gerais para a média total do teor de cobre em diferentes tipos de solos em todo o mundo são reportados ao intervalo entre 20 e 30 ppm, e o teor de cobre na crosta continental é de 25 ppm (Wedephol, 1995). Os teores totais de cobre obtidos são superiores (oito vezes no caso do solo de *Juncus effusus* e nove vezes no caso do solo de *Erica andevalensis*) aos teores de cobre reportados como normais nos solos e revelam que os solos analisados apresentam níveis considerados tóxicos, pois valores em cobre superiores a 100 ppm indicam a presença de solos contaminados (Oliveira, 1997). De referir ainda que, o teor de cobre é mais elevado no solo da rizosfera referente à *Erica andevalensis*.

No caso do zinco, o teor médio total obtido em ambos os solos são semelhantes (110 ppm no solo de *Juncus effusus* e 113 ppm no solo de *Erica andevalensis*). Os teores totais de zinco são cerca de duas vezes superiores ao teor médio mundial de zinco em solos, 50 ppm

(Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), e ao teor de zinco na crosta continental, 65 ppm (Wedephol, 1995).

Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) o valor médio de chumbo para diferentes solos foi calculado como sendo, em média, 25 ppm e o teor de chumbo na crosta continental é de 14,8 ppm (Wedephol, 1995). Os teores totais de chumbo obtidos são muito superiores aos teores reportados como normais. Os solos da rizosfera da *Erica andevalensis* apresentam um teor médio de chumbo (2480 ppm) cerca de noventa e nove vezes superior ao valor médio de chumbo para diferentes solos enquanto que, no caso do solo da rizosfera do *Juncus effusus* é cerca de setenta vezes superior.

Tabela 4.11. Valores de PCZ e pH, e teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês das amostras de solo da rizosfera das plantas *Juncus effusus* e *Erica andevalensis*.

Amostra	PCZ	pH	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (%)	Mn (ppm)	
<i>Juncus effusus</i>	2	3,46	3,48	344	139	5340	7,7	147
	7	4,78	4,41	116	92	1204	3,4	262
	11	3,15	3,16	124	90	1754	3,1	181
	13	3,67	3,60	146	87	678	4,3	224
	14	3,94	3,82	191	128	634	3,3	218
	17	3,57	3,44	263	123	1007	5,3	229
<i>Erica andevalensis</i>	2	3,67	3,62	406	174	6550	7,9	158
	3	3,04	3,05	340	119	4170	6,7	59
	4	3,15	3,18	164	91	892	4,2	95,7
	5	2,97	3,06	217	106	2077	6,5	126
	6	2,79	2,88	239	94	3051	6,2	94
	7	3,18	3,16	185	118	1540	4,5	157
	8	2,90	2,97	182	112	1175	4,1	199
12	3,57	3,41	109	89	410	3,0	246	



O teor de ferro na crosta continental é reportado como sendo 4,32 % (Wedephol, 1995). Quanto aos teores médios de ferro obtidos em cada um dos solos verifica-se que, à excepção dos solos recolhidos perto da principal fonte de contaminação, podem ser considerados como normais. O facto da concentração total de ferro ser mais elevada junto à principal fonte de contaminação é indicativo da contaminação dos solos por parte da exploração mineira.

O manganês está associado ao ferro em processos geoquímicos, e durante os processos de alteração o manganês é oxidado em minerais e pode ser mobilizado (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). O teor médio de manganês a nível mundial é de 437 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007) e o seu teor na crosta continental é reportado como 716 ppm (Wedephol, 1995). Os teores de manganês obtidos, quer no solo da rizosfera de *Juncus effusus* quer no solo da rizosfera da *Erica andevalensis*, são muito inferiores aos teores citados na bibliografia como normais. De realçar que, todos os compostos de manganês são constituintes muito importantes do solo porque este metal é essencial à nutrição das plantas e controla a actividade microbiana dos solos e a mobilidade do manganês no solo é fortemente dependente do pH e do potencial redox (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Os factores de enriquecimento para os vários metais foram calculados de acordo com a equação descrita na secção 4.1.2 do presente estudo, e encontram-se na tabela 4.12.

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 (tabela 4.12) pode-se avaliar o grau de contaminação de cobre, zinco, chumbo e manganês na zona estudada. Os resultados indicam a existência de um enriquecimento em cobre significativo (valores de FE entre 5 e 20) e não evidenciam enriquecimento em zinco. Os valores de FE obtidos para o chumbo são muito elevados evidenciando um enriquecimento extremamente elevado em chumbo ($FE > 40$) nos solos estudados. Os valores do factor de enriquecimento em manganês são muito baixos o que demonstra que os solos estudados apresentam um estado de carência mínima em manganês.

Este estudo permite concluir que as amostras de solos da rizosfera da planta *Juncus effusus* e *Erica andevalensis* recolhidas na mina de São Domingos possuem elevadas concentrações de metais, nomeadamente cobre, ferro e chumbo, existindo um explícito enriquecimento destes metais junto à zona de maior impacto, especialmente em chumbo.

Tabela 4.12. Valores do factor de enriquecimento de cobre, zinco, chumbo e manganês obtidos para as amostras de solo digeridas por digestão total da mina de São Domingos.

Amostra	FE Cu	FE Zn	FE Pb	FE Mn	
<i>Juncus effusus</i>	2	7,7	1,2	202	0,1
	7	5,9	1,8	103	0,5
	11	6,9	1,9	164	0,4
	13	5,8	1,3	45,8	0,3
	14	10,0	2,6	55,8	0,4
	17	8,5	1,5	55,2	0,3
<i>Erica andevalensis</i>	2	8,8	1,5	241	0,1
	3	8,7	1,2	181	0,1
	4	6,7	1,4	61,7	0,1
	5	5,7	1,1	92,8	0,1
	6	6,6	1,0	143	0,1
	7	7,1	1,7	99,4	0,2
8	7,6	1,8	83,3	0,3	
12	6,2	2,0	39,7	0,5	

4.1.4.2. EXTRACÇÃO SEQUENCIAL DE SOLOS

Neste trabalho, como já referido anteriormente foi aplicado aos solos um método proposto pelo BCR (Community Bureau of Reference) e aceite geralmente como método padrão para a determinação de metais nas diferentes fracções de solo (Tokalioglu & Kartal, 2005; Ure & Davidson, 2002; Sutherland *et al.*, 2003; Pueyo *et al.*, 2008). Procedeu-se a este estudo de modo a avaliar a mobilização natural provocada nos solos e conhecer a dinâmica



dos metais presentes, e assim prever a sua biodisponibilidade e absorção por parte das plantas seleccionadas.

Na figura 4.9 apresentam-se as percentagens de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês extraídas em cada uma das fracções da extracção sequencial segundo o método BCR modificado, nas amostras de solo de *Juncus effusus* L. e *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera. As diferentes fracções da extracção sequencial segundo o método BCR modificado foram identificadas por F1, F2, F3 e F4, sendo que F1 corresponde à extraível com ácido, F2 à fracção redutível, F3 à fracção oxidável e F4 à fracção total restante.

Com base na figura 4.9, de um modo geral, verifica-se que as quantidades extraídas nas três primeiras fracções do procedimento de extracção sequencial BCR modificado são muito baixas em relação ao teor total (obtido pela soma das várias fracções da extracção sequencial). No entanto, como já foi referido na secção 4.2.3., os resultados obtidos com a aplicação deste método não se revelaram satisfatórios indicando uma ineficiente extracção nos passos intermédios face ao que seria expectável, pelo que os resultados devem ser interpretados com extrema precaução só sendo credível o teor correspondente ao primeiro passo (fracção biodisponível) e a concentração total.

A abundância absoluta do total de metais nos solos foi ferro >> chumbo > cobre > manganês ~ zinco (solo de *Erica andevalensis*) e ferro >> chumbo > cobre ~ manganês > zinco (solo de *Juncus effusus*), mostrando o elevado risco ambiental que estes metais apresentam, nomeadamente o cobre e o chumbo. A sequência decrescente obtida para a percentagem de extracção de metal biodisponível (F1, fracção solúvel em ácido) foi zinco > cobre > manganês > chumbo ~ ferro (solo de *Erica andevalensis*) e cobre ~ zinco > manganês > chumbo > ferro (solo de *Juncus effusus*). A percentagem de metais extraíveis, em relação aos metais totais no solo, mostra então que o cobre e o zinco são significativamente mais facilmente extraíveis que o chumbo e que o ferro é altamente retido nos solos.

Segundo a bibliografia consultada (Tessier *et al.*, 1979; Ure & Davidson, 2002), a primeira etapa representa a fracção mobilizável em condições ácidas débeis, que corresponderia ao metal ligado nas posições de troca, solúvel em água e ligado a carbonatos; a segunda etapa, fracção redutível, metais ligados a óxidos de ferro e manganês, e a fracção três, oxidável, corresponderia aos metais ligados à matéria orgânica e sulfuretos.

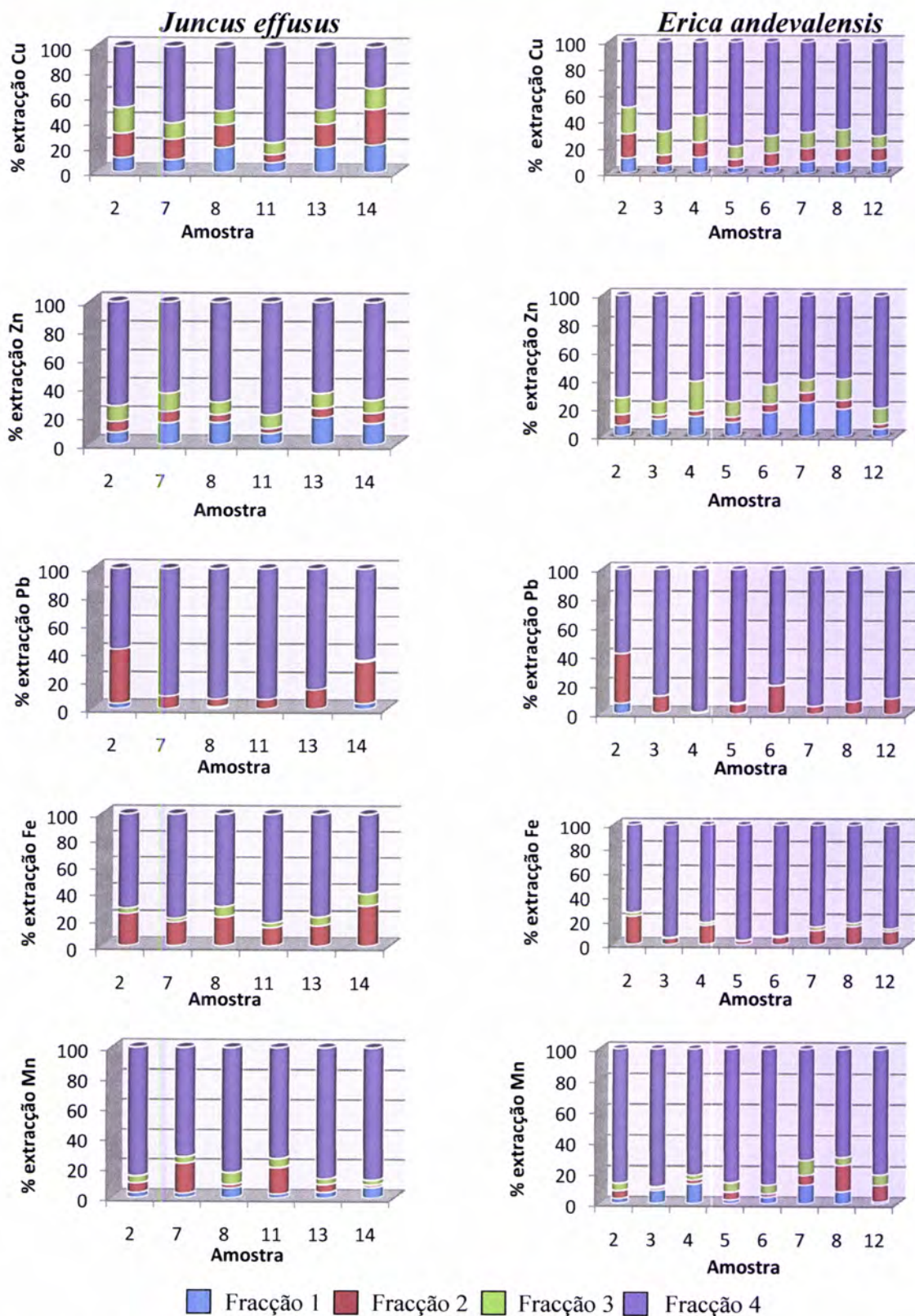


Figura 4.9. Percentagens de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês extraídas em cada uma das fracções da extração sequencial segundo o método BCR modificado nas amostras de solo de *Juncus effusus* L. e de *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera.



Da fracção biodisponível (fracção solúvel em ácido), F1, a mais perigosa para o ambiente, foram lixiviadas concentrações mais elevadas para o cobre e o zinco, mas no caso dos solos referentes ao *Juncus effusus* o rendimento de extracção é cerca do dobro quando comparado com os solos referentes à *Erica andevalensis*. Nesta etapa da extracção sequencial a percentagem de chumbo extraído é muito pequena e o ferro praticamente nem é extraído, pelo que se pode concluir que o chumbo e o ferro não se encontram na fase mineral associada aos catiões permutáveis e carbonatos.

4.1.4.3. EXTRACÇÕES SIMPLES DE SOLOS

O teor de elementos presentes na biomassa das plantas depende da disponibilidade desses mesmos elementos no solo, assim de modo a estimar a fracção biodisponível dos metais determinou-se o teor de metais biodisponíveis no solo da rizosfera, para os pontos onde foram recolhidas amostras de plantas, usando diferentes métodos extractivos que utilizam diversas soluções extractantes referenciadas na bibliografia, designadamente NaNO_3 , CaCl_2 , CH_3COOH e EDTA (Pueyo *et al.*, 2004; Feng *et al.*, 2005; Gupta *et al.*, 2007; Žemberyová *et al.*, 2007; Conesa *et al.*, 2008; Xia *et al.*, 2009). Na figura 4.10 apresentam-se os resultados obtidos para os vários metais pelos métodos de extracção supracitados nos solos de *Erica andevalensis* e *Juncus effusus*, respectivamente.

A estimativa da disponibilidade de metais para as plantas usando soluções salinas tem sido descrito como adequado (Menzies *et al.*, 2007) mas existem menos informações disponíveis sobre a correlação entre o elemento extraível e a fitodisponibilidade, especialmente quando estão envolvidas plantas selvagens (Moreno-Jiménez *et al.*, 2009).

A extracção simples com soluções salinas de NaNO_3 e CaCl_2 , em princípio, fornece informação sobre a fracção de troca, isto é, sobre os metais que se encontram adsorvidos nos minerais do solo, em particular nos filossilicatos, através de interacções electrostáticas fracas e forças de Van der Waals. De salientar, no entanto que, tal como é referenciado em alguns estudos, os baixos valores obtidos podem não corresponder à real mobilidade dos metais no sistema natural, pelo que deve ter-se algum cuidado quando se utilizam valores obtidos por este método para avaliar o potencial de lixiviação de um determinado metal (Sahuquillo *et al.*, 2003).

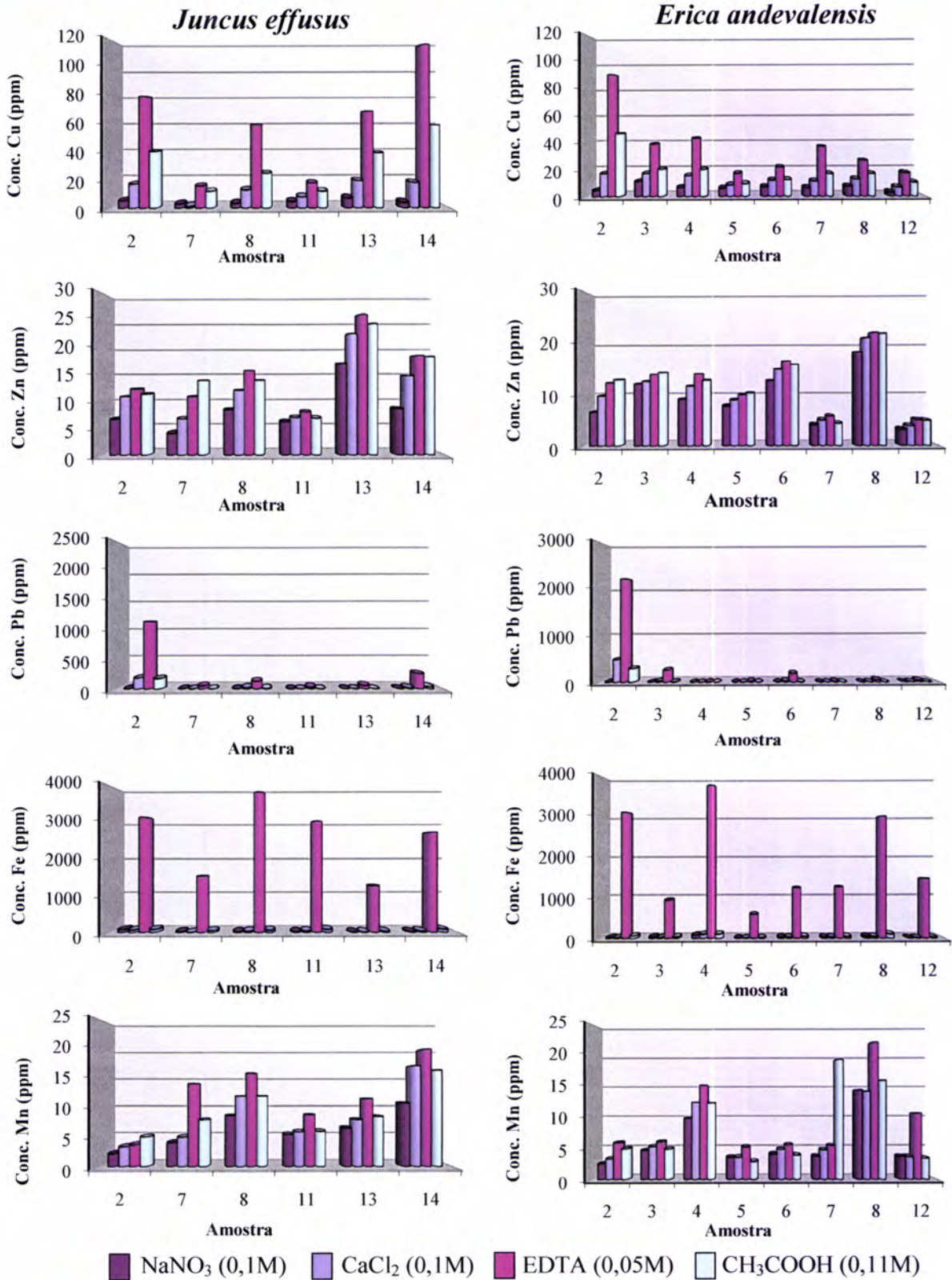


Figura 4.10. Concentração de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês obtidas através das extracções com nitrato de sódio, cloreto de cálcio, EDTA e ácido acético nas amostras de solo de *Juncus effusus* e de *Erica andevalensis*.

A extracção com CH_3COOH pretende mimetizar o efeito da lixiviação por acção das águas de escorrência (que apresentam $\text{pH} \sim 3$) nos solos, enquanto que a extracção com EDTA (ácido etileno diamino tetracético) permite obter informação sobre a mobilidade dos metais devido a processos de complexação, em particular, em metais associados a carbonatos e/ou matéria orgânica.

Na tabela 4.13 apresentam-se as percentagens de metais extraídos com nitrato de sódio, cloreto de cálcio, ácido acético e EDTA em ambos os solos da rizosfera de *Juncus effusus* e *Erica andevalensis*. Analisando a tabela 4.13 verifica-se que o EDTA é o que apresenta maiores percentagens de extracção, nomeadamente para o cobre, o chumbo e o ferro, e que as percentagens de extracção são maiores nos solos da rizosfera referente ao *Juncus effusus*.

Tabela 4.13. Percentagem dos teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e managnês extraídos dos solos com cada um dos extractantes estudados. J - *Juncus effusus* e E – *Erica andevalensis*.

Extractante		% Cu extraído		% Zn extraído		% Pb extraído		% Fe extraído		% Mn extraído	
		J	E	J	E	J	E	J	E	J	E
NaNO_3	Média	2,5	3,0	7,7	8,6	0,1	0,1	0,1	0,1	3,0	4,8
	Mínimo	1,5	1,1	4,3	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,5
	Máximo	3,7	4,1	13,2	16,4	0,2	0,2	0,1	0,2	4,8	10,2
CaCl_2	Média	6,5	5,9	11,0	10,1	1,2	1,2	0,1	0,1	4,1	5,5
	Mínimo	1,2	3,9	7,4	4,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9	1,5
	Máximo	10,4	9,4	17,5	18,8	3,6	7,5	0,2	0,3	7,4	12,9
CH_3COOH	Média	15,5	8,4	13,4	13,6	1,5	0,9	0,2	0,1	4,4	6,6
	Mínimo	8,1	4,3	7,9	5,6	0,0	0,0	0,1	0,0	2,6	1,4
	Máximo	22,3	12,3	18,9	23,8	3,9	6,9	0,2	0,3	7,1	12,8
EDTA	Média	29,5	15,9	13,8	11,4	12,3	7,6	6,1	4,0	5,7	7,3
	Mínimo	12,2	7,9	8,9	4,9	4,3	0,5	3,8	0,9	2,5	3,5
	Máximo	48,2	26,3	20,2	19,6	26,1	33,6	8,9	12,5	8,7	15,7

Os resultados das extracções simples efectuadas obtidos nos solos mostram que o EDTA foi o extractante mais efectivo na extracção de cobre. Verificou-se um rendimento de extracção superior nos solos de *Juncus effusus*, sendo mais significativo para os extractantes EDTA e CH_3COOH . A percentagem de cobre extraído com EDTA (29,5% no solo de *Juncus effusus* e 15,6 % no solo de *Erica andevalensis*) é cerca do dobro da percentagem extraída com ácido acético (15,5 % *Juncus effusus* e 8,4 % no solo de *Erica andevalensis*). No solo da rizosfera de *Erica andevalensis* o teor médio de cobre extraído com EDTA (teor de cobre fitodisponível) é de 37 ppm e o teor total médio de cobre é de 230 ppm, sendo estes valores muito semelhantes aos encontrados por Abreu *et al.* (2008).

No caso do zinco verifica-se que não existe uma diferença muito acentuada na extracção do mesmo pelos vários extractantes, uma vez que os rendimentos de extracção para os vários métodos são semelhantes, indicando que o zinco disponível estará presente em minerais do solo susceptíveis à acção dos três processos: troca catiónica, extracção ácida e complexação. A capacidade do ácido acético em extrair zinco neste sistema é em média 13 % sendo este valor bastante superior ao obtido para o chumbo (1 %) e o ferro (0,1 %), indicando que o zinco está associado a fracções mais lábeis no sistema estudado.

O chumbo só é praticamente extraído com o extractante EDTA. A amostra 2 apresenta um grande teor em chumbo quer no solos de *Juncus effusus* quer nos de *Erica andevalensis*. Na amostra recolhida neste ponto o teor em chumbo extraído pelo CH_3COOH e o CaCl_2 é semelhante com um rendimento de extracção de 7% no solo de *Erica andevalensis* e 4% no solo de *Juncus effusus*, enquanto o rendimento de extracção quando o extractante é o EDTA é 34% no solo de *Erica andevalensis* e 21% no solo de *Juncus effusus*. De referir ainda que, as percentagens de extracção para o chumbo usando os extractantes CH_3COOH e CaCl_2 são muito semelhantes. A percentagem média de extracção pelo EDTA em relação ao teor total de chumbo foi de 12,3 % (solo de *Juncus effusus*) e 7,6 % (solos de *Erica andevalensis*), valores muito superiores ao cloreto de cálcio (1,2% em ambos os solos) e ao ácido acético (1,5 % no solo de *Juncus effusus* e 0,9 % no solo de *Erica andevalensis*). No caso do chumbo o ácido acético tem baixa eficiência de extracção comparado com outros extractantes (CaCl_2 e EDTA).

Analisando os resultados das diferentes extracções simples efectuadas, verifica-se que o EDTA é o único extractante usado que apresenta eficiência de extracção de ferro, permitindo remover maior quantidade de ferro dos solos que os restantes extractantes usados, o que indica que o ferro é mais facilmente removido por processos de complexação (com



rendimentos de extracção de 4% e 6% para os solos de *Erica andevalensis* e *Juncus effusus*, respectivamente) do que por processos de lixiviação ácida ou de troca catiónica, sendo que nestes processos a percentagem de extracção é em média de 0,1%.

O teor em manganês extraído é da mesma ordem de grandeza tendo em conta qualquer um dos extractantes usados, verificando-se ainda que os rendimentos de extracção para os vários extractantes usados são superiores no caso dos solos de *Erica andevalensis*.

Para efeitos de avaliação da mobilidade e biodisponibilidade dos metais considerou-se que os resultados obtidos por extracção com EDTA seriam mais apropriados, pelo que estes resultados foram utilizados para a determinação dos coeficientes de transferência solo-planta. A razão da escolha do EDTA prende-se com a elevada capacidade complexante no que diz respeito a metais (Martínez, 2000; Xia *et al.*, 2009) e capacidade de mobilização de metais das fracções menos solúveis em água para fracções mais solúveis. Muitos estudos mostraram que o EDTA é eficaz na remoção de chumbo, zinco e cobre de solos contaminados, embora a eficiência da extracção dependa de muitos factores tais como a quantidade de metal no solo, a concentração da solução de EDTA, o pH e a composição da matriz do solo (Papassiopi *et al.*, 1999; Xia *et al.*, 2009). Por outro lado, o EDTA é considerado um extractante mais agressivo que o ácido acético, podendo extrair além de metais trocáveis, os metais das superfícies dos óxidos e dos colóides orgânicos (Alloway, 1995) e, face a outros extractantes, possui a vantagem de apresentar um baixo grau de biodegradabilidade no solo (Xia *et al.*, 2009).

4.1.4.4. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE COBRE, ZINCO, CHUMBO, FERRO E MANGANÊS NAS PLANTAS ESTUDADAS

De modo a estudar a capacidade fitoextractante das plantas autóctones em estudo correlacionou-se a concentração fitodisponível (usando o extractante EDTA, como já anteriormente referido) com as concentrações dos metais nas raízes das espécies de plantas estudadas, *Juncus effusus* L. e *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera. As plantas aqui estudadas crescem exclusivamente sobre os solos desenvolvidos sobre os sedimentos ao longo das margens da linha de água da mina de São Domingos que transporta águas ácidas da exploração mineira abandonada.

Na área de São Domingos várias espécies de plantas têm sido reconhecidas como tolerantes a ambientes mineiros, sendo a planta *Erica andevalensis* uma delas (Abreu *et al.*,

2008). A *Erica andevalensis* apresenta características muito interessantes, esta planta foi identificada mais recentemente em Portugal do que em Espanha e na Faixa Piritosa Ibérica (FPI) Portuguesa, segundo se conhece, cresce exclusivamente na área mineira de São Domingos (ribeira de drenagem ácida da mina) (Abreu *et al.*, 2008).

Na figura 4.11 apresentam-se as concentrações de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês obtidas nas amostras de *Juncus effusus* e de *Erica andevalensis*, e encontra-se também assinalado o teor fitodisponível (extraído com EDTA) dos respectivos solos com uma linha a vermelho. No caso do *Juncus effusus* apresentam-se os teores ao nível da parte aérea, nós (como já referido anteriormente, os nós correspondem a uns bolbos localizados entre a parte aérea e a raiz) e raiz, e no caso da *Erica andevalensis* ao nível da parte aérea e raiz.

Os teores de cobre nas plantas variam muito e são controlados por vários factores, a mobilidade do cobre e as propriedades da planta desempenham papéis importantes (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). O cobre é um micronutriente para as plantas e desempenha importantes funções em processos fisiológicos e bioquímicos. Dependendo da tolerância da planta, plantas que crescem em ambientes poluídos em cobre tendem a acumular quantidades elevadas deste metal (Kabata-Pendias e Mukherjee, 2007). Na raiz ou rizosfera o cobre encontra-se na forma complexa mas a sua captação e translocação é função da actividade de Cu^{2+} e o pH do solo desempenha um papel importante na disponibilidade e toxicidade para muitas plantas terrestres (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Os teores em cobre são mais elevados ao nível da raiz tanto para o *Juncus effusus* como para a *Erica andevalensis*. No caso do *Juncus effusus* o teor em cobre máximo é de 450 ppm (amostra 8) e no caso da *Erica andevalensis* é de 250 ppm (amostra 3). Em ambas as plantas os valores de cobre ao nível da parte aérea não vão muito além dos 50 ppm. Os teores em cobre nas plantas avaliadas são muito elevados, superando o intervalo de concentrações consideradas tóxicas para as plantas, o qual é 20-100 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), nomeadamente ao nível das raízes. Os teores em cobre na raiz do *Juncus effusus* e da *Erica andevalensis* são superiores aos teores em cobre nos solos extraídos por EDTA, sendo esta diferença mais significativa no caso da *Erica andevalensis*. Este facto parece indicar que o cobre é acumulado na planta ao nível da raiz, o que está de acordo com o relatado por Kabata-Pendias (2004), quanto ao facto do cobre ser acumulado preferencialmente na raiz, onde se encontra, quase inteiramente sob formas complexadas, justificando a restrita translocação do elemento para a parte aérea das espécies estudadas.

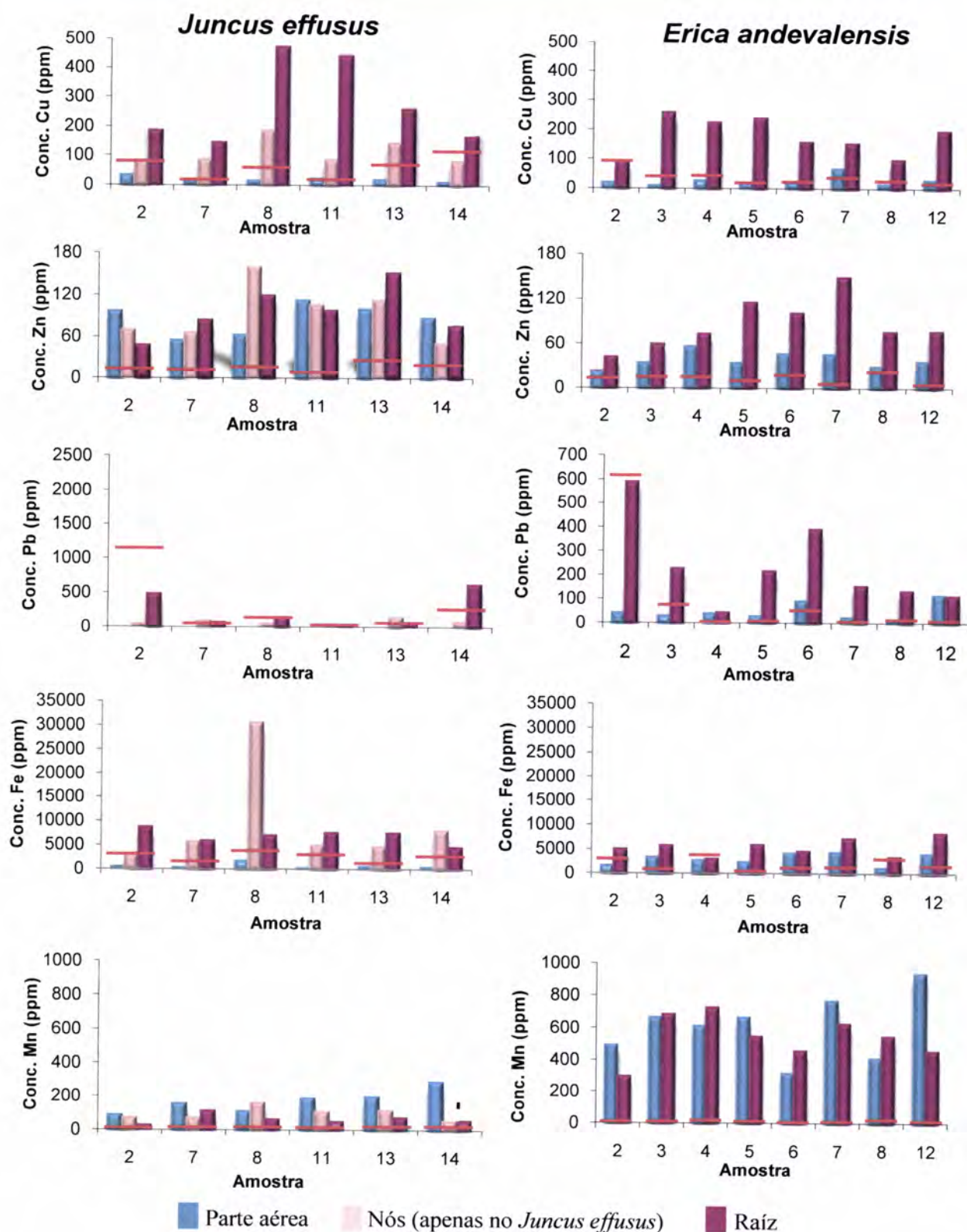


Figura 4.11. Concentrações de cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês obtidas nas amostras de *Juncus effusus* e de *Erica andevalensis*. A linha a vermelho representa o teor em cada um dos metais extraídos dos respectivos solos com o extractante EDTA.

Os teores em zinco nas plantas estudadas são mais elevados ao nível da raiz, sendo o teor máximo de zinco no *Juncus effusus* e na *Erica andevalensis* de 140 ppm e 150 ppm, respectivamente. Os teores de zinco obtidos nas plantas são considerados normais (25-150 ppm segundo Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), sendo que quando a sua concentração excede 300-400 ppm são esperados efeitos tóxicos de zinco nas plantas (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). A mobilidade do zinco depende da espécie de planta e do seu estado de nutrição em zinco. As plantas estudadas apresentam teores em zinco superiores aos teores no solo extraídos com o extractante EDTA, tanto ao nível da parte aérea como da raiz. Assim, os resultados parecem indicar que praticamente todo o zinco disponível no solo foi captado pelas plantas, o que pode eventualmente dever-se ao próprio metabolismo da planta, ou seja, à necessidade de nutrição desta relativamente a este elemento, como micronutriente. Segundo Kabata-Pendias & Mukherjee (2007) a rizosfera joga um papel importante na concentração de zinco nas raízes, parecendo ocorrer aumento do teor de zinco no solo da rizosfera quando comparado com o teor no solo envolvente.

A variação do teor de chumbo nas plantas é fortemente influenciada por factores ambientais. A absorção de chumbo pela raiz é passiva e, portanto, a sua taxa de captação a partir de solos é bastante baixa. Por outro lado, o chumbo é acumulado nas raízes e a sua translocação para a parte aérea é muito limitada (Kabata-Pendias, 2004). Contudo, um aumento do teor de chumbo em algumas plantas tem sido usado como um indicador muito bom para a prospecção geoquímica (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). No presente estudo é perfeitamente clara a presença maioritária de chumbo ao nível da raiz parecendo que não existe translocação deste metal da raiz para a parte aérea em ambas as plantas analisadas (*Erica andevalensis* e *Juncus effusus*), o que indica que o chumbo é retido ao nível das raízes e que as plantas possuem um bom mecanismo de defesa em relação a este metal. Estes resultados parecem ser consistentes com os obtidos por Abreu *et al.* (2008) para a *Erica andevalensis*. Oliva *et al.* (2009) usaram microscopia electrónica de varrimento para localizar metais em tecidos da *Erica andevalensis* e verificaram que o chumbo se localiza dentro de tecidos epidérmicos da raiz o que indica que o seu sequestro numa matriz externa pode representar um mecanismo de tolerância desta espécie. A epiderme da raiz desempenha um papel importante na retenção/imobilização de alguns elementos, evitando completamente a translocação de chumbo para a parte aérea (Oliva *et al.*, 2009). No caso do *Juncus effusus* o teor máximo obtido ao nível da raiz é de 600 ppm enquanto que no caso da *Erica andevalensis* é de 120 ppm. Considerando o intervalo de concentrações normal em plantas (2-



10 ppm, segundo Kabata-Pendias & Pendias, 2001) verifica-se que apenas ao nível da parte aérea da planta *Juncus effusus* os teores de chumbo são considerados normais. Sendo assim, os nós e as raízes da planta *Juncus effusus*, tal como a parte aérea e as raiz da planta *Erica andevalensis*, apresentam teores de chumbo considerados fitotóxicos, 30-300 mg Kg⁻¹ (Kabata – Pendias & Pendias, 2001). As plantas não apresentaram, no entanto, qualquer sintoma de fitotoxicidade provocada pelo chumbo, o que pode indicar a presença de mecanismos de tolerância desenvolvidos pelas plantas. A biodisponibilidade de chumbo no solo é limitada, mas pode ser melhorada na presença de matéria orgânica e baixos valores de pH. A capacidade de troca do solo é fundamental na determinação da disponibilidade de chumbo para as plantas (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Comparando os teores em chumbo nas plantas com os teores biodisponíveis no solo determinados por extracção com EDTA verifica-se que o chumbo apresenta um comportamento distinto quando comparado com outros metais estudados, uma vez que para algumas amostras os teores de chumbo extraídos dos solos são superiores aos teores detectados nas plantas. Assim, embora o chumbo se encontre biodisponível os resultados parecem indicar que este elemento não é absorvido pelas plantas em estudo.

Segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001) o teor normal de ferro nas plantas em geral varia entre 18 e 1000 ppm. A planta *Juncus effusus* apresenta teores em ferro considerados fitotóxicos ao nível dos nós e das raízes, mas a parte aérea desta planta apresenta teores considerados normais. Por outro lado a planta *Erica andevalensis* apresenta teores superiores a 1000 ppm de ferro quer na parte aérea quer na raiz, níveis estes considerados fitotóxicos. No entanto, segundo Kabata-Pendias & Pendias (2001), as concentrações elevadas de nutrientes como o cálcio e a sílica podem aumentar a tolerância ao ferro dentro da própria planta, sendo possivelmente esta uma das explicações para os elevados teores de ferro encontrados nas plantas estudadas. São várias as espécies de ferro que podem ser absorvidas, sobretudo Fe²⁺, mas também Fe³⁺ e Fe quelatizado. As raízes das plantas podem reduzir Fe³⁺ a Fe²⁺, que é fundamental na absorção de ferro pela maioria das plantas ((Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

Os teores de manganês nas plantas resultam das características das plantas e do teor de manganês disponível no solo, o que é grandemente controlado pelas propriedades do solo. Embora a absorção de manganês seja controlada metabolicamente, a sua absorção passiva, especialmente a teores elevados e/ou tóxicos, também é observada (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). A função mais importante do manganês em plantas está relacionada com

processos de oxidação-redução (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). No presente estudo, o manganês quando comparado com os outros metais estudados apresenta um comportamento distinto na medida em que os teores mais elevados são ao nível da parte aérea. O teor de manganês máximo ao nível da parte aérea é de 300 ppm para o *Juncus effusus* e de 900 ppm para a *Erica andevalensis*, encontrando-se este último teor no intervalo tóxico deste elemento para a maioria das plantas, 400-1000 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Tal como se verificou para o zinco, no caso do manganês os teores na parte aérea e na raiz das plantas são sempre superiores aos teores extraídos com EDTA nos solos, o qual pode dever-se ao facto do manganês, à semelhança do zinco, também ser um elemento essencial na nutrição das plantas.

Para avaliar a transferência do metal do solo para as plantas e estabelecer a sequência relativa da mobilidade dos metais analisados (Kubová *et al.*, 2008; Abreu *et al.*, 2008; Deng *et al.*, 2004), foram calculados os coeficientes de transferência solo-planta (CT) pela razão entre a concentração total do metal na planta (parte aérea + raiz) e a concentração total do metal no solo onde a planta cresceu (tabela 4.14). Este coeficiente representa a capacidade de uma espécie para acumular o elemento e pode também ser um indicador indirecto da fracção biodisponível do elemento no solo (Abreu *et al.*, 2008). A maioria das plantas têm uma $CT < 1$ para metais traço, no entanto, existem algumas espécies de plantas que podem ser considerados acumuladoras quando $CT > 1$ (Abreu *et al.*, 2008). Os resultados obtidos para os coeficientes de transferência solo-planta estão de acordo com os conhecimentos actuais e mostram a capacidade das raízes da planta para captarem os metais apresentados nas formas de troca na solução do solo. De referir ainda que o chumbo e o ferro apresentam coeficientes de transferência solo-planta muito baixos em ambas as plantas estudadas o que parece indicar que estes elementos não são acumulados por estas plantas.

De acordo com vários autores (Sun *et al.*, 2008; Abreu *et al.*, 2008) os parâmetros de fitoextração mais importantes na avaliação das características de hiperacumulação das plantas são o factor de translocação (FT) e o factor de bioacumulação (FB). O FT refere-se ao movimento ou à transferência do metal, da raiz para a parte aérea da planta e traduz a razão entre a concentração de ião metálico na parte aérea e raiz da planta, permitindo avaliar a capacidade de uma determinada planta em translocar metais das raízes para a parte aérea (Barrutia *et al.*, 2009). O FB reflecte a capacidade da planta para absorver o elemento a partir do solo quando ocorre numa forma disponível. Portanto, quando elementos traço são considerados, e na falta de sinais de fitotoxicidade, o FB representa o nível de tolerância da

planta para um elemento potencialmente tóxico e a planta será tolerante se $FB > 1$ (Abreu *et al.*, 2008).

Uma concentração do metal na raiz muito superior à encontrada na parte aérea das plantas pode ser o resultado de um mecanismo de exclusão, o qual impede o transporte do metal da raiz para a parte aérea. O desenvolvimento deste mecanismo de protecção é comum a um grande número de plantas, no entanto é o inverso do que acontece com plantas hiperacumuladoras, as quais devem apresentar factores de translocação superiores a um.

Tabela 4.14. Valores do coeficiente de transferência para cada um dos metais analisados referentes ao *Juncus effusus* e à *Erica andevalensis*.

Planta	Amostra	Coeficiente de Transferência solo-planta (CT)				
		Cu	Zn	Pb	Fe	Mn
<i>Juncus effusus</i>	2	0,63	1,04	0,09	0,04	0,77
	7	1,39	1,51	0,06	0,18	1,02
	8	3,91	2,03	0,08	1,05	0,92
	11	3,16	2,40	0,03	0,12	1,04
	13	1,44	1,95	0,05	0,16	1,21
	14	0,67	1,32	0,61	0,16	1,47
<i>Erica andevalensis</i>	2	0,28	0,36	0,10	0,08	4,97
	3	0,79	0,77	0,06	0,13	22,94
	4	1,53	1,42	0,10	0,13	13,91
	5	1,18	1,39	0,12	0,12	9,58
	6	0,74	1,54	0,16	0,14	8,23
	7	1,17	1,64	0,12	0,26	8,83
	8	0,62	0,93	0,13	0,11	4,80
	12	2,05	1,25	0,33	0,40	5,67

As plantas consideradas hiperacumuladoras são as que apresentam as seguintes concentrações na parte aérea: 100 mg.kg^{-1} para o cádmio, 1000 mg.kg^{-1} para o níquel, cobre, cobalto, chumbo, e 10000 mg.kg^{-1} para o zinco e o manganês (Fellet *et al.*, 2007; Agunbiade *et al.*, 2009), e ainda que possuam um factor de translocação (FT,) superior a 1 e factor de bioacumulação (razão da concentração de ião metálico presente na planta e no solo) também superior a 1 (Sun *et al.*, 2008). De acordo com Zhao *et al.* (2003), o factor de bioacumulação (BF) é mais importante do que a concentração por si só quando se considera o potencial de fitoextração de uma determinada espécie. Os dados do rendimento do primeiro passo da extração sequencial segundo o método BCR modificado, extraível com ácido, e os coeficientes de transferência solo-planta podem ser aplicados à previsão da mobilidade qualitativa dos metais em diferentes sistemas de solo (Kubová *et al.*, 2008).

Para caracterizar as plantas estudadas quanto à absorção de metais, procedeu-se à determinação do factor de translocação (tabela 4.15) e do factor de bioacumulação (tabela 4.16). Através da análise destes factores é possível comparar a capacidade (aptidão) das diferentes espécies de plantas na captação de metais de solos contaminados, e o transporte dos mesmos para as partes aéreas.

Os resultados dos factores de translocação e de bioacumulação mostram que o zinco e o manganês são os mais fitodisponíveis. Estes metais são significativamente absorvidos e acumulados por quase todas as plantas. O manganês é caracterizado pelos maiores coeficientes de transferência solo-planta e a maior fitoacumulação. Em contraste, os resultados obtidos para o chumbo e o ferro parecem indicar que estes elementos não são absorvidos pelas plantas estudadas. As razões folha/raiz são <1 para o cobre, o chumbo e o ferro, o que demonstra que o transporte destes elementos da raiz para as folhas não se faz livremente. Pela observação das razões de concentração obtidas para o manganês verifica-se notoriamente valores mais elevados na parte aérea do que na raiz, nomeadamente no caso do *Juncus effusus*, verificando-se aqui que o transporte de manganês entre a raiz e a parte aérea da planta não é restringido. Convém referir aqui, como hipótese a considerar, uma possível explicação para o facto de o *Juncus effusus* não apresentar restrições ao transporte de zinco e manganês. Os teores de zinco e manganês no solo e nas plantas não são considerados fitotóxicos pelo que o facto de algumas amostras de plantas estudadas acumularem estes metais ao nível da parte aérea pode dever-se ao próprio metabolismo da planta, ou seja, à sua necessidade como micronutriente.

Com base nas extracções, o cobre é o elemento mais móvel de entre os estudados e os valores obtidos para FB indicam que a transferência de solo-planta é elevada, no entanto, os valores obtidos para FT mostram que existe uma baixa translocação deste da raiz para a parte aérea. A baixa translocação de cobre para a parte aérea está de acordo com os resultados observados em plantas tolerantes a cobre, o que indica que a retenção nas raízes é um dos mecanismos mais importantes na tolerância de cobre (Oliva *et al.*, 2009).

Tabela 4.15. Valores do factor de translocação para cada um dos metais analisados no *Juncus effusus* e na *Erica andevalensis*.

Planta	Amostra	Factor de Traslocação (FT)				
		Cu	Zn	Pb	Fe	Mn
<i>Juncus effusus</i>	2	0,17	2,00	-	0,16	3,25
	7	0,11	0,66	-	0,05	1,45
	8	0,03	0,53	-	0,06	1,80
	11	0,05	1,14	-	0,05	4,05
	13	0,07	0,66	-	0,12	2,86
	14	0,07	1,15	-	0,05	5,72
<i>Erica andevalensis</i>	2	0,21	0,51	0,07	0,32	1,66
	3	0,04	0,55	0,13	0,58	0,97
	4	0,12	0,76	0,88	0,89	0,84
	5	0,07	0,28	0,13	0,40	1,22
	6	0,13	0,45	0,23	0,89	0,69
	7	0,43	0,30	0,16	0,59	1,22
	8	0,15	0,37	0,09	0,35	0,75
	12	0,14	0,45	0,18	0,48	2,06

Tabela 4.16. Valores do factor de bioacumulação para cada um dos metais analisados referentes ao *Juncus effusus* e à *Erica andevalensis*.

Planta	Amostra	Factor de Bioacumulação (FB)				
		Cu	Zn	Pb	Fe	Mn
<i>Juncus effusus</i>	2	2,74	11,71	0,42	1,09	30,54
	7	10,32	12,82	1,37	4,04	19,02
	8	8,12	11,66	1,11	8,46	10,62
	11	25,84	25,94	0,59	1,75	26,96
	13	4,01	9,67	0,50	4,23	23,12
	14	1,53	8,81	2,36	3,15	16,95
<i>Erica andevalensis</i>	2	1,25	5,11	0,29	2,11	133,1
	3	6,88	6,58	0,98	9,52	222,9
	4	5,81	9,19	18,82	1,50	88,37
	5	15,00	14,73	12,15	13,53	230,8
	6	8,15	8,83	2,55	6,96	138,3
	7	5,90	33,14	10,43	9,14	255,4
	8	4,23	4,72	2,97	1,55	43,46
	12	12,94	21,78	4,17	8,42	131,3

O chumbo é um metal fitotóxico e sem qualquer função bioquímica conhecida nas plantas, inibindo a actividade de muitas enzimas que regulam o metabolismo normal das plantas. Esperavam-se também teores elevados nos tecidos vegetais da parte aérea da planta, mas o chumbo é um dos metais menos móvel nos solos. Os valores do factor de transferência solo-planta no caso do chumbo mostram que a capacidade de captação/absorção do chumbo pelas plantas estudadas é muito baixa.

O ferro também pode ser considerado um micronutriente importante para a planta, mas a elevados teores este pode ser tóxico. Verificaram-se teores muito elevados de ferro nos solos, mas os coeficientes de transferência solo-planta assim como os valores da extracção



para o 1º passo, extraível com ácido, são muito baixos pelo que o teor de ferro fitodisponível e a sua mobilidade solo-planta é muito baixa. Os valores das concentrações de ferro na *Erica andevalensis* são relativamente elevados quando comparados com os reportados por Abreu *et al.* (2008) reflectindo um enriquecimento da fracção fitodisponível de ferro nos solos pela drenagem ácida da mina. Um estudo realizado por Oliva *et al.* (2009) onde foram analisados os tecidos de *Erica andevalensis* por microscopia electrónica de varrimento para localizar metais mostrou que o ferro se encontrava uniformemente distribuído nas folhas, enquanto que nas raízes estava predominantemente retido nas paredes celulares da epiderme.

O manganês é um metal ubíquo na crosta terrestre e é caracterizado como essencial mas a elevadas concentrações também possui efeitos tóxicos. As concentrações são mais elevadas nas folhas que nas raízes e solos da planta, verificando-se uma fitoacumulação considerável nos tecidos aéreos da planta e elevados coeficientes de transferência solo-planta. Ambas as espécies são acumuladoras de manganês, como demonstrado pelo coeficiente de transferência solo-planta. Esta capacidade de acumulação de manganês também foi relatada para a *Erica andevalensis* por Abreu *et al.* (2008) e Oliva *et al.* (2009).

Deng *et al.* (2004) estudaram a acumulação de chumbo, zinco e cobre por 12 plantas em locais contaminados por metais, sendo uma das plantas estudadas o *Juncus effusus*, e verificaram que as plantas cresciam nestes locais e exibiram elevada tolerância aos metais. Esse estudo mostrou que o *Juncus effusus* pode colonizar locais com uma vasta gama de concentrações de metais em solos/sedimentos (141-15138 ppm Pb, 306-10606 ppm Zn e 31-860 ppm Cu).

Considerando o comportamento tolerante em condições ambientais extremas, as espécies estudadas, *Erica andevalensis* e *Juncus effusus* podem ser de grande importância para a recuperação de áreas mineiras de sulfuretos, com condições climáticas compatíveis com a sua reprodução e crescimento, pela estabilização física e química de solos contaminados e até mesmo de resíduos de escombreira. A exclusão e mecanismos de tolerância adoptados por estas espécies para sobreviver em zonas mineiras indicam que podem ser usadas com sucesso na re-vegetação de áreas contaminadas.

4.2. MINA DA MOSTARDEIRA

4.2.1. RESÍDUOS DE ESCOMBREIRA

Realizaram-se ensaios de distribuição granulométrica em duas amostras de resíduos de escombreira. Os resultados mostram que os resíduos de escombreira apresentam uma granulometria maioritariamente superior a 2 mm e um comportamento muito semelhante (figura 4.12.).

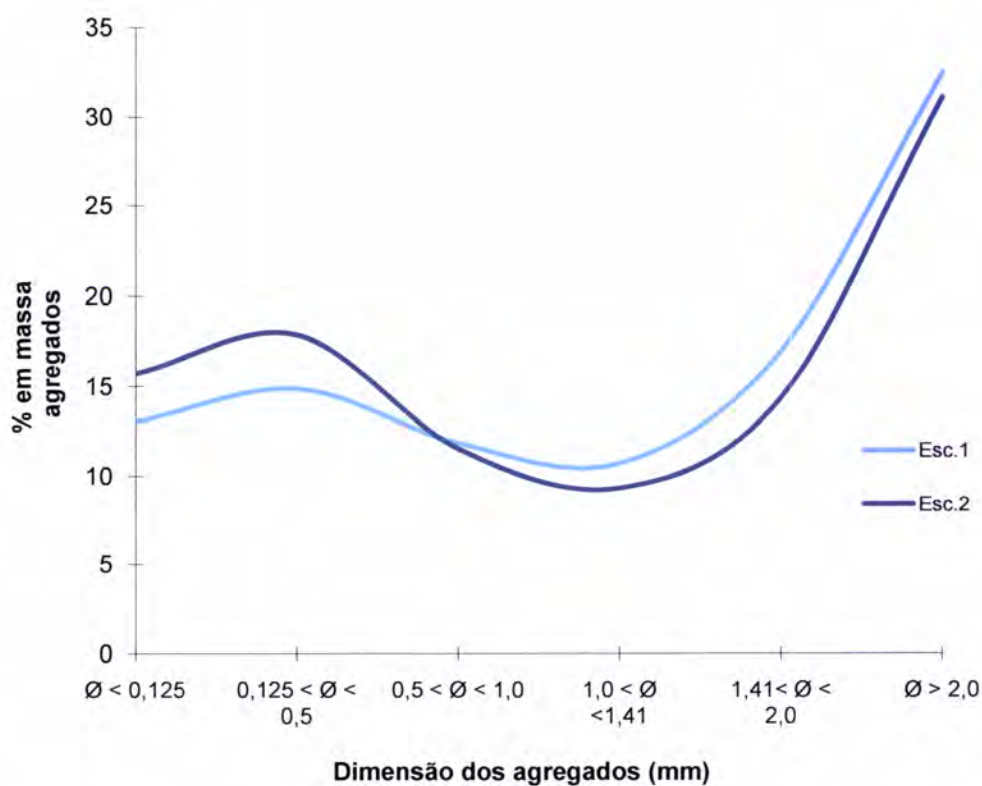


Figura 4.12. Distribuição granulométrica das amostras de resíduo de escombreira.

Na tabela 4.17, apresentam-se os valores de PCZ e os teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e arsénio obtidos após digestão total das amostras recolhidas de sedimentos e resíduos de escombreira.



No que diz respeito ao PCZ, verifica-se que o material de escombreira apresenta valores muito ácidos demonstrando a existência de um processo natural e activo, no qual ocorre a oxidação dos minerais de sulfuretos presentes nos resíduos acumulados na escombreira.

Analisando os teores de metais obtidos por digestão total dos resíduos de escombreira (Esc_i) verifica-se que os resíduos de escombreira são ricos em metais a um nível susceptível de ser tóxico para o ecossistema como definido por Nimick & Moore (1991).

Tabela 4.17. Valores de ponto de carga zero e teores de cobre, zinco, chumbo, ferro e arsénio obtidos após digestão total nas amostras recolhidas de resíduos de escombreira (Esc_i).

Amostra	Granulometria (mm)	PCZ	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (%)	As (%)
Esc1	< 0,125	1,73	8360	49,9	184	15,5	1,1
	0,5<Ø<0,125		14800	53,0	141	18,2	
Esc2	< 0,125	1,92	7510	45,9	303	34,0	1,9
	0,5<Ø<0,125		10200	53,4	180	33,4	
	1<Ø<0,5		12000	63,7	251	33,6	

Os teores em cobre são cerca de 300 a 400 vezes superiores ao valor de cobre na crosta continental, 25 ppm (Wedephol, 1995) e os teores são mais elevados nos resíduos de escombreira com uma granulometria entre 0,125 mm e 0,5 mm. Para os resíduos de escombreira de granulometria mais fina os teores de cobre situam-se entre 7510 e 8360 ppm.

Para o zinco, os teores mantêm-se praticamente constantes (mesma ordem de grandeza) para todas as granulometrias. O teor de zinco nos resíduos de escombreira aproxima-se do teor na crosta continental, 65 ppm (Wedephol, 1995), não o superando.

Os teores em chumbo obtidos são cerca de 9 a 20 vezes superiores ao teor de chumbo na crosta continental, 14,8 ppm (Wedephol, 1995), o teor de chumbo é mais elevado nos resíduos de escombreira de granulometria mais fina, < 0,125 mm.

Gamas de valores ente 16% e 34% de ferro foram obtidos para os resíduos, na fracção de granulometria mais fina. O teor de ferro na crosta continental é de 4,32% (Wedephol,

1995), e o teor em ferro obtido nos resíduos de escombreira analisados superam este valor cerca de 4 a 8 vezes.

Os resíduos de escombreira analisados apresentam uma gama de valores entre 1,1 e 1,9% de arsénio, estes teores são elevadíssimos, sendo anormalmente elevados quando comparados com o teor de arsénio na crosta continental, 1,7 ppm (Wedephol, 1995), superando este valor cerca de 6500 a 11000 vezes. Os resíduos de escombreira apresentam um explícito enriquecimento de arsénio mostrando a sua perigosidade para o meio ambiente devido à presença deste elemento bastante tóxico. Os estados de oxidação do arsénio vulgarmente encontrados no solo são As(III) e As(V), principalmente nas formas inorgânicas (como oxianíons), e estas podem ser convertidas para três formas orgânicas pela acção de microorganismos. O As(III) é mais móvel, mais tóxico e mais solúvel que o As(V). A maior mobilidade do As(III) pode ser explicada pela natureza da interacção desta espécie com a superfície dos sólidos presentes nos solos realizando complexação superficial, enquanto que o As(V) faz troca de ligante (Deschamps *et al.*, 2005). Em solos ácidos e redutores são mais comuns os óxidos de As^{3+} e sulfuretos de arsénio.

Os resultados da digestão total dos resíduos de escombreira demonstram que os resíduos de escombreira podem reagir com a água e produzir lixiviados com elevadas concentrações de metais e pH ácido. Por causa deste potencial é importante a existência de uma ferramenta que possa ajudar a quantificar e compreender a lixiviação destes materiais e as reacções químicas que podem ocorrer quando o material entrar em contacto com a água. Outra preocupação é a consequência directa ou indirecta da captação de metais potencialmente tóxicos a partir desses lixiviados na cadeia alimentar (Dungan & Dees, 2009; Yang *et al.*, 2007). O método 1312 da EPA foi usado neste trabalho para determinar o potencial de lixiviação de metais e prever a sua mobilidade (USEPA, 1994). Este método simula como a precipitação natural poderia lixiviar os resíduos mineiros ou outros materiais de modo a determinar a acidez e a libertação de metais desses materiais. Na figura 4.13, apresentam-se os resultados dos ensaios de lixiviação dos resíduos de escombreira sob a forma de histograma em percentagem de metal lixiviado em relação ao teor total da amostra.

Os resultados de lixiviação nas diferentes fracções das amostras de resíduos de escombreira demonstram que, para o caso do ferro e do cobre, os teores de metais lixiviados são aparentemente independentes da granulometria. Estes resultados parecem indicar que, nos sedimentos mais afastados, os metais encontram-se em espécies menos lixiviáveis. No caso

do zinco, pelo contrário, os resultados parecem indicar que a fracção mais fina é mais facilmente lixiviável.

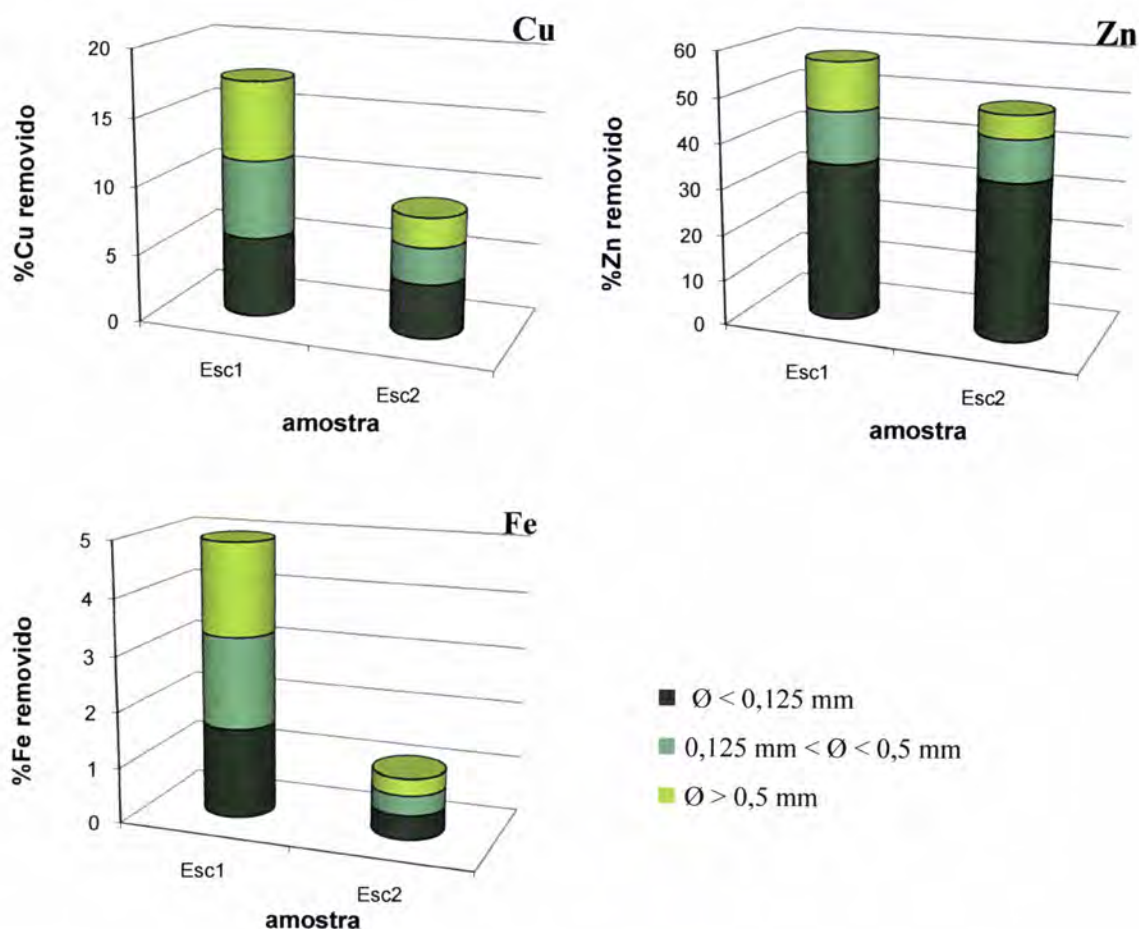


Figura 4.13. Representação gráfica dos resultados de lixiviação obtidos nos resíduos de escombreira (Esc_i) separados pelas diversas fracções granulométricas.

4.2.2. SOLOS

Para abordar a mina da Mostardeira efectuou-se inicialmente um estudo exploratório da zona amostrada realizando-se digestão parcial de amostras de solo segundo Fey *et al.*, 2000. Esta digestão parcial ou lixiviação foi concebida para dissolver componentes de oxohidróxidos de alumínio, ferro e manganês em amostras de solo e/ou sedimentos (Fey *et*

al., 1999; Fey *et al.*, 2000). Este estudo preliminar permitiu determinar a perigosidade da escombreira em relação à dispersão dos metais desta para a zona envolvente, delinear a zona de maior contaminação, localizar a fonte de material contaminado e ajudou também a compreender o transporte de elementos dissolvidos e particulados. No entanto, pareceu oportuno e importante um estudo mais aprofundado de modo a conhecer os teores totais dos elementos estudados e para se obter uma visão global dos metais potencialmente tóxicos para o meio ambiente, com probabilidade de entrarem na cadeia alimentar. Assim, no sentido de caracterizar adequadamente os solos na área em estudo procedeu-se à digestão total de algumas amostras que permite a extracção de todos os elementos presentes na amostra.

Na figura 4.14, apresentam-se os resultados de ponto de carga zero para os solos amostrados de acordo com a sua distribuição geográfica.

Na figura 4.15 apresenta-se a distribuição geográfica do teor de arsénio após digestão total das amostras de resíduos de escombreira. Nas figuras 4.16 a 4.23, apresentam-se respectivamente as distribuições geográficas dos teores de cobre, zinco, chumbo e ferro obtidos após digestão parcial e após digestão total das amostras de solo recolhidas na zona de estudo.

Como se pode verificar na figura 4.14, os valores de pH são extremamente baixos junto à zona de escombreira aumentando gradualmente com o afastamento à zona de contaminação. O pH apresenta uma distribuição bimodal, o que aponta para a existência de uma diferença significativa deste parâmetro nas duas zonas, escombreira ($\text{pH}_{\text{med}}= 3,5$) e olival ($\text{pH}_{\text{med}}= 5,1$).

Como se pode ver nas figuras 4.15 a 4.23, os resultados mostram que na zona estudada os teores de cobre, chumbo, ferro e arsénio possuem uma distribuição distinta entre a zona de escombreira e a zona de olival. A área estudada apresenta assim duas áreas distintas separadas pela linha de água, isto é, a zona de escombreira e a zona de olival.

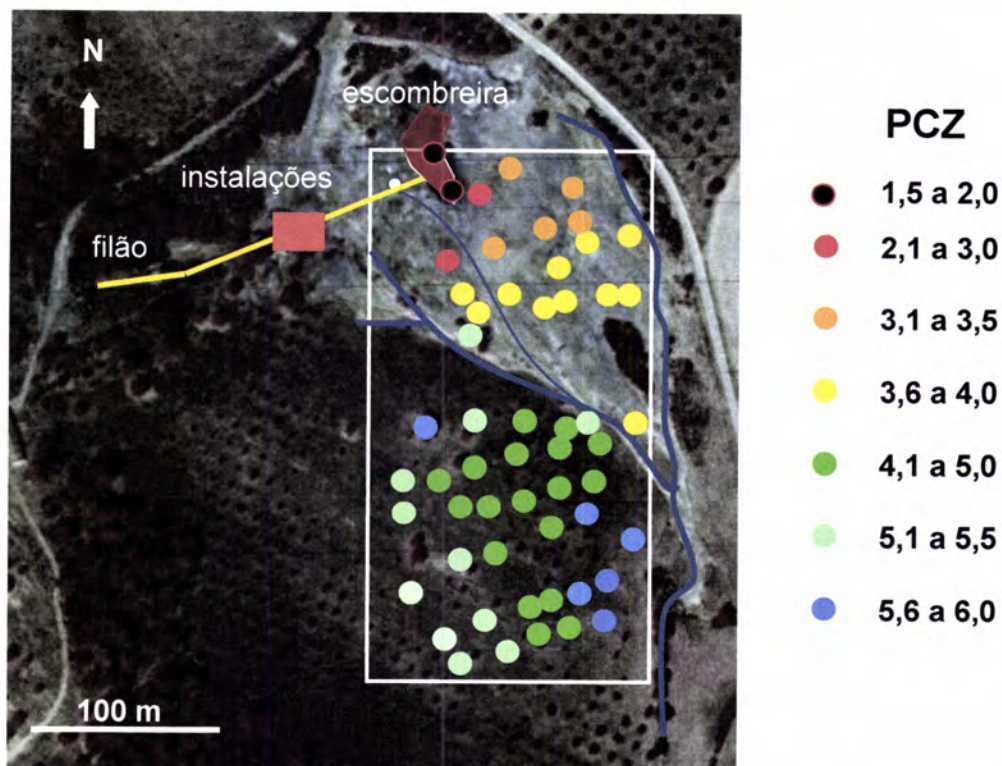


Figura 4.14. Distribuição geográfica dos pontos de carga zero (pH) dos solos na região de estudo.

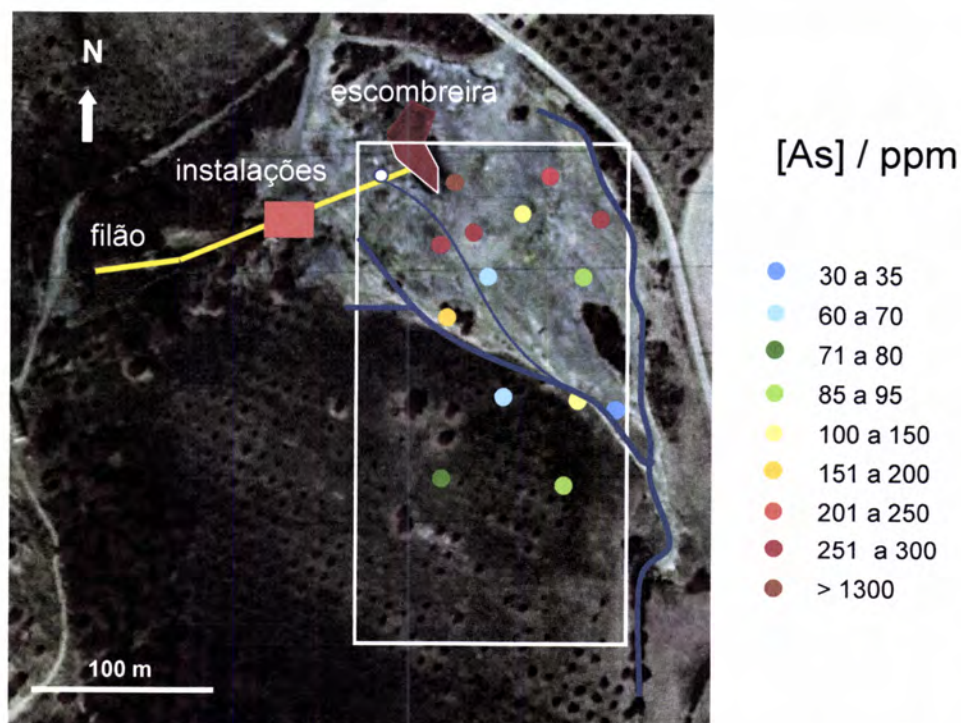


Figura 4.15. Distribuição geográfica dos teores de arsénio obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.

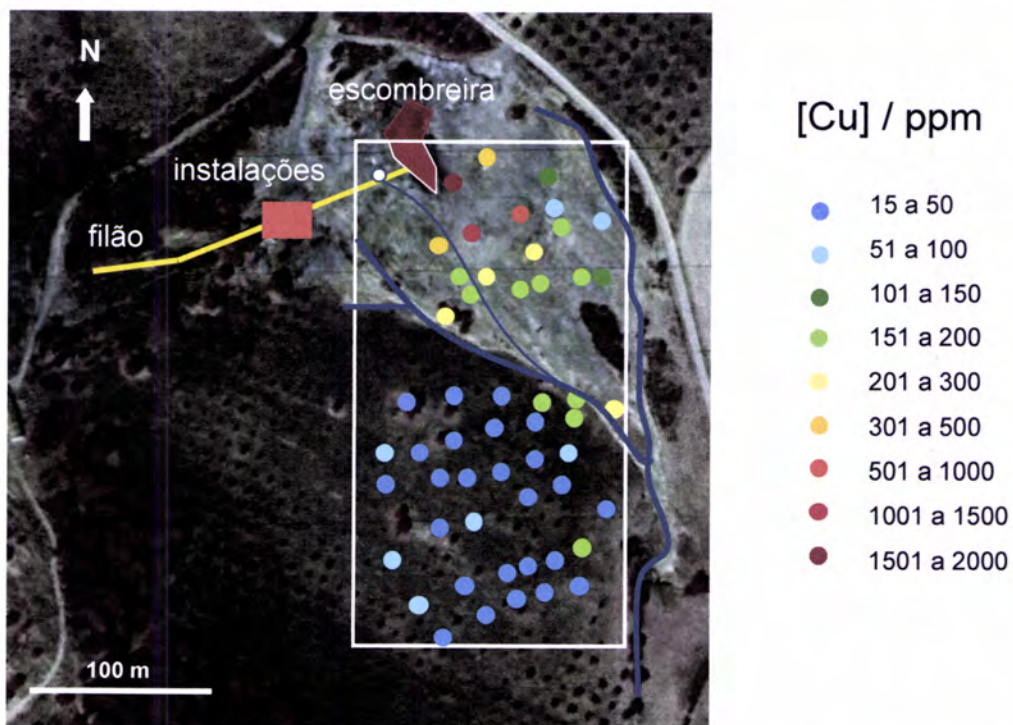


Figura 4.16. Distribuição geográfica dos teores em cobre obtidos por digestão parcial dos solos na região de estudo.

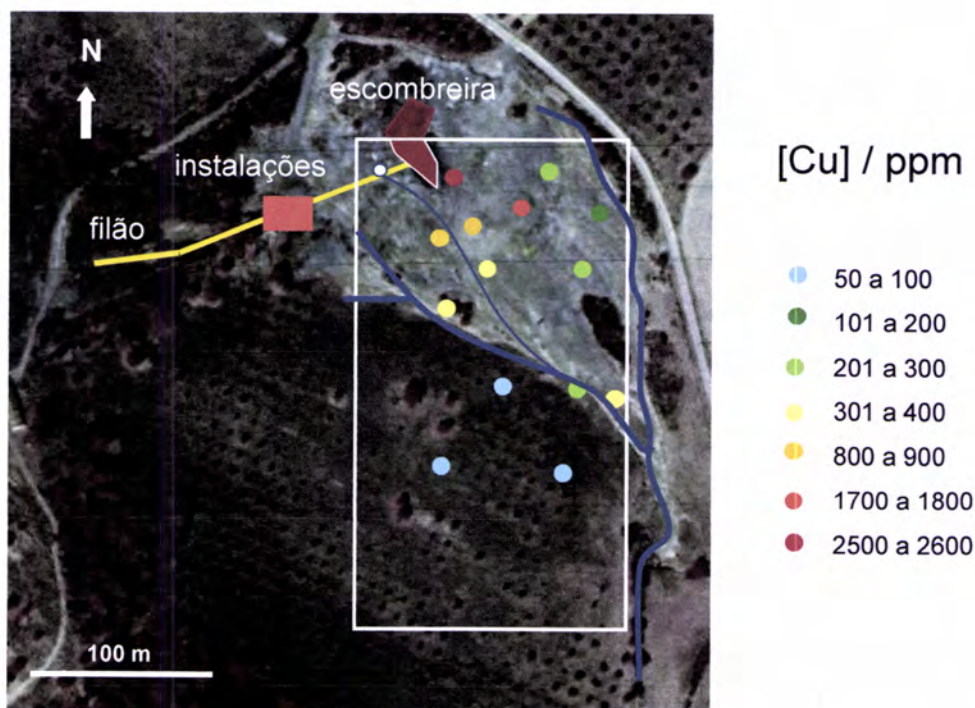


Figura 4.17. Distribuição geográfica dos teores em cobre obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.

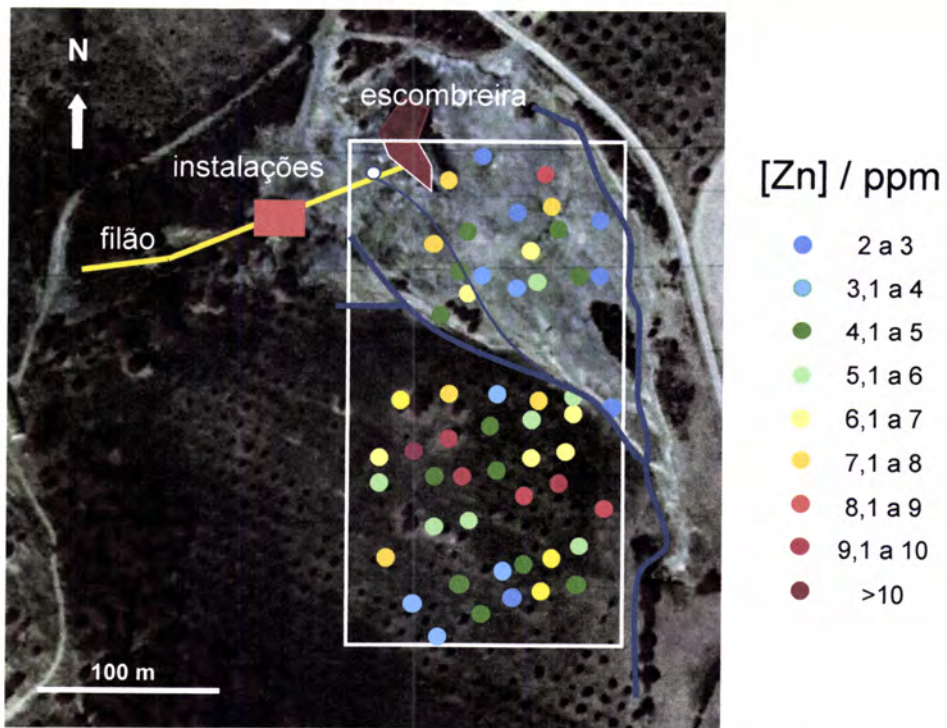


Figura 4.18. Distribuição geográfica dos teores de zinco obtidos por digestão parcial dos solos na região de estudo.

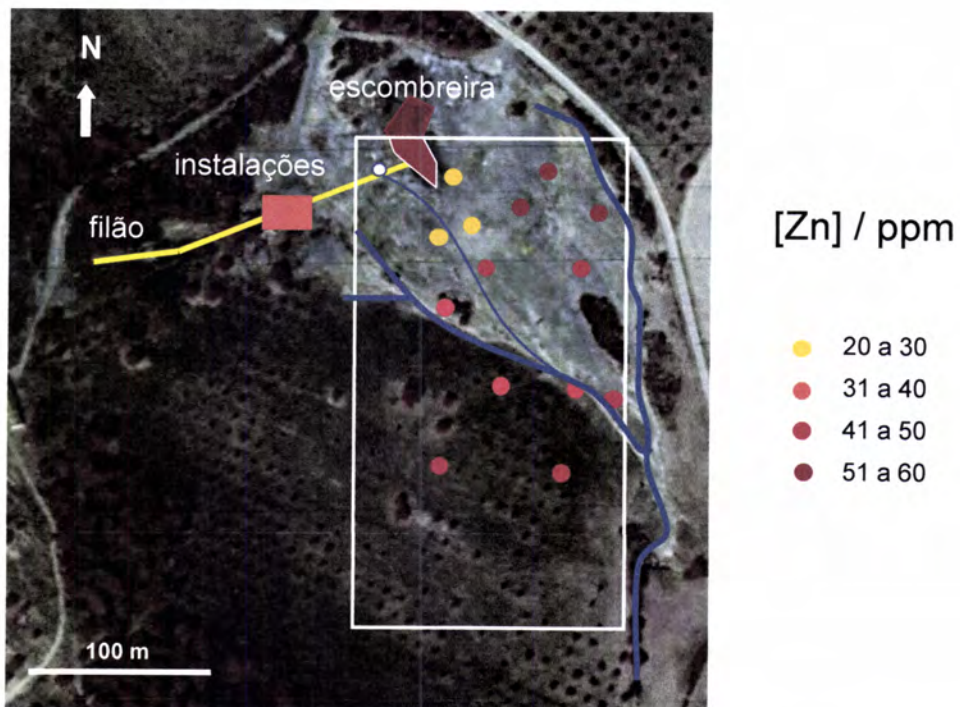


Figura 4.19. Distribuição geográfica dos teores de zinco obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.

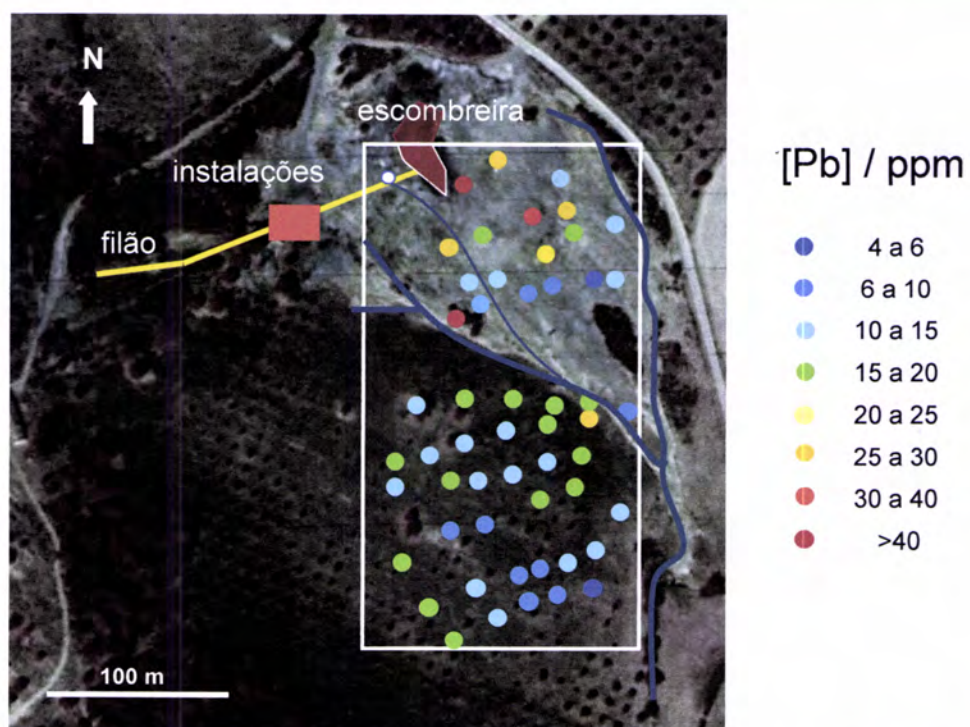


Figura 4.20. Distribuição geográfica dos teores de chumbo obtidos por digestão parcial dos solos na região de estudo.

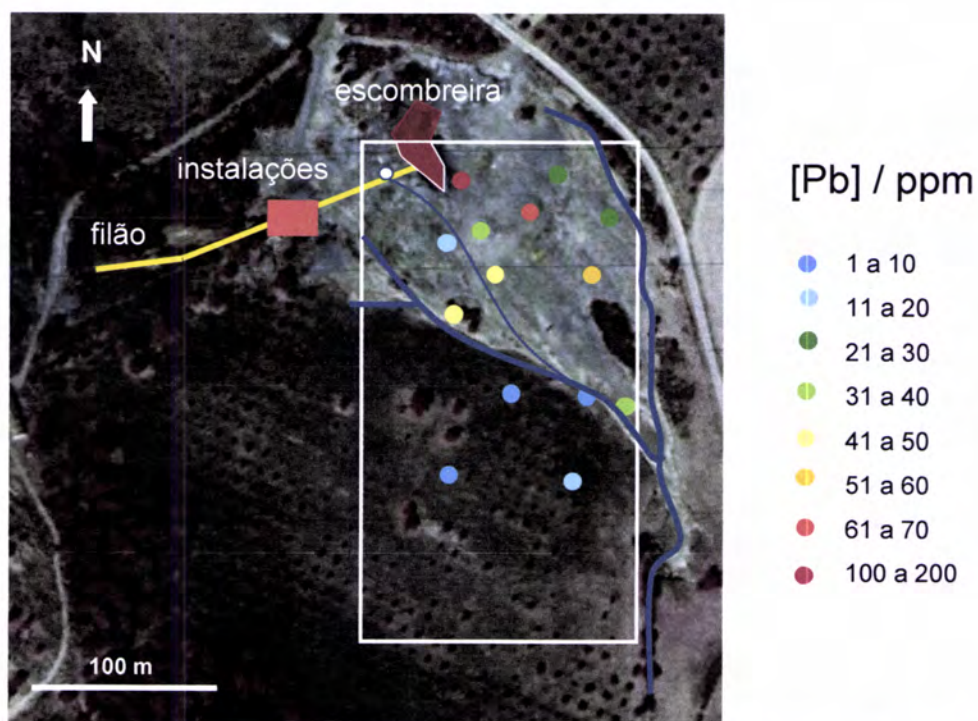


Figura 4.21. Distribuição geográfica dos teores de chumbo obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.

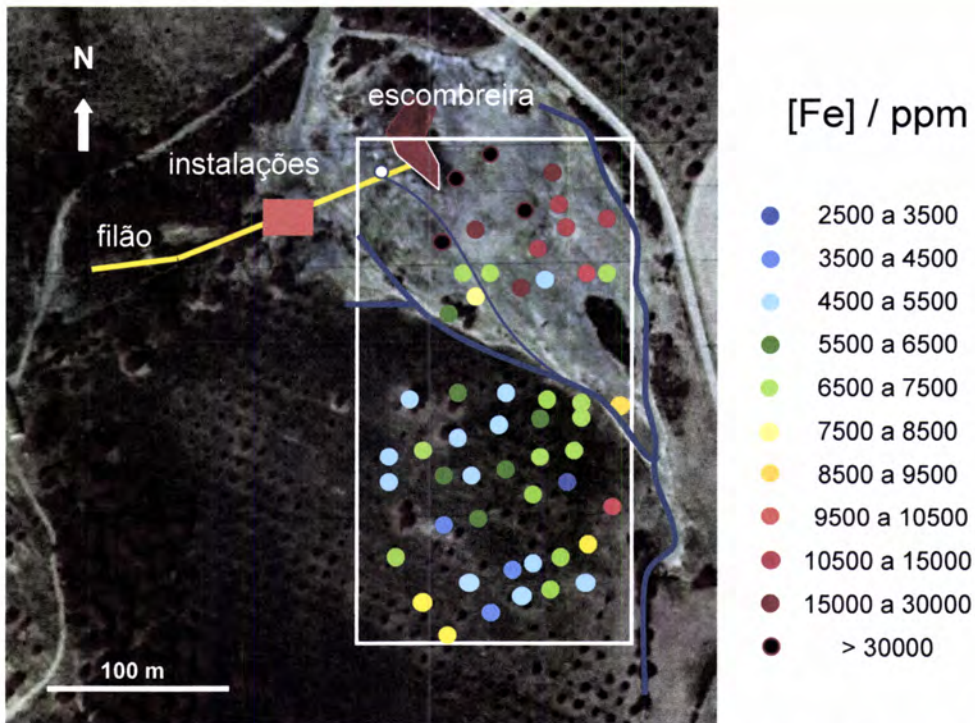


Figura 4.22. Distribuição geográfica dos teores de ferro obtidos por digestão parcial dos solos na região de estudo.

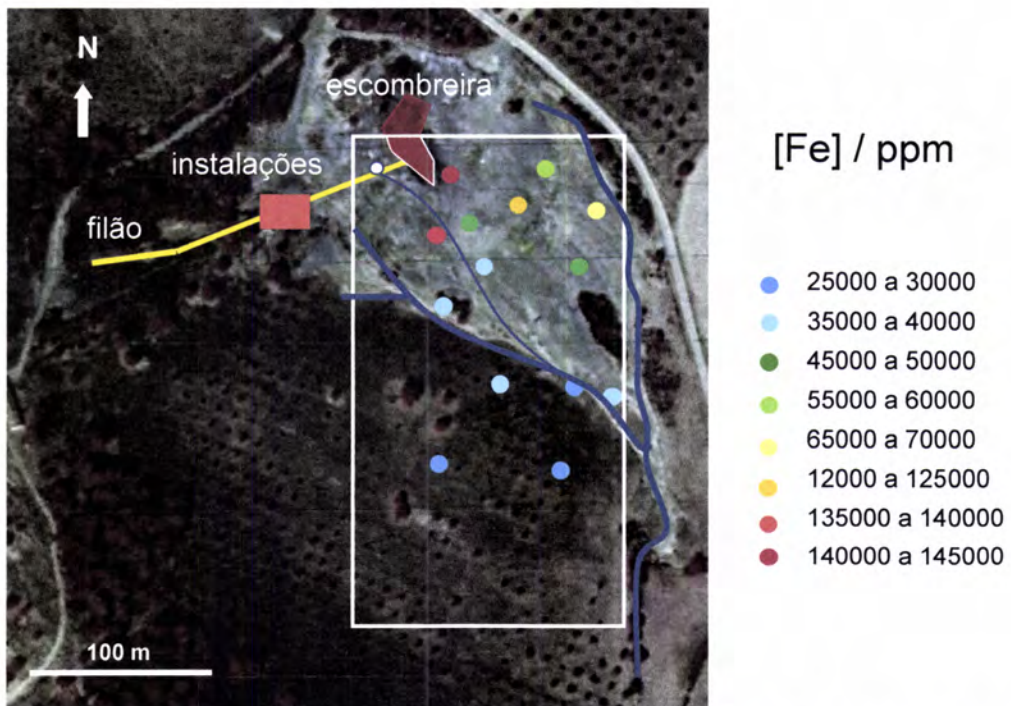


Figura 4.23. Distribuição geográfica dos teores de ferro obtidos por digestão total dos solos na região de estudo.

Na tabela 4.18, apresentam-se os descritores estatísticos básicos obtidos para os resultados de digestão parcial e digestão total dos solos.

Tabela 4.18. Descritores básicos da região estudada para o pH e os teores parciais (DP) e totais (DT) de cobre, zinco, chumbo, ferro e arsénio (apenas digestão total) nos solos.

Zona		pH	Cu (ppm)		Zn (ppm)		Pb (ppm)		Fe (%)		As (ppm)
			DP	DT	DP	DT	DP	DT	DP	DT	DT
Global	N	53	53	14	53	14	53	14	53	14	14
	Média	4,5	159	581	6	40	17	35	1,2	6,1	236
	Mínimo	2,5	14	54	2	24	6	0	0,3	2,6	34
	Máximo	5,7	1530	2520	25	54	88	134	8,7	14,2	1324
Escomb.	N	18	18	9	18	9	18	9	18	9	9
	Média	3,5	355	814	5	39	23	49	2,3	7,8	325
	Mínimo	2,5	78	148	2	24	6	20	0,5	3,5	68
	Máximo	4,2	1530	2520	9	54	88	135	8,7	14,2	1324
Olival	N	35	35	5	35	5	35	5	35	5	5
	Média	5,1	58	162	6	42	13	11	0,6	3,2	77
	Mínimo	3,9	14	54	2	35	8	0	0,3	2,6	34
	Máximo	5,7	234	368	25	49	25	32	1,0	4,0	117

Neste trabalho, de forma a avaliar as concentrações de cobre, zinco, chumbo, ferro e arsénio obtidas nos solos recolhidos na zona de escombeira e na zona de olival da mina da Mostardeira, compararam-se os teores obtidos com os valores médios presentes na crosta continental e com outros valores citados na bibliografia.

Considerando os valores de cobre obtidos após digestão parcial dos solos, os quais na zona de escombeira variam entre 78 e 1530 ppm, com um teor médio de cobre nos solos de



355 ppm, verifica-se que estes teores embora digam respeito apenas a digestão parcial dos solos são superiores aos teores de cobre reportados como normais nos solos, 20-30 ppm (Wedephol, 1995; Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Quanto aos teores totais na zona de olival os teores totais de cobre nos solos variam entre 54 e 368 ppm, com teor médio de 162 ppm. As amostras de solo recolhidas na área do olival com teores de cobre mais elevados localizam-se junto à linha de água uma vez que estas sofrem um maior impacto proveniente da lixiviação dos metais. O teor total de cobre obtido para a zona de escombreira (valor médio de 814 ppm), nomeadamente para a amostra mais próxima da escombreira (2520 ppm), é muito elevado, apresentando-se o solo, junto à escombreira, bastante contaminado e a necessitar de limpeza (Oliveira, 1997). Valores em cobre superiores a 100 ppm indicam a presença de solos contaminados (Oliveira, 1997), desta forma pode-se concluir que a maioria dos solos analisados apresenta níveis considerados tóxicos e todos os solos analisados apresentam teores de cobre superiores aos reportados como normais (Wedephol, 1995; Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007).

No caso do zinco, o teor médio total obtido na zona de olival (42 ppm) é mais elevado do que o obtido para a zona de escombreira (39 ppm), apesar da diferença de valores não ser muito acentuada. Estes resultados parecem indicar que este elemento se encontra praticamente ausente nos resíduos de escombreira, sendo o seu teor por unidade de massa de amostra mais reduzido nesta região do que na região de olival. Em ambas as zonas (escombreira e olival) os teores totais de zinco são inferiores ao teor médio de zinco em solos, 50 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007), e ao teor de zinco na crosta continental, 65 ppm (Wedephol, 1995), corroborando o que se disse anteriormente sobre a ausência de contaminação deste metal pela escombreira. No caso do zinco os resultados obtidos para os resíduos de escombreira (secção 4.1.1.) mostraram que não existe enriquecimento em zinco e por conseguinte ausência de contaminação deste metal por parte dos resíduos de escombreira, tanto que nos solos este elemento encontra-se em baixas concentrações e aleatoriamente distribuído por toda a zona estudada (escombreira e olival), não existindo uma zona bem demarcada em que o teor em zinco seja mais elevado.

Em solos naturais, o teor de chumbo provém da rocha mãe e o valor médio de chumbo para diferentes solos é 25 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007). Na crosta continental o teor de chumbo reportado é de 14,8 ppm (Wedephol, 1995). No presente estudo obtiveram-se teores de chumbo por digestão parcial entre 6 e 88 ppm na zona de escombreira e entre 8 e 25 ppm na zona de olival. O teor total de chumbo obtido para a zona de escombreira (valores

entre 20 e 135 ppm) é superior ao obtido para a zona de olival (valores entre 0 e 32 ppm). Apenas as amostras de solo situadas mais próximo da escombreira possuem um teor superior aos reportados como normais. As concentrações de chumbo das amostras de solo da zona de olival apresentam níveis considerados de fundo.

Após digestão parcial das amostras de solo, o teor médio de ferro obtido na zona de escombreira foi de 2,3 % e na zona de olival foi de 0,6 ppm. A concentração total de ferro é muito mais elevada na zona de escombreira (3,5 -14,2 %) do que no olival (2,6-4,0%), o que indica que os elevados valores de ferro na zona de escombreira se devem a contaminação dos solos por parte da exploração mineira já desactivada.

A estimativa da concentração de arsénio em solos a nível mundial é de 5 ppm (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007) e o teor de arsénio na crosta continental é de 1,7 ppm (Wedephol, 1995). Os teores totais de arsénio encontrados na zona de escombreira variam entre 68 e 1324 ppm (valor médio de 325 ppm) e na zona de olival variam entre 34 e 117 ppm (valor médio de 77 ppm). Considerando os valores reportados como normais em solos verifica-se que toda a zona amostrada apresenta um enriquecimento em arsénio. Este elemento encontra-se disperso por toda a zona de amostragem, sendo extremamente elevados, particularmente junto à escombreira, levando a inferir que os elevados teores de arsénio aqui encontrados se devem a contaminação dos solos por parte da exploração mineira já desactivada.

Verifica-se uma correlação negativa entre o pH e o teor em metais analisados nos solos, com excepção do zinco, o que indica que este factor é controlador da mobilidade dos elementos. Os teores de cobre, chumbo, ferro e arsénio são mais elevados em toda a zona de escombreira, demonstrando a existência de contaminação por parte da exploração mineira o que está de acordo com o que se concluiu na secção 4.2.1. quanto ao enriquecimento destes elementos ao nível dos resíduos de escombreira. Assim, aquando da dispersão dos resíduos de escombreira existe também a dispersão dos metais pela zona envolvente, e consequentemente aumento dos teores de metais nos solos localizados na área da difusão dos resíduos de escombreira. Nos solos os teores de cobre, chumbo, ferro e arsénio vão diminuindo à medida que aumenta a distância à fonte de contaminação. As linhas de vale que bordejam a encosta adjacente à escombreira parecem funcionar como barreiras naturais à mobilidade dos elementos, pois a dispersão de cobre, chumbo e ferro para a outra encosta é relativamente pequena. No caso do zinco, a situação é distinta pois os teores encontram-se distribuídos pelas duas áreas de uma forma aparentemente aleatória. Assim, o cobre, o chumbo, o ferro e o



arsénio apresentam comportamentos semelhantes existindo valores mais elevados na zona de escombreira e a distribuição geográfica dos teores mais elevados correlaciona-se directamente com a proximidade à zona de alimentação (depósito de resíduos).

No presente estudo determinaram-se os factores de enriquecimento em relação ao ferro de acordo com a equação descrita na secção 4.1.3 do presente estudo, e encontram-se na tabela 4.19.

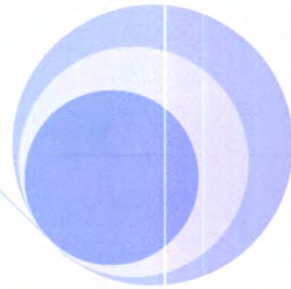
Na zona de escombreira e na zona de escorrência das águas é onde os valores de FE são mais elevados, o que será devido à lixiviação de iões do metal da pilha de resíduos que proliferam e poluem a zona circundante.

Considerando o sistema de classificação proposto por Sutherland (2000) e analisando os valores de cada um dos factores de enriquecimento obtidos nos solos (tabela 4.19) pode-se avaliar o grau de contaminação de cobre, zinco, chumbo e arsénio na zona estudada. Assim, de um modo geral, o enriquecimento em cobre é moderado (valores de FE entre 2 e 5) na zona de olival embora algumas amostras apresentem um FE que considera a existência de um enriquecimento significativo (valores de FE entre 5 e 20). Na zona de escombreira, de um modo geral, o enriquecimento em cobre é significativo mas algumas amostras localizadas mais próximo da escombreira indicam a presença de um enriquecimento muito grande (valores de FE entre 20 e 40). Na zona estudada não existe a evidência de enriquecimento dos solos em zinco, o que corrobora o que foi anteriormente referido quanto ao facto deste elemento se encontrar praticamente ausente dos resíduos de escombreira. Os valores de FE obtidos para o chumbo indicam que de um modo geral não existe enriquecimento de chumbo nos solos estudados, embora algumas das amostras localizadas mais próximo da escombreira apresentem um enriquecimento moderado (valores de Fe entre 2 e 5). Na área estudada existe um enriquecimento extremamente elevado em arsénio ($FE > 40$), com valores de FE mais elevados na zona de escombreira, e como tal é possível identificar a área de escombreira como a área principal de contaminação da zona envolvente, embora este elemento se encontre em concentrações extremamente elevadas quer na zona de escombreira quer na zona de olival.

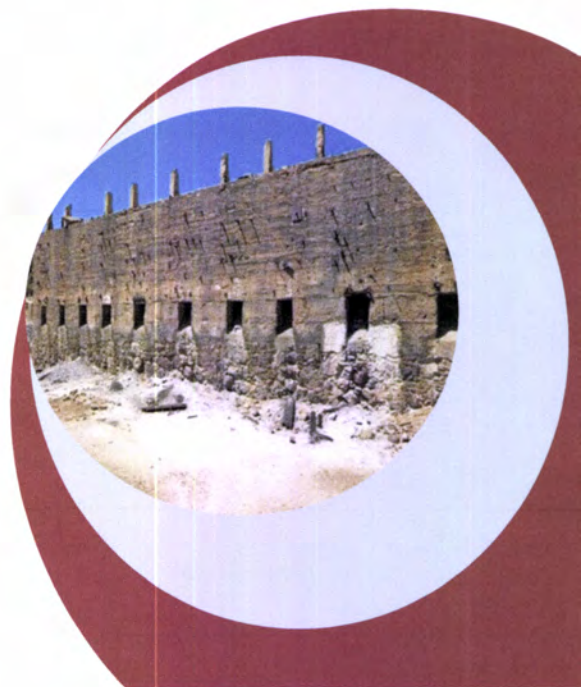
Conclui-se então que as amostras de solos da mina da Mostardeira recolhidas nas áreas de depósitos de desperdícios e olival, revelaram altas concentrações de metais, nomeadamente cobre, ferro e arsénio na zona de escombreira, verificando um explícito enriquecimento destes metais junto à escombreira, especialmente em arsénio.

Tabela 4.19. Valores do factor de enriquecimento de cobre, zinco, chumbo e arsénio obtidos para as amostras de solo, digeridas por digestão total, da mina da Mostardeira.

Amostra Solo	FE Cu	FE Zn	FE Pb	FE As
SL1	30,6	0,1	2,8	236,4
SL3	8,6	0,6	1,1	95,7
SL5	24,6	0,3	1,5	30,1
SL6	32,1	0,4	2,1	166,7
SL7	10,3	0,1	0,4	55,5
SL9	17,0	0,5	3,8	49,4
SL12	3,7	0,5	1,1	107,9
SL14	9,1	0,7	3,4	45,1
SL18	15,2	0,6	3,2	122,1
SL21	4,7	1,0	0,7	67,8
SL23	13,7	0,8	0,0	99,3
SL24	16,1	0,7	2,4	21,7
SL32	3,7	1,3	0,4	70,0
SL41	3,7	0,9	1,0	66,4



5. CONCLUSÕES



No campo da pesquisa biogeoquímica a recuperação de áreas mineiras além de ser uma prioridade é um problema actual que tem sido contemplado nas políticas das agências de protecção ambiental e na legislação ambiental nacional e internacional.

A contaminação de lençóis freáticos e solos por metais em regiões envolventes a minas abandonadas de minerais de matriz sulfureto é amplamente reconhecida como um risco ecológico e a avaliação dos seus impactos ambientais e a implementação de estratégias de remediação adequadas é de enorme importância.

Neste trabalho apresenta-se um estudo de caracterização de duas minas desactivadas, a mina de sulfuretos maciços polimetálicos de São Domingos e a mina de cobre da Herdade da Mostardeira, com vista à avaliação da sintomatologia dos riscos inerentes. Os impactos ambientais de mineração e os processos de distribuição de poluentes foram avaliados através da caracterização biogeoquímica detalhada das zonas mineiras. Para tal, realizou-se um levantamento das regiões mineiras e recolheram-se amostras de escórias, sedimentos, lamas, solos, águas e plantas autóctones na mina de São Domingos e de resíduos de minério e solos na mina da Mostardeira, as amostras foram recolhidas tanto na região de escombreira como nas áreas envolventes.

Na mina de São Domingos, determinaram-se os teores totais e parciais de metais (cobre, zinco, chumbo, ferro, manganês e arsénio, este último foi determinado apenas nas escórias) em amostras de escória, solo, sedimento e lama; determinaram-se alguns parâmetros físico-químicos, nomeadamente, pH e condutividade e os teores de metais em amostras de água; determinou-se o ponto de carga zero (PCZ) de sedimentos, lamas e solos; realizaram-se estudos de especiação usando o procedimento de extracção sequencial BCR modificado nas escórias, sedimentos e solos; e estudaram-se duas espécies de plantas autóctones, *Juncus effusus* L. e *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera, no que diz respeito às suas capacidades de acumulação e potencial de remediação.

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 (≤ 3), verificando-se a existência de águas de escorrência ácidas resultantes da oxidação 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 (cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês) exibem um comportamento análogo uma vez que a amostra mais próxima da zona de depósito dos resíduos é a que apresenta maior teor em metais ocorrendo de seguida uma atenuação dos teores, sendo que nas amostras mais distantes à fonte de contaminação os

teores de metais analisados decrescem muito, existindo assim 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 DL 236/98, referentes à qualidade das águas destinadas à rega.

As concentrações de cobre, zinco, arsénio, chumbo e ferro em escórias modernas de São Domingos são elevadas e explicam porque estes materiais são uma fonte significativa de contaminação de metais. Quanto à mineralogia das escórias, os elementos distribuem-se em três fases principais: faialite (Si e Fe), vidro (Ca, Al, Si) e minério de sulfuretos (S, Zn, Pb, Cu). As escórias são material meteorizado onde a fracção amorfa é dominante, e foi possível identificar fases, tais como sulfatos, óxidos de ferro e silicatos. O total das concentrações de chumbo e arsénio aumenta nos produtos de meteorização mas a percentagem na fracção lixiviável com ácido diminui, o que pode ser explicado pelo armazenamento destes metais perigosos em sulfatos neoformados. O cobre parece ser parcialmente retido por fases neoformadas de óxido de ferro enquanto o zinco não é efectivamente retido.

O pH dos sedimentos (2,9-3,8) é ácido e os teores totais de cobre, zinco, chumbo e ferro apresentam um perfil semelhante, diminuindo à medida que ocorre o afastamento em relação à fonte de contaminação. Os teores totais de metais nas lamas apresentam o mesmo comportamento, mas são mais elevados, no caso do ferro os teores totais nas lamas chegam a ser mais que o dobro dos teores totais verificados para os sedimentos. De acordo com os resultados obtidos existe um enriquecimento em cobre e chumbo nos sedimento e lamas, o metal mais abundante é o ferro, e os metais mais móveis são o zinco e o cobre.

Os solos da rizosfera das plantas estudadas apresentam um pH ácido (2,90-4,78), mais acentuado no caso da *Erica andevalensis*, sendo que o solo da rizosfera referente a esta planta apresenta elevados teores de cobre. Os teores de chumbo verificados nos solos de ambas as plantas analisadas são muito superiores aos reportados como normais, sendo este facto mais evidente no caso da *Erica andevalensis*. Os resultados obtidos nas amostras de solo demonstram um enriquecimento em cobre e ainda mais significativo em chumbo. Nos solos o metal mais abundante é o ferro, seguido do chumbo, sendo o cobre e o zinco os metais mais facilmente extraíveis. Em relação às extracções simples efectuadas nos solos verificou-se que o extractante EDTA apresentou a maior capacidade para extrair os metais, com maiores percentagens de extracção obtidas nos solo da rizosfera referente à planta *Juncus effusus*.

O presente estudo mostra então que existe uma elevada contaminação provocada pela mina de São Domingos, os perfis de concentração destes metais revelam uma assinatura da

mina, com aumento dos teores na zona da corta seguido de uma gradual diminuição com o afastamento da mesma. Os diferentes tipos de resíduos depositados na zona mineira de São Domingos apresentam elevado potencial de geração de ácido, uma vez que podem libertar enormes quantidades de ferro, e, em certa medida chumbo e cobre, que contaminam a ribeira e os solos. Os solos na área de mineração, principalmente aqueles localizados na proximidade de resíduos e de drenagem ácida, estão altamente contaminados em metais, principalmente chumbo, e, em certa medida cobre e zinco.

Na avaliação da aptidão e potencial de remediação das plantas estudadas foram determinados os teores de metais (cobre, zinco, chumbo, ferro e manganês), presentes na biomassa da planta, a capacidade de acumulação das plantas para os vários metais e ainda a capacidade de translocação dos metais da raiz para a parte aérea. O teor de cobre nas plantas foi muito elevado, sendo mais elevado na raiz. Os teores de zinco observados encontram-se dentro dos intervalos reportados como normais. O chumbo foi acumulado essencialmente na raiz das plantas estudadas. As raízes do *Juncus effusus* e as partes aéreas e raízes da *Erica andevalensis* apresentaram teores de chumbo considerados fitotóxicos. Os teores de ferro obtidos nas raízes da *Erica andevalensis*, e, nos nós e raízes do *Juncus effusus* foram também considerados fitotóxicos. Os resultados obtidos na determinação dos factores de translocação e de bioacumulação mostraram que o zinco e o manganês são os metais mais biodisponíveis.

Na mina da Mostardeira determinaram-se os teores totais, parciais e lixiviáveis de metais (cobre, zinco, chumbo, ferro, manganês e arsénio, sendo que para este último apenas se determinou o teor total) em amostras de solo e resíduos de escombreira, determinou-se o PCZ dos solos, e tentou-se conhecer a especiação dos elementos usando o procedimento de extracção sequencial BCR modificado.

Os resíduos de escombreira apresentam teores bastante elevados de cobre, chumbo, ferro e essencialmente arsénio. Este facto é preocupante visto que o arsénio e os seus compostos, como já referido anteriormente, são extremamente tóxicos e este elemento é um dos mais perigosos ambientalmente.

Foram elaborados mapas de distribuição de teores de metais e pH nos solos que permitiram verificar que a área de impacto ambiental da mina está principalmente limitada à zona de lixiviação da escombreira, que se caracteriza por pH muito ácidos, elevados teores de metais, e ausência de coberto vegetal, não ocorrendo contaminação significativa do campo de cultivo adjacente. Todos os solos recolhidos apresentam teores de cobre superiores aos reportados como normais, no caso do chumbo os solos da zona de olival apresentam teores

dentro do intervalo considerado normal e apenas os solos da zona de escombreira apresentam teores considerados tóxicos. Os teores de ferro são muito elevados, nomeadamente na zona de escombreira o que parece dever-se em particular à contaminação conferida pela exploração mineira já desactivada. Os resultados obtidos para os teores totais de arsénio mostram que toda a zona amostrada apresenta um enriquecimento em arsénio. Os factores de enriquecimento são mais elevados na zona de escombreira e na zona de escorrência das águas, e verificou-se que a zona estudada apresenta enriquecimento em cobre e em arsénio, sendo este último o mais evidente e preocupante.

O procedimento de extracção sequencial BCR modificado foi aplicado para avaliar a mobilidade e a distribuição dos metais e em conjunto com a avaliação mineralógica das amostras pretendeu-se obter informações sobre a reactividade e solubilidade de minerais nas amostras de modo a avaliar os riscos associados à contaminação de solos e/ou sedimentos. No entanto, os resultados da extracção sequencial segundo este método não foram satisfatórios, reflectindo uma extracção ineficiente. A difracção de raios-X foi útil na interpretação dos resultados, pois forneceu uma comparação geoquímica-mineralógica e reforçou a ineficácia do esquema BCR. De acordo com os resultados obtidos, o problema parece estar patente ao nível da extracção no passo 2 (fracção redutível) e poderá ser devido também à complexidade da matriz analisada. Assim, em estudos futuros este será um dos pontos a ser avaliado recorrendo a outros métodos de extracção sequencial e a análise de outras matrizes de modo a tentar-se averiguar onde se encontra o verdadeiro motivo para a ineficiência do procedimento realizado neste estudo.

Considera-se ainda que a metodologia adoptada neste estudo poderia ser implementada noutras zonas mineiras e ampliada com o estudo de outros elementos que podem apresentar mobilidades diferenciadas e impactos variáveis. Em estudos futuros, além do procedimento adoptado, poderá ainda realizar-se outros ensaios de extracção sequencial para determinar a distribuição dos metais nas várias fases e complementar com a análise mineralógica por difracção de raios X.

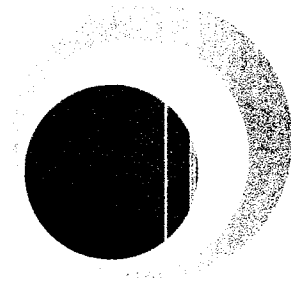
Em ambas as minas a poluição propagou-se ao longo das zonas estudadas, contaminando as zonas envolventes. Os teores de metais observados nos materiais estudados reflectem o risco potencial que ainda permanece devido às actividades passadas da mineração nos locais estudados. A técnica de fitoestabilização, através da utilização de plantas tolerantes específicas com ou sem a aplicação de correctivos do solo, poderia ser uma estratégia promissora para estas áreas mineiras abandonadas. O objectivo da fitoestabilização, uma

técnica não muito cara e não destrutiva (perturbadora) para a paisagem, 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 altamente contaminados por metais estão colonizados por algumas espécies vegetais que parecem adaptar-se a essas condições ambientais extremas, nomeadamente as espécies estudadas, *Juncus effusus* L. e *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.

As espécies em estudo foram avaliadas no que diz respeito às suas capacidades de acumulação e potencial de remediação. De acordo com os resultados obtidos neste trabalho a *Erica andevalensis* parece ser uma boa planta para fins de fitoestabilização. É acumuladora de manganês e tolerante a baixos valores de pH e a elevadas concentrações de chumbo.

As duas espécies ornamentais estudadas (*Erica andevalensis* e *Juncus effusus*) podem também contribuir para diminuir os processos de meteorização e pedogénicos das escórias e sedimentos, melhorando as suas características físicas e químicas por adição de matéria orgânica, como resultado do desenvolvimento vegetal. Isto irá aumentar a fertilidade do substrato possibilitando a sua colonização por outras espécies de plantas mais exigentes em nutrientes. Além disso, por crescerem ao longo das margens da ribeira da mina podem reduzir parcialmente o impacto negativo da velocidade das correntes e das elevadas descargas de água nos períodos de Primavera e Inverno, diminuindo a erosão da ribeira. As plantas analisadas neste estudo podem então ser usadas para atenuar o impacto visual das áreas mineiras degradadas, promovendo e preservando o património mineiro.



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.
- Abreu, M. M. (2006). Avaliação biogeoquímica das áreas mineiras da Faixa Piritosa Ibérica Portuguesa. Em *II Congresso Ibérico da Ciência do Solo*. Huelva, Espanha.
- Abreu, M. M.; Tavares, M. T. e Batista, M. J. (2008). Potential use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*. **96**: 210–222.
- Agunbiade, F. O.; Olu-Owolabi, B. I. e Adebowale, K. O. (2009). Short Communication: Phytoremediation potential of *Eichornia crassipes* in metal-contaminated coastal water. *Bioresource Technology*. **100**: 4521–4526.
- Alloway, B. J. (1995) *Heavy Metals in Soils*. Blackie Academic & Professional, London, 368 p.
- Álvarez-Valero, A. M.; Pérez-López, R.; Matos, J.; Capitán, M. A.; Nieto, J. M.; Sáez, R.; Delgado, J. e Caraballo, M. (2008). Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*. **55**: 1797–1809.
- 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.
- Ariza, J. L. G.; Giráldez, I.; Sánchez-Rodas, D. e Morales, E. (2000a). Metal sequential extraction procedure optimized for heavily polluted and iron oxide rich sediments. *Analytica Chimica Acta*. **414**: 151-164.
- Ariza, J. L. G.; Giráldez, I.; Sánchez-Rodas, D. e Morales, E. (2000b). Comparison of the feasibility of three extraction procedures for trace metal partitioning in sediments from south-west Spain. *The Science of The Total Environment*. **246** (2-3): 271-283.
- 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.



- Baig, J. A.; Kazi, T. G.; Arain, M. B.; Afridi, H. I.; Kandhro, G. A.; Sarfraz, R. A.; Jamal, M. K. e Shah, A. Q. (2009). Evaluation of arsenic and other physico-chemical parameters of surface and ground water of Jamshoro, Pakistan. *Journal of Hazardous Materials*. **166**: 662-669.
- 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.
- Barrutia, O.; Epelde, L.; García-Plazaola, J. I.; Garbisu, C. e Becerril, J. M. (2009). Phytoextraction potential of two *Rumex acetosa* L. accessions collected from metalliferous and non-metalliferous sites: Effect of fertilization. *Chemosphere*. **74**: 259-264.
- Batista, M. J.; Brito, M. G.; Abreu, M. M.; Sousa, A. J.; Quental, L. e Vairinho, M. (2003). Avaliação por modelação em SIG da contaminação mineira por drenagem ácida em S. Domingos (Faixa Piritosa, Alentejo. Em: *Ciências da Terra (UNL)*, Lisboa, nº esp. V, pp. M6-M10.
- 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.
- Berghof (2005a). *Microwave Digestion System with Built-in, Non-Contact Temperature Measurement*, User Manual V. 5.1.
- Berghof (2005b). *Application Report Microwave Pressure Digestion Speedwave MWS-2 Technology*, V. 5.
- Bermond, A. (2001). Limits of sequential extraction procedures re-examined with emphasis on the role of H⁺ ion reactivity. *Analytica Chimica Acta*. **445**: 79-88.

- 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.
- Bigham, J. M.; Schwertmann, U.; Traina, S. J.; Winland, R. L. e Wolff, M. (1996). Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **60**: 2111-2121.
- 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.
- Blaser, P.; Zimmermann, S.; Luster, J. e Shotyk, W. (2000). Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. *The Science of the Total Environment*. **249**: 257–280.
- Boruvka, L. & Drabek, O. (2004). Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant, Soil and Environment*. **50**: 339-345.
- Brandão, J. M. & Matos, J. X. (s.d.). Recuperação e valorização de uma área mineira abandonada: a mina de cobre da Herdade da Mostardeira (Estremoz). Proposta de criação de um Parque Arque-Industrial. Em: *Actas do II Seminário Recursos Geológicos; Ambiente e Ordenamento do Território*, UTAD: V.Real, CO-125-134pp.
- 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.
- C.M. Estremoz. (1994). *PDM - Plano Director Municipal*. Câmara Municipal de Estremoz, Estremoz.

- 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.; Rajj, B. V. and Abreu, C. A. (Org.). Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura. Jaboticabal, CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. 599p.*
- 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.*
- Cappuyns, V. & Swennen, R. (2008). "Acid extractable" metal concentrations in solid matrices: A comparison and evaluation of operationally defined extraction procedures and leaching tests. *Talanta. 75: 1338-1347.*
- Cheng, H.; Hu, Y.; Luo, J.; Xu, B. e Zhao, J. (2009). Review: Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *Journal of Hazardous Materials. 165: 13-26.*
- 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.*
- Chopin, E. I. B. & Alloway, B. J. (2007). Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Río tinto and Huelva, SW Spain. *The Science of The Total Environment. 373 (2-3): 488-500.*
- 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.*
- Conesa, H. M.; Robinson, B. H.; Schulin, R. e Nowack, B. (2008). Metal extractability in acidic and neutral mine tailings from the Cartagena-La Unión Mining District (SE Spain). *Applied Geochemistry. 23 (5): 1232-1240.*
- Conesa, H. M.; Faz, A. e Arnaldos, R. (2007). Initial studies for the phytostabilization of a mine tailing from the Cartagena-La Unión 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 industrially-contaminated 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.
- 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.
- Deng, H.; Ye, Z. H. e Wong, M. H. (2004). Accumulation of lead, zinc, copper and cadmium by 12 wetland plant species thriving in metal-contaminated sites in China. *Environmental Pollution*. **132**: 29-40.
- 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.
- Deschamps, E.; Ciminellia, V. S. T. e Höllb, W. H. (2005). Removal of As(III) and As(V) from water using a natural Fe and Mn enriched sample. *Water Research*. **39**: 5212-5220.
- Doelsch, E.; Moussard, G. e Macary, H. S. (2008). Fractionation of tropical soil borne heavy metals - Comparison of two sequential extraction procedures. *Geoderma*. **143**:168-179.

- 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.
- Dungan, R. S. & Dees, N. H. (2009). The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands. *Journal of Environmental Management*. **90** (1): 539-548.
- Eleanor, L. & Loon, B. V. (1996). *Fenómenos atmosféricos*. Plátano Edições Técnicas, Lisboa.
- Evangelo, 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.
- Feio, M. (1991). *Clima e Agricultura*. Ministério da Agricultura, Pescas e Alimentação; Lisboa.
- 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.
- Feng, M.-H.; Shan, X. Q.; Zhang, S. e Wen, B. (2005). A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution*. **137**: 231-240.
- Fernández, E.; Jiménez, R.; Lallena, A. M. e Aguilar, J. (2004). Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental Pollution*. **131** (3): 355-364.
- Fey, D. L.; Unruh, D. M. e Church, S. E. (1999). Chemical data and lead isotopic compositions in stream-sediment samples from the Boulder River watershed, Jefferson County, Montana. *U.S. Geological Survey*, Open file report 99-575,147p.
- Fey, D. L.; Desborough, G. A. e Finney, C.J. (2000). Analytical results for total-digestions, EPA-1312 leach, and net acid production for twenty-three abandoned metal-mining related wastes in the Boulder river watershed, northern Jefferson county, Montana; *U.S. Geological Survey Open-File Report* 00-114.
- 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.

- Gäbler, H.E. & Suckow, A. (2003). Chronology of anthropogenic heavymetal fluxes and Pb isotope ratios derived from radiometrically dated lake sediments in northern Germany. *Water Air Soil Pollution*. **144**: 243–262.
- Gieré, R.; Sidenko, N.V. e Lazareva, E.V. (2003). The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Applied Geochemistry*. **18**: 1347-1359.
- Gonçalves, F. (1972). *Carta Geológica de Portugal, na escala 1:50000, Folha 36-B (Estremoz)*. Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa.
- González, R. C. & González-Chávez, M. C. A. (2006). Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*. **144**: 84–92.
- Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S. e Trussell, R. R., Eds (1992). *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*. 18th ed., American Public Health Association, Washington DC.
- 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.
- Hall, G. E. M.; Gauthier, G.; Pelchat, J. C.; Pelchat, P. e Vaive, J. E. (1996). Application of a sequential extraction scheme to ten geological certified reference materials for the determination of 20 elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **11**: 787–796.
- 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.
- 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.
- 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.

- Hinman, N. W.; Kotler, J. M.; Yan, B.; Tenesch, A.; Morris, R. V.; Tveter, A. D.; Stoner, L. e Scott, J. R. (2009). Controls on chemistry and diagenesis of naturally occurring iron-oxide phases. *Applied Geochemistry*. **24**: 1185-1197.
- 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.
- Ho, M. D. & Evans G. J. (1997). Operational Speciation of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in the NIST Standard Reference Materials 2710 and 2711 (Montana Soil) by the BCR Sequential Extraction Procedure and Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Communications*. **34**: 363–364.
- 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.
- Hullebusch, E. D. v.; Utomo, S.; Zandvoort, M. H e Lens, P. N. L. (2005). Comparison of three sequential extraction procedures to describe metal fractionation in anaerobic granular sludges. *Talanta*. **65**: 549-558.
- 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. & Pendias, H. (2001). *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, USA.
- 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.

Kartal, Ş.; Aydın, A. e Tokaloğlu Ş. (2006). Fractionation of metals in street sediment samples by using the BCR sequential extraction procedure and multivariate statistical elucidation of the data. *Journal of Hazardous Materials*. **132** (1): 80-89.

Kubová, J.; Streško, V.; Bujidoš, 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.

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.

Leistel, J. M.; Marcoux, E.; Thiéblemont, D.; Quesada, C.; Sanchez, A.; Almodovar, G.R.; Pascual, E. e Sáez, R. (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*. **33**: 2-30.

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.



- Loska, K.; Wiechula, D. and Korus, I. (2004). Metal contamination of farming soils affected by industry. *Environment International*. **30** (2): 159-165.
- Lottermoser, B.G. (2002). Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*. **66**: 475-490.
- 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.
- 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.
- 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.
- Martínez, C. E. (2000). Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environmental Pollution*. **107**: 153-158.
- McBride, M. B. (1994). *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 416 pp.
- 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.
- 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.
- Menzies, N. W.; Donn, M. J., e Kopittke, P. M. (2007). Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils. *Environmental Pollution*. **145**: 121-130.

- 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.
- Moraís, C. (2006). *Caracterização biogeoquímica da antiga Mina de cobre da Tinoca*. Tese de Licenciatura em Química, Universidade de Évora, Évora.
- 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.
- Mossop, K. F. & Davidson C. M. (2003). Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytical Chimica Acta*. **478**: 111–118.
- Mulligan, C. N.; Yong, R. N. e Gibbs, B. F. (2001a). Remediation Technologies for metal-contaminated 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.
- 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.
- Nimick, D. A. & Moore, J. N. (1991). Prediction of water-soluble metal concentrations in fluviially deposited tailing sediments, Upper Clark Fork Valley, Montana. *Applied Geochemistry*. **6**: 635-646.
- Nocete, F.; Alex, E.; Nieto, J. M.; Sáez, R. e Bayona, M. R. (2005). An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science*. **32** (10): 1566-1576.

- Noh, J. S. & Schwarz, J. A. (1990). Effect of HNO₃ treatment on the acidity of activated carbons. *Carbon*. **28** (5): 675-682.
- 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.
- Oliva, S. R.; Valdés, B. e Leidi, E. O. (2009). Accumulation and in vivo tissue distribution of pollutant elements in *Erica andevalensis*. *The Science of the Total Environment*. **407**: 1929-1936.
- Oliveira, J. M. S. (1997). Algumas Reflexões com Enfoque na Problemática dos Riscos Ambientais Associados à Actividade Mineira. *Estudos, Notas e Trabalhos*, Instituto Geológico e Mineiro, Tomo 39.
- 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.
- Papassiopi, N.; Tambouris, S. e Kontopoulos, A. (1999). Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water Air Soil Pollution*. **109**: 1-15.
- Parsons, M. B.; Bird, D. K.; Einaudi, M. T. e Alpers C. N. (2001). Geochemical and mineralogical controls on trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry*. **16**: 1567-1593.
- Pereira, R.; Ribeiro, R. e Gonçalves, F. (2004). Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos mine, Portugal). *Science of the Total Environment*. **327** (1/3): 81-92.
- Pérez-López, R.; Álvarez-Valero, A. M.; Nieto, J. M.; Sáez, R. e Matos, J. X. (2008). Use of sequential extraction procedure for assessing the environmental impact at regional scale of the São Domingos Mine (Iberian Pyrite Belt). *Applied Geochemistry*. **23**: 3452-3463.
- Perez-Santana, S.; Alfonso, M. P.; Tagle, M. V.; Icart, M. P.; Brunori, C. e Morabito, R. (2007). Total and partial digestion of sediments for the evaluation of trace element environmental pollution. *Chemosphere*. **66**: 1545-1553.

- Perkin Elmer (1982). *Manual do espectrómetro de absorção atômica com chama*, modelo 3100.
- Piatak, N. M.; Seal II, R. R. e Hammarstrom, J. M. (2004). Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*. **19**: 1039–1064.
- 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.
- Quental, L.; Abreu, M. M.; Oliveira, V.; Sousa, P.; Batista, M. J.; Brito, G.; Vairinho, M.; Sousa, J. e Martins, L. (2001). Imagens hiperespectrais para avaliação e monitorização ambiental em áreas mineiras; resultados preliminares do projecto MINEO na Mina de São Domingos, Alentejo. *Em*: *Actas do Congresso Internacional sobre Património Geológico e Mineiro*.
- Quevauviller, Ph.; Rauret, G.; Muntau, H.; Ure, A.; Rubio, R.; López-Sánchez, H. D.; Filder, H. D. e Griepinket, B. (1994). Evaluation of a sequential extraction procedure for the determination of extractable trace metal contents in sediments. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. **349**: 808-814.
- Rao, C. R. M.; Sahuquillo, A. e Lopez Sanchez, J. F. (2008). A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials. *Water Air Soil Pollut*. **189**: 291–333.

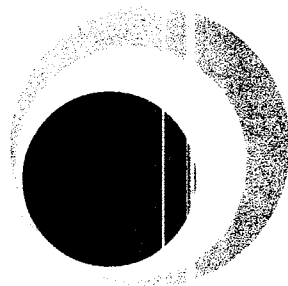
- Rauret, G. (1998). Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*. **46**: 449–455.
- Rauret, G.; López-Sánchez, J.; Sahuquillo, A.; Rubio, R.; Davidson, C.; Ure, A. e Quevauviller, Ph. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to certification of new soil and sediment reference materials. *J. Environ. Monit.* **1**: 57-61.
- 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.
- Rigol, A.; Mateu, J.; González-Núñez, R.; Rauret, G. e Vidal, M. (2009). pHstat vs. single extraction tests to evaluate heavy metals and arsenic leachability in environmental samples. *Analytica Chimica Acta*. **632**: 69–79.
- Rodríguez, L.; Ruiz, E.; Alonso-Azcárate, J. e Rincón, J. (2009). Heavy metal distribution and chemical speciation in tailings and soils around a Pb–Zn mine in Spain. *Journal of Environmental Management*. **90**: 1106 –1116.
- Rosado, L. (2005). *Caracterização biogeoquímica das envolventes das minas abandonadas de Santa Eulália e da Mostardeira*. Tese de licenciatura em Química, Universidade de Évora, Évora.

- Rosado, L.; Morais, C.; Candeias, A. E.; Pinto, A. P.; Guimarães, F. e Mirão, J. (2008). Weathering of S. Domingos (Iberian Pyritic Belt) abandoned mine slags. *Mineralogical Magazine*. **72** (1): 489–494.
- Ruiz, F. (2001). Trace Metals in Estuarine Sediments from the Southwestern Spanish Coast. *Marine Pollution Bulletin*. **42** (6): 481-489.
- Ruiz-Fernández, A. C.; Hillaire-Marcel, C.; Páez-Osuna, F.; Ghaleb, B. e Soto-Jiménez M. (2003). Historical trends of metal pollution recorded in the sediments of the Culiacan River Estuary, Northwestern Mexico. *Applied Geochemistry*. **18** (4): 577-588.
- 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. (2002). Comparison of leaching tests for the study of trace metals remobilisation in soils and sediments. *Journal of Environmental Monitoring*. **4**: 1003-1009.
- 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.
- Ščančar, J.; Milačič, R. e Horvat, M. (2000). Comparison of Various Digestion and Extraction Procedures in Analysis of Heavy Metals in Sediments. *Water, Air, & Soil Pollution*. **118** (1-2): 87-99.
- Smith, K. S., Ramsey, C. A. e Hageman, P. L. (2000). Sampling strategy for the rapid screening of mine-waste dumps on abandoned mine lands. *Em: Proceedings of the Fifth International Conference on Acid Rock Drainage, Denver, Colorado, Society of Mining Engineering: Lakewood, Colo., pp. 1456-1462.*
- Smith, A.M.L., Hudson-Edwards, K.A., Dubbin, W.E. e Wright, K. (2006). Dissolution of jarosite $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ at pH 2 and 8: insights from batch experiments and computational modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **70**: 608–621.

- Sun, Y.; Zhiu, Q. e Diao, C. (2008). Effects of cadmium and arsenic on growth and metal accumulation of Cd-hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. *Bioresource Technology*. **99** (5): 1103-110.
- 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. (2002). Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*. **454**: 249–257.
- 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.
- Szákóvá, J.; Tlustoš, P.; Balík, J.; Pavlíková, D. e Balíková, M. (2000). Efficiency of extractants to release As, Cd and Zn from main soil compartments. *Analisis*. **28**: 808–812.
- 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.
- Tokaliöglu, Ş. & Kartal, Ş. (2005). Comparison of metal fractionation results obtained from single and BCR sequential extractions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. **75**: 180-188.
- Turnau, K.; Henriques, F. S.; Anielska, T.; Renker, C. e Buscot, F. (2007). Metal uptake and detoxification mechanisms in *Erica andevalensis* growing in a pyrite mine tailing. *Environmental and Experimental Botany*. **61** (2): 117-123.
- 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

- 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.
- Ure, A.M. & Davidson, C.M. (2002). Second Edition. *Chemical Speciation in the Environment*. Blackwell Science Ltd.
- USEPA (1994). *Method 1312: synthetic precipitation leaching procedure. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods*. 3rd ed. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste. U.S. Government Printing Office.
- Varennes, 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.
- Welham, N. J.; Malatt, K. A. e Vukcevic (2000). The stability of iron phases presently used for disposal from metallurgical systems—A review. *Minerals Engineering*. **13** (8-9): 911-931.
- Xia, W.; Gao, H.; Wang, X.; Zhou, C.; Liu, Y.; Fan, T. e Wang, X. (2009). Application of EDTA decontamination on soils affected by mining activities and impact of treatment on the geochemical partition of metal contaminants. *Journal of Hazardous Materials*. **164**: 936-940.
- Yang, L.; Donahoe, R. J. e Redwine, J. C. (2007). In situ chemical fixation of arsenic contaminated soils: An experimental study. *Science of The Total Environment*. **387**: 28-41.
- Žemberyová, 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.

- Žemberyová, M.; Barteková, J.; Závadská, M. e Šišoláko, M. (2007). Determination of bioavailable fractions of Zn, Cu, Ni, Pb and Cd in soils and sludges by atomic absorption spectrometry. *Talanta*. **71** (4): 1661-1668.
- Zhao, F. J.; Lombi, E. e McGrath, S. P. (2003). Assessing the potential for zinc and cadmium phytoremediation with the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*. *Plant Soil*. **249**: 37-43.



Anexos



Conteúdo dos anexos

ANEXO I – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

ANEXO II – PUBLICAÇÕES

Artigos em revistas/livros de circulação internacional com arbitragem científica.

Publicações em actas de encontros científicos.

Comunicações em painel.

ANEXO I – Resultados experimentais

	pág.
Teores de cobre, zinco, chumbo e arsénio obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nas escórias da mina de São Domingos.	AI.3
Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos sedimentos da mina de São Domingos.	AI.4
Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos solos da rizosfera da planta <i>Juncus effusus</i> L. da mina de São Domingos.	AI.6
Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos solos da rizosfera da planta <i>Erica andevalensis</i> Cabezudo-Rivera da mina de São Domingos.	AI.7
Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos solos da mina da Mostardeira.	AI.9
Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos após extracção simples com NaNO ₃ (0,1M), CaCl ₂ (0,1M) e EDTA (0,05M) efectuada nos solos da rizosfera da planta <i>Juncus effusus</i> L., da mina de São Domingos.	AI.11
Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos após extracção simples com NaNO ₃ (0,1M), CaCl ₂ (0,1M) e EDTA (0,05M) efectuada nos solos da rizosfera da planta <i>Erica andevalensis</i> Cabezudo-Rivera, da mina de São Domingos.	AI.12
	AI. 1

Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos na planta *Juncus effusus* L., na mina de São Domingos. **AI.13**

Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos na planta *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera, na mina de São Domingos. **AI.14**

Tabela I.1. Teores de cobre, zinco, chumbo e arsénio obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nas escórias da mina de São Domingos.

AMOSTRAS	FASES DA EXTRACÇÃO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	As (ppm)
Slag 7 > 2 mm	1	10,0	1263,4	0,6	1,3
	2	2,0	1920,0	1,3	0,4
	3	546,2	586,9	0,8	1,8
	4	1325,5	6560,2	1250,5	275,6
	Σ	1883,7	10330,5	1253,2	279,1
Slag 7 < 45 μm	1	23,9	163,4	0,2	0,1
	2	423,5	338,8	31,0	0,6
	3	170,4	139,5	2,8	0,5
	4	1531,6	1021,1	5190,2	512,7
	Σ	2194,4	1662,8	5224,1	513,9
Slag 11 > 2 mm	1	16,9	985,8	2,3	0,5
	2	3,0	1712,6	5,2	0,2
	3	673,1	756,8	0,5	0,4
	4	1881,8	8049,2	2505,5	202,6
	Σ	2574,8	11504,4	2213,5	203,7
Slag 11 < 45 μm	1	127,2	150,0	3,4	0,8
	2	824,6	1122,7	50,3	14,0
	3	510,7	119,2	72,3	1,2
	4	1480,8	1131,4	30675,1	2371,1
	Σ	2943,3	2523,3	30801,1	2387,1

ANEXO I

Tabela I.2. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos sedimentos da mina de São Domingos. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm; para o Zn é 0,03 ppm e para o Pb é de 0,2 ppm).

AMOSTRAS	FASES DA EXTRACÇÃO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
2	1	21,4	30,4	2,5	128,1	5,5
	2	58,6	12,9	1427,8	17135,9	3,5
	3	59,6	18,9	-	2131,7	4,0
	4	284,7	136,8	5533,4	51204,3	125,5
	Σ	424,3	199,0	6963,7	70600,0	138,5
3	1	14,9	8,9	1,3	19,4	5,0
	2	12,4	11,4	7,6	1917,0	0,0
	3	17,9	6,0	-	709,7	1,5
	4	108,2	136,8	1203,5	43014,5	94,1
	Σ	153,4	163,1	1212,4	45660,6	100,6
4	1	10,9	23,3	-	43,6	7,4
	2	11,4	4,5	10,1	2590,7	2,5
	3	19,3	16,8	-	374,9	0,5
	4	104,4	75,9	1539,1	26850,9	73,5
	Σ	146,0	120,5	1549,2	29860,1	83,9
5	1	9,4	8,9	-	15,9	3,0
	2	14,4	4,0	19,0	1886,6	3,5
	3	15,9	6,5	17,7	533,9	2,5
	4	118,2	73,3	1425,7	36408,8	113,5
	Σ	157,9	92,7	1462,4	38845,2	122,5
6	1	8,9	22,2	-	36,5	6,9
	2	15,8	3,9	123,1	2636,0	2,0
	3	39,0	17,3	-	966,5	2,5
	4	165,5	69,9	1281,4	57725,0	130,6
	Σ	229,2	113,3	1404,5	61364,0	142,0
7	1	15,5	13,0	-	186,1	33,9
	2	15,0	5,0	54,6	17385,7	65,3
	3	16,0	9,5	-	2670,6	13,0
	4	116,8	78,6	832,3	41458,3	218,8
	Σ	163,3	106,1	886,9	61700,7	331,0
8V	1	9,0	7,5	-	136,4	2,5
	2	10,5	3,0	59,5	9148,4	2,0
	3	31,9	13,9	-	998,5	2,5
	4	157,0	68,3	2009,5	41512,9	68,3
	Σ	208,4	92,7	2069,0	51796,2	75,3

(Continuação) Tabela I.2. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos sedimentos da mina de São Domingos. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm; para o Zn é 0,03 ppm e Pb de 0,2 ppm).

AMOSTRAS	FASES DA EXTRACÇÃO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
8A	1	28,7	28,7	-	188,1	11,4
	2	23,8	5,0	110,9	9120,9	3,0
	3	36,6	12,9	-	1883,0	4,5
	4	153,1	72,0	1706,7	30340,1	85,5
	Σ	242,2	118,6	1817,6	41532,1	104,3
12	1	30,4	21,4	-	74,2	17,9
	2	21,9	5,5	65,9	5723,7	38,4
	3	17,9	8,5	-	2295,5	10,0
	4	91,8	80,6	564,0	32687,7	208,2
	Σ	162,0	116,0	629,9	40781,1	274,5
13	1	18,4	12,5	-	98,6	7,5
	2	22,4	6,5	134,4	7980,8	23,9
	3	20,4	9,5	-	2158,7	6,5
	4	100,9	75,6	641,6	28608,8	146,7
	Σ	162,1	104,1	776,0	38846,9	184,6
14	1	35,8	18,4	-	228,1	9,4
	2	33,8	8,9	112,5	15599,1	10,4
	3	24,4	12,9	-	3389,2	10,4
	4	95,9	103,7	861,1	36540,4	236,7
	Σ	189,9	143,9	973,6	55756,8	266,9
14 semi-cons.	1	41,7	28,8	16,4	176,3	10,4
	2	47,2	10,9	185,8	14059,5	3,5
	3	29,3	10,9	10,1	4226,4	7,0
	4	83,9	83,9	119,8	34472,0	219,0
	Σ	202,1	134,5	332,1	52934,2	239,9
15	1	34,3	33,8	27,8	55,6	86,4
	2	35,3	12,4	147,8	6806,9	27,3
	3	14,9	10,4	15,2	2766,0	13,9
	4	35,6	80,0	33,9	20619,1	266,6
	Σ	120,1	136,6	224,7	30247,6	394,2
17	1	31,4	14,9	60,9	104,6	26,4
	2	37,4	7,5	238,4	7006,0	5,0
	3	25,9	10,5	20,3	2528,5	10,0
	4	62,3	85,4	82,2	23350,7	221,5
	Σ	157,0	118,3	401,8	32989,8	262,9

Tabela I.3. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos solos da rizosfera da planta *Juncus effusus* L. da mina de São Domingos. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm; para o Zn é 0,03 ppm e Pb de 0,2 ppm).

AMOSTRAS	FASES DA EXTRACÇÃO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
2	1	40,2	11,4	185,6	92,3	5,0
	2	66,0	10,4	2058,3	18391,6	9,4
	3	70,0	15,4	-	3022,1	6,9
	4	168,3	101,4	3095,8	55479,7	125,7
	Σ	344,5	138,6	5339,7	76985,7	147,0
7	1	11,8	13,8	-	57,1	7,9
	2	18,7	7,4	105,3	6137,9	51,7
	3	14,8	11,8	-	913,4	11,3
	4	70,4	59,1	1098,7	27361,5	190,9
	Σ	115,7	92,1	1204,0	34469,9	261,8
8	1	24,8	13,9	23,9	70,3	11,9
	2	21,8	5,0	97,0	6557,7	4,5
	3	13,9	7,9	-	2342,0	14,4
	4	63,3	63,3	1632,7	21649,8	150,6
	Σ	123,8	90,1	1753,6	30619,8	181,4
11	1	11,8	6,9	-	91,6	5,9
	2	9,4	3,0	45,1	5908,5	39,3
	3	13,8	8,4	-	1476,9	13,3
	4	110,7	69,2	633,5	35686,7	166,0
	Σ	145,7	87,5	678,6	43163,7	224,5
13	1	39,1	24,2	-	40,1	8,4
	2	34,1	8,4	86,9	5022,0	11,4
	3	21,8	13,4	-	2167,6	8,4
	4	96,0	82,3	546,9	25882,3	189,8
	Σ	191,0	128,3	633,8	33112,0	218,0
14	1	58,8	18,3	39,0	98,8	16,3
	2	73,6	8,9	299,2	15734,6	4,0
	3	44,0	11,4	11,3	4753,9	7,4
	4	86,8	84,7	657,3	32184,7	201,2
	Σ	263,2	123,3	1006,8	52772,0	228,9

ANEXO I

Tabela I.4. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extração sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos solos de *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera da mina de São Domingos. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm; para o Zn é 0,03 ppm e Pb de 0,2 ppm).

AMOSTRAS	FASES DA EXTRACÇÃO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
2	1	46,7	12,9	450,8	67,5	5,0
	2	73,9	13,4	2252,8	18277,6	7,9
	3	81,4	20,8	-	2322,6	7,9
	4	203,9	126,6	3846,5	58427,3	137,1
	Σ	405,9	173,7	6550,1	79095,0	157,9
3	1	20,2	14,3	16,3	44,4	4,9
	2	26,7	3,5	481,3	3342,5	1,0
	3	60,7	11,4	6,3	436,8	0,5
	4	232,3	90,1	3666,2	63539,4	52,2
	Σ	339,9	119,3	4170,1	67363,1	58,6
4	1	20,2	12,8	-	112,1	12,3
	2	18,7	3,4	8,8	6610,4	2,5
	3	33,0	19,2	-	990,0	2,9
	4	92,4	55,4	883,1	34499,3	78,0
	Σ	164,3	90,8	891,9	42211,9	95,7
5	1	9,4	10,4	-	21,7	3,0
	2	13,8	3,9	133,1	1841,7	6,4
	3	21,7	11,8	21,3	492,8	7,9
	4	172,5	80,1	1922,4	62903,6	108,8
	Σ	217,4	106,2	2076,8	65259,8	126,1
6	1	12,4	15,9	6,3	53,1	4,0
	2	24,3	5,5	582,4	3748,6	2,0
	3	31,8	13,4	11,4	759,2	5,5
	4	170,8	59,7	2451,3	57471,2	82,3
	Σ	239,3	94,5	3051,4	62032,1	93,8
7	1	16,8	28,1	-	51,8	19,3
	2	18,8	8,4	79,2	5264,6	9,9
	3	22,2	10,9	-	1383,5	14,8
	4	127,4	70,8	1461,0	38008,3	113,2
	Σ	185,2	118,2	1540,2	44708,2	157,2

(Continuação) Tabela I.4. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extração sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos solos da rizosfera da planta *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera da mina de São Domingos. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm; para o Zn é 0,03 ppm e Pb de 0,2 ppm).

AMOSTRAS	FASES DA EXTRACÇÃO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
8	1	16,8	21,8	-	113,0	15,9
	2	18,3	6,9	99,6	6179,3	33,7
	3	25,3	16,8	-	1142,6	9,9
	4	121,1	66,3	1075,8	33641,0	139,4
	Σ	181,5	111,8	1175,4	41075,9	198,9
12	1	10,4	5,0	-	31,7	3,5
	2	10,9	3,0	44,2	3356,6	26,3
	3	9,9	9,9	-	708,9	16,8
	4	77,8	70,8	365,9	26216,2	198,0
	Σ	109,0	88,7	410,1	30313,4	244,6

Tabela I.5. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos solos da mina da Mostardeira. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm, para o Zn é 0,03 ppm, para o Pb é 0,2 ppm e para o As é 1,0 µg/L).

AMOSTRAS	FASES DA EXTRACÇÃO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	As (ppm)
1	1	863,3	4,9	-	573,6	
	2	151,3	2,0	-	9889,2	
	3	234,4	1,0	-	1377,6	
	4	1270,7	16,5	134,9	130449,8	
	Σ	2519,7	24,4	134,9	142290,2	1323,8
3	1	40,8	18,9	-	32,8	
	2	31,9	8,0	-	3294,8	
	3	48,8	2,0	-	560,4	
	4	170,7	24,4	21,7	54869,7	
	Σ	292,2	53,3	21,7	58757,7	221,3
5	1	354,7	10,0	-	140,5	0,1
	2	261,0	7,0	-	9802,7	7,9
	3	257,0	2,0	-	3785,6	6,9
	4	895,8	33,5	62,6	110261,6	131,8
	Σ	1768,5	52,5	62,6	123990,4	146,7
6	1	632,3	3,0	6,2	180,5	
	2	126,7	6,0	3,1	7070,9	
	3	27,9	2,0	15,5	516,6	
	4	53,2	18,5	7,2	37524,3	
	Σ	840,1	29,5	32,0	45292,3	297,1
7	1	60,5	2,0	9,3	147,8	
	2	237,1	6,0	-	24843,7	
	3	86,3	1,0	-	1240,2	
	4	427,6	15,0	10,4	110549,6	
	Σ	811,5	24,0	19,7	136781,3	298,8
9	1	153,7	3,0	15,4	-	
	2	91,2	4,0	-	1965,7	
	3	29,8	3,0	-	379,8	
	4	71,0	17,3	29,9	32729,4	
	Σ	345,7	27,3	45,3	35074,9	68,1
12	1	22,0	3,0	3,1	7,0	
	2	30,9	7,0	-	4261,9	
	3	14,0	2,0	-	392,3	
	4	81,2	42,4	22,0	64370,7	
	Σ	148,1	54,4	25,1	69031,9	293,2

(Continuação) Tabela I.5. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos em cada uma das etapas da extracção sequencial segundo o procedimento BCR modificado efectuada nos solos da mina da Mostardeira. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm, para o Zn é 0,03 ppm, para o Pb é 0,2 ppm e para o As é 1,0 µg/L).

AMOSTRAS	FASES DA EXTRACÇÃO	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	As (ppm)
14	1	39,6	9,9	9,3	9,9	
	2	94,1	2,0	-	1700,4	
	3	28,7	5,0	12,3	1280,2	
	4	93,2	32,3	35,6	45670,2	
	Σ	255,6	49,2	57,2	48660,7	86,4
18	1	81,6	6,9	9,2	-	
	2	97,3	1,0	24,5	796,1	
	3	32,4	1,0	9,2	252,6	
	4	131,9	28,8	-	38079,2	
	Σ	343,2	37,7	42,9	39127,9	188,0
21	1	3,0	2,0	-	-	
	2	16,0	3,0	6,2	1746,1	
	3	4,0	3,0	-	748,2	
	4	46,5	30,4	-	23323,8	
	Σ	69,5	38,4	6,2	25818,1	68,9
23	1	28,9	8,0	-	2,0	
	2	79,8	-	-	3830,2	
	3	22,9	2,0	-	214,5	
	4	106,9	24,8	-	25951,7	
	Σ	238,5	34,8	-	29998,4	117,2
24	1	75,5	2,0	-	160,8	-
	2	104,0	6,9	-	1560,3	2,1
	3	56,9	2,0	12,2	663,9	0,8
	4	131,3	32,3	20,1	37115,8	30,9
	Σ	367,7	43,2	32,3	39500,8	33,8
32	1	2,0	6,0	-	-	
	2	13,9	2,0	3,1	1202,7	
	3	3,0	8,0	-	510,2	
	4	35,2	32,9	-	23874,3	
	Σ	54,1	48,9	3,1	25587,2	70,5
41	1	6,0	7,0	-	3,0	
	2	15,9	3,0	12,4	2021,7	
	3	3,0	2,0	-	523,3	
	4	53,8	35,3	-	33862,0	
	Σ	78,7	47,3	12,4	36410,0	95,1

Tabela I.6. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos após extracção simples com NaNO_3 (0,1M), CaCl_2 (0,1M) e EDTA (0,05M) efectuada nos solos da rizosfera da planta *Juncus effusus* L., da mina de São Domingos. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm; para o Zn é 0,03 ppm e Pb de 0,2 ppm).

Extractante	Amostra	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
NaNO_3 0,1 M	2	5,30	6,67	10,24	87,46	2,22
	7	3,00	4,00	-	30,00	4,00
	8	3,36	8,49	2,61	29,64	8,58
	11	4,67	6,23	0,16	28,48	5,36
	13	7,02	16,99	0,22	17,55	6,46
	14	3,91	8,67	1,53	23,05	10,74
CaCl_2 0,1 M	2	17,07	10,93	190,53	73,68	3,34
	7	1,39	6,77	0,38	12,10	4,93
	8	12,87	12,02	25,01	45,9	11,87
	11	7,87	7,02	0,63	50,30	5,83
	13	19,36	22,40	1,52	22,70	7,88
EDTA 0,05 M	14	17,98	14,64	19,26	41,98	17,03
	2	79,32	12,32	1142,46	3122,97	3,69
	7	15,57	10,88	52,06	1525,2	13,98
	8	59,57	15,67	133,31	3814,55	15,77
	11	17,81	8,08	35,42	3010,24	8,68
	13	68,70	25,93	58,23	1256,34	11,42
	14	116,00	18,46	262,8	2694,47	19,81

Tabela I.7. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos após extracção simples com NaNO_3 (0,1M), CaCl_2 (0,1M) e EDTA (0,05M) efectuada nos solos da rizosfera da planta *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera, da mina de São Domingos. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm; para o Zn é 0,03 ppm e Pb de 0,2 ppm).

Extractante	Amostra	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
NaNO_3 0,1 M	2	4,58	6,64	15,82	29,8	2,57
	3	11,18	12,1	1,33	44,95	4,72
	4	6,57	9,20	-	84,00	9,80
	5	5,97	7,92	0,24	14,51	3,61
	6	7,08	12,74	3,46	35,06	4,13
	7	6,23	4,06	-	33,31	3,76
	8	7,37	18,36	0,06	55,42	14,3
	12	2,71	3,17	0,23	13,49	3,75
CaCl_2 0,1 M	2	17,19	9,82	489,36	28,35	3,39
	3	17,19	12,61	26,25	30,9	5,33
	4	15,48	11,69	0,25	109,96	12,38
	5	8,42	9,07	0,51	15,00	3,64
	6	11,96	15	23,2	35,12	4,88
	7	11,29	5,09	-	35,66	4,79
	8	12,81	20,99	0,25	49,61	14,11
	12	6,59	3,89	1,78	15,87	3,69
EDTA 0,05 M	2	90,36	12,28	2200,26	3093,36	5,89
	3	38,85	13,91	263,94	942,58	6,03
	4	43,12	14,02	4,57	3755,95	15,07
	5	17,10	10,02	20,30	602,2	5,23
	6	21,87	16,49	188,84	1233,22	5,58
	7	36,84	5,84	17,26	1253,85	5,44
	8	26,49	21,95	49,50	2985,35	21,95
	12	17,29	5,08	32,07	1452,66	10,56

Tabela I.8. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos na planta *Juncus effusus* L., na mina de São Domingos. (- não detectado, valor muito baixo ou inferior ao limite de detecção; o limite de detecção para os elementos Cu, Fe e Mn é 0,05 ppm; para o Zn é 0,03 ppm e Pb de 0,2 ppm).

PA – Parte aérea; R – Raiz; N – Nós.

<i>Juncus effusus</i>		Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
2	PA	31,51	96,19	-	457,71	86,24
	R	185,61	48,06	484,95	2931,72	26,52
	N	81,29	69,67	42,21	8560,05	76,31
7	PA	15,88	55,57	-	295,33	157,19
	R	144,83	83,94	71,19	5859,12	108,62
	N	87,34	65,92	88,06	5833,88	133,49
8	PA	14,90	62,89	-	1706,39	107,58
	R	468,91	119,72	148,09	30562,02	59,86
	N	185,07	159,54	52,77	6924,06	98,92
11	PA	21,40	111,95	-	258,48	187,69
	R	438,89	97,71	21,07	5018,22	46,37
	N	85,84	105,65	37,80	7543,74	95,74
13	PA	18,23	99,44	-	560,16	195,56
	R	257,16	151,37	28,99	4752,60	68,36
	N	142,72	112,25	134,65	7440,67	83,39
14	PA	11,05	86,86	-	431,14	285,85
	R	165,91	75,71	618,92	8054,12	49,94
	N	82,26	51,00	75,36	4524,51	72,39

Tabela I.9. Teores de cobre, zinco, ferro, chumbo, ferro e manganês obtidos na planta *Erica andevalensis* Cabezudo-Rivera, na mina de São Domingos.

PA – Parte aérea; R – Raíz.

<i>Erica andevalensis</i>		Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
2	PA	19,63	21,26	41,62	1561,99	489,04
	R	92,90	41,47	590,97	4956,87	295,29
3	PA	10,37	32,65	30,47	3280,21	663,03
	R	256,87	58,90	228,97	5693,72	682,26
4	PA	26,95	55,49	40,34	2656,94	608,75
	R	223,64	73,46	45,69	2987,27	723,15
5	PA	17,84	32,44	28,89	2325,66	663,31
	R	238,57	115,17	217,70	5824,28	544,59
6	PA	20,95	45,13	90,23	4042,55	315,93
	R	157,21	100,49	391,78	4538,09	455,43
7	PA	65,02	44,40	24,21	4270,54	764,35
	R	152,32	149,01	155,87	7185,43	624,17
8	PA	14,65	27,67	12,42	1193,03	408,53
	R	97,52	76,03	134,59	3421,49	545,45
12	PA	28,21	34,48	19,94	3946,71	932,60
	R	195,43	76,18	113,78	8280,89	453,79

ANEXO II – Publicações

Artigos em revistas/livros de circulação internacional com arbitragem científica:

- | | pág. |
|--|--------------|
| 1. Morais, C.; Rosado, L.; Mirão, J.; Pinto, A. P.; Nogueira, P. e Candeias, A. E. (2008). Impact of acid mine drainage from Tinoca Mine on the Abrilongo dam (Southeast Portugal). <i>Mineralogical Magazine</i> . 72 (1): 467-472. | AII.3 |
| 2. Rosado, L.; Morais, C.; Candeias, A. E.; Mirão, J.; Pinto, A. P.; Guimarães, F. e Mirão, J. (2008). Weathering of S. Domingos (Iberian Pyrite Belt abandoned mine Slags). <i>Mineralogical Magazine</i> 72 (1): 489-494. | AII.9 |

Publicações em actas de encontros científicos:

- | | pág. |
|--|---------------|
| 1. Morais, C.; Mirão, J.; Nogueira, P.; Rosado, L.; Pinto, A. P. e Candeias, A. E. (2007). Caracterização ambiental da Mina da Tinoca – análise estatística e espacial. <i>Em Proceedings da 9ª Conferência Nacional de Ambiente</i> , Livro de Resumos. Universidade de Aveiro, 6pp. | AII.15 |
| 1. Santinhos, C.; Rosado, L.; Pinto, A. P.; Nogueira, P.; Mirão, J.; Gomes, C. P.; Candeias, A. E. e Pereira, A. (2007). Estudo de plantas colonizadoras da Mina de Caveira. <i>Em Proceedings da 9ª Conferência Nacional de Ambiente</i> , Livro de Resumos. Universidade de Aveiro, 4pp. | AII.21 |

Comunicações em painel (poster):

- | | pág. |
|---|---------------|
| 1. Morais, C.; Rosado, L.; Mirão, J.; Pinto, A. P.; Gomes, C. P. e Candeias, A. E. (2008). Metal Contaminated Soil Remediation Using Marble Industry Sludge and Organic Matter as Soil Amendments. 35th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry ISEAC 35; Gdansk, Poland. | AII.25 |
| 1. Santinhos, C.; Rosado, L.; Pinto, A. P.; Nogueira, P.; Mirão, J.; Gomes, C. P.; Candeias, A. E e Pereira, A. (2007). Estudo de plantas colonizadoras da Mina de Caveira. 9ª Conferência Nacional do Ambiente, Universidade de Aveiro, Aveiro. | AII.27 |

Impact of acid mine drainage from Tinoca Mine on the Abrilongo dam (southeast Portugal)

C. MORAIS¹, L. ROSADO¹, J. MIRÃO², A. P. PINTO³, P. NOGUEIRA⁴ AND A. E. CANDEIAS¹

¹ Evora Chemistry Centre and University of Évora, Chemistry Department, Évora, Portugal

² Evora Geophysics Centre and University of Évora, Geosciences Department, Évora, Portugal

³ Mediterranean and Agricultural Sciences Institute, University of Évora, Évora, Portugal

⁴ Oporto University Geology Centre and University of Evora Geosciences Department, Évora, Portugal

ABSTRACT

This work presents a geochemical study conducted on the abandoned Tinoca Copper mine (southeast Portugal) to evaluate the potential hazard in surrounding areas particularly the effect on the Abrilongo River Dam which receives the acid waters from the mine watershed. The characterization of the area was performed over a period of 3 y and involved the study of waters, sediments and mine wastes. A sequential extraction methodology was conducted on the sediments and mine wastes and five elements were selected (Cu, Fe, Zn, Cd and Pb). The statistical and spatial analysis allowed the inference of the affinities between the chemical elements and specific mineralogical phases and to characterize chemical behaviour such as mobility and bioavailability. The results show that the distance to the source (mine-waste deposit), the point of zero charge, and the dynamics of the system are factors that control the behaviour of the elements studied. The acid drainage is characterized by an average pH of 2.5 and concentrations of copper 20 times greater than the legal limit for irrigation waters.

KEYWORDS: mine drainage, geochemistry, sequential extraction, Tinoca mine, Portugal.

Introduction

MINING and mineral processing activities may contribute significant amounts of potentially toxic elements to the environment, affecting ecosystems and giving rise to degradation in soil, air and water quality due to their cytotoxic, carcinogenic and mutagenic potential (Selim and Sparks, 2001). Moreover, elevated concentrations of certain trace elements (e.g. Cu, Pb, Cd, Hg, As) can cause great environmental concern by accumulating in and contaminating soils, ground water and surrounding biota (Fernandez-Turiel *et al.*, 2001).

Even though active mining may pose water-quality problems, the main source of water contamination results after cessation of mining activities. Portugal has >100 abandoned mines

and the environmental problem caused by surface oxidation of sulphides contained in mine wastes which produces a decrease in surface- and ground-water pH and large amounts of sulphates and potential toxic elements is a major concern.

This paper presents the results of a geochemical characterization of the Tinoca abandoned copper mine acid drainage stream system to assess the environmental risk associated with the Abrilongo dam. The Tinoca Mine is located in southeast Portugal, near Elvas (43°26' to 43°28' N and 6°60' to 6°61' W). This mine, inactive for more than five decades, was exploited for copper from ore deposits of pyrite and chalcopyrite since the Roman occupation of the Iberian Peninsula. As a result of its exploitation, mainly in the 19th century, the Tinoca mine area consists of two major mine-waste deposits and one sedimentation area from a previous mine sedimentation dam (see Fig. 1). Recently, one irrigation dam was constructed in the Abrilongo river which also receives the mine-

* E-mail: candeias@uevora.pt
DOI: 10.1180/minmag.2008.072.1.467

C. MORAIS ET AL.



FIG. 1. Tinoca mine area. (a) Abrilongo River. dam; (b) Caga-no-ninho stream; (c) Mine stream; (d) abandoned mine sedimentation dam; (e) mine-waste deposit; (f) mine wastes encapsulated by a geomembrane and vegetation cover (photo: GoogleEarth)

drainage waters from the Tinoca Mine. To avoid contamination of the aquifer, a remediation plan of the area was put in place in 2000, involving coverage of the waste deposits by a geomembrane and further re-vegetation. However, due to lack of financial resources, the remediation program was suspended and only one of the mine waste deposits was dealt with, leaving the other potential contamination sources exposed. The Tinoca Mine area is delimited to the North by the Caga-no-Ninho stream, a tributary stream of the Abrilongo River, which receives the waters from the mine stream that passes through the mine wastes and in the East, West and South via small mountain ridges. The surrounding areas are used for growing olive trees and cork oak, and for grazing sheep and cows.

A previous mineralogical study (Vairinho and Fonseca, 1989) showed that the Tinoca Mine wastes are composed of an Fe gossan of sulphide nature, exhibiting a stable oxidation ferriferous phase consisting mainly of Fe oxides and oxy-hydroxides rich in elements such as Cu, Pb and Zn.

In this work, the geochemical characterization of the stream system involved the analysis of water, sediments and mine wastes. In these samples, pollutant metals such as Cd, Pb, Cu, Fe and Zn were evaluated. Moreover, the sediments and mine wastes were submitted to a sequential

extraction scheme to assess trace element distribution and mobility.

Materials and methods

Sampling methodology

Water sampling was carried out over a period of 3 y. Water samples were taken along the mine stream, the Caga-no-ninho stream, the Abrilongo dam, and from nearby wells, using plastic HDPE bottles. During sampling, the water temperature, conductivity and pH were determined. All samples were taken in duplicate, filtered immediately after collection through 0.45 μm Millipore filters and stored at 4°C after acidification with nitric acid suprapur to pH <2.

Twenty five sediment samples were collected along the rivers adjacent to the mine using a small stainless steel shovel. Samples of consolidated sediments were also collected. These samples were collected both at the surface, and at various depths (5, 15 and 30 cm) using a 1 m long \times 4 cm diameter cylinder.

Mine-waste samples were collected using a clean stainless steel shovel. The initial 5 mm of wastes in an area of $\sim 100 \text{ cm}^2$ were scraped off and discarded. Approximately 200 g of mine wastes were then collected to a maximum depth of 150 mm and placed in clean polyethylene bags.

IMPACT OF ACID MINE DRAINAGE

Analytical methodology

Before analysis, the sediments and mine wastes were dried for 3 days at 40°C. Each sample was subdivided and a fraction was used to assess the particle-size distribution using a tower of sieves with decreasing sieve diameters (4.0, 2.0, 1.4, 1.0, 0.5 and 0.125 mm) while the other was ground after sieving through inox sieves with diameters of 4.75 mm and 0.5 mm.

Standard reference materials were included in quadruplicates for the sediments (NWRI-WQB-1).

The samples were submitted to a six-step sequential extraction procedure to study element speciation and hence provide semi-quantitative information about retention of mobilized elements by secondary phases as indicated in Table 1.

The water samples and solutions from the sequential extraction were analysed by atomic absorption spectrometry for Cd, Pb, Cu, Fe and Zn on a Perkin Elmer 3110 spectrometer.

The mineralogical composition of mine wastes and sediments was assessed by X-ray diffraction using a BRUKER AXS D8 Advance diffractometer. The samples were ground to an ultra-fine powder using an agate mortar and pestle. The diffraction patterns were recorded using Cu-K α ($\lambda = 0.1540598$ nm). The 2 θ angles chosen were 5° and 75° with increments of 0.05°. Identification of phases was achieved using the commercial package EVA and the International Center for Diffraction Database.

The point of zero charge (PZC) of both sediments and mine wastes was determined by the mass titration method (Noh and Schwarz, 1989).

Results and discussion*Water samples*


Table 2 presents the analytical results obtained for some of the waters samples. The results show

TABLE 1. Six-step sequential extraction procedure applied to mine tailings and sediments samples.

Step	Phase	Chemical reagents and conditions
1	Ion-exchangeable (Yong <i>et al.</i> , 1999)	To 1 g of soil add 8 ml of 1 M KNO ₃ , shake for 16 h at 22±5°C; separate extract from the solid residue by centrifugation at 3000 × g for 20 min;
2	Carbonates (Yong <i>et al.</i> , 1999; Leinz <i>et al.</i> , 2000)	To the residue from step 1, add 20 ml of 1 M sodium acetate buffer adjusted to pH 5.0 with acetic acid, shake for 16 h at 22±5°C; separate extract from the solid residue by centrifugation at 3000 × g for 20 min;
3	Amorphous Fe-Mn oxides (Fe-MnOX _{am}) (Leinz <i>et al.</i> , 2000)	To the residue from step 2, add 25 ml of 0.25 M hydroxylamine hydrochloride in 0.25 M HCl, shake for 6 h in a water bath, at 50±2°C, separate extract from the solid residue by centrifugation at 3000 × g for 20 min;
4	Crystalline Fe oxides (FeOX _{cryst}) (Leinz <i>et al.</i> , 2000)	To the residue from step 3, add 25 ml of 4 M HCl, shake for 3 h in a water bath, at 90±2°C;
5	Sulphides (Leinz <i>et al.</i> , 2000)	2 g of sodium chlorate are added to the residue from step 4, followed by careful addition of 10 ml of concentrated HCl. After 45 min the aqueous phase is separated and diluted to 25 ml of deionized water. The residue is extracted for 40 min with 25 ml 4 M HNO ₃ in a boiling-water bath. The two extracts are analysed separately and the results combined.
6	Silicate (Fonseca and Ferreira da Silva, 1998)	The residue from step 5 is transferred to a teflon beaker and is digested with 10 ml of concentrated HNO ₃ , HCl and HF at 110±2°C for 24 h. The final volume is adjusted to 50 ml with deionized water.

C. MORAIS ET AL.

TABLE 2. Values of water pH, conductivity and Cu, Zn and Fe contents.



Sample	pH	S ($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Fe (mg/kg)
A2	8.2	498	0.01	<d.l.	0.80
A4	2.3	3810	89	41	50
A5	4.2	1073	11.7	6.7	2.6
A6	8.3	1292	0.01	<d.l.	0.4
A7	7.9	247	0.13	0.08	<d.l.
A9	2.5	4010	100	47	65
A12	2.3	3860	110	23	42
A15	2.4	3340	109	44	140
A16	2.5	3150	108	41	182
A18	7.1	2020	0.04	<d.l.	1.3
A22	8.3	764	0.01	0.09	<d.l.
A24	2.6	2790	101	33	199
A27	2.5	1931	36	29	226
A28	8.3	1301	<d.l.	<d.l.	<d.l.

<d.l.: below detection limit

that the waters collected along the Mine stream are extremely acidic ($\text{pH} = 2.5 \pm 0.2$) with high values of electrical conductivity and high concentrations of Fe, Cu and Zn, well above the legal limits for irrigation waters (on average, $20 \times$ higher for Cu and $5 \times$ higher for Zn).

These values contrast deeply with the results from the natural waters collected at the Caga-no-Ninho stream before the confluence with the Mine stream, which show slightly alkaline pH values, small electrical conductivities and small concentrations of the metals studied. After the confluence, the Caga-no-Ninho stream waters become acidic and the metals concentrations increase, illustrating the impact of the Mine watershed on these natural waters. At the dam, when these waters mix with the waters from the Abrilongo River, they become alkaline again, leading to precipitation of metals as salts or in the concentration of metals in Fe oxy-hydroxides. As a result, the waters at the Abrilongo dam (which was constructed for irrigation purposes) present very low concentrations of the studied metals (Fe, Zn and Cu) and hence are within the legal limits. Nonetheless, the results show that the dam is acting as a sedimentation deposit leading to precipitation of the metals and becoming a new focus of contamination in the medium term, particularly if the annual oscillatory level of water in the dam is taken into consideration.

The waters from the three wells (samples A6, A22 and A28) in the vicinity of the mine exhibit

values of pH, electrical conductivity and metal contents typical of the local natural waters and therefore are indicative that the groundwater is not affected by the mine watershed.

Mine wastes and sediments

To evaluate and categorize the possible sources of water contamination, mine wastes and sediments were analysed. Table 3 presents results of PZC and metal geochemistry of mine wastes and sediments.

The PZC results show that both sediments and wastes are responsible for the acidic nature of the mine-drainage waters.

Crystalline phase identification by XRD showed that the mine wastes are mainly composed of quartz with smaller amounts of phyllosilicates such as illite and kaolinite. Particularly relevant, is the relative abundance of jarosite $[\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$. It was also possible to identify traces of goethite (FeOOH), another secondary mineral formed from the oxidation/alteration of the original metal sulphides.

Comparing the XRD patterns of the mine wastes with those of the sediments, it is clear that the latter have less noise and flatter baselines indicating a smaller amount of amorphous phases. The XRD patterns of the sediments show that quartz is the major component whereas the phyllosilicates and the secondary Fe mineral, jarosite, originally present in the wastes, are practically absent.

IMPACT OF ACID MINE DRAINAGE

TABLE 3. PZC and trace-metal geochemistry of mine wastes (R#) and river sediments (SD#).



Sample	PZC	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Fe (%)
R3	3.5	2530	1700	1090	18.8
R9	3.7	1630	2050	300	9.97
R10	4.4	4260	1090	750	7.73
R14	3.2	1450	2650	560	10.3
R21	2.7	640	1130	660	10.3
R23	2.3	780	1750	570	11.1
SD1	7.6	24	245	34	2.96
SD3	4.9	3140	643	83	6.72
SD5	3.3	401	755	54	5.10
SD10	3.0	356	1770	88	5.85
SD16	3.0	338	3050	96	6.99
SD18	2.9	444	351	143	16.1

Furthermore, the sediment closest to the source (SD18, from the sedimentation dam) exhibits intermediate features typifying a distance to the source dependent on gradual alteration processes due to physical and chemical weathering.

The total concentrations of Cu, Zn, Fe and Pb in the wastes are very high and show, in general, great variability regarding their spatial distribution. In particular, the concentrations of Cu and Zn are smaller in the intermediate area between the north waste area and the sedimentation dam, while the Fe and Pb contents do not exhibit any relationship to the distance from the source. Particularly relevant, are the concentrations of Cu in the wastes, with an average value of 1804 mg/kg and a maximum value of 9041 mg/kg.

Comparing the mobile sediments with the consolidated sediments for the same location it is possible to verify that the latter are enriched in Fe, with average concentrations three times greater.

Finally, Fig. 2 presents the results obtained by sequential extraction for some representative wastes and sediments which allow the evaluation of the potential hazard posed by the sediments and wastes, and the associations of specific geochemical phases in the studied metals.

As expected, the results show that Fe is concentrated in the amorphous and crystalline Fe oxyhydroxides. The results also show that Cu and Pb are predominantly concentrated in these fractions. However, there is also a significant amount of Cu in the more leachable fractions (associated with carbonates and ion-exchangeable sites) while Pb is also concentrated in sulphides.

On the other hand, Zn is essentially associated with the silicate fraction and hence is the most stable. These results explain the larger values for Cu in the waters and the fact that the stream sediments near the mine are more concentrated in Cu while the more distant ones are more concentrated in Zn. Furthermore, the sediments collected in the Abrilongo dam exhibit a different behaviour, being enriched in Cu, which is indicative of precipitation of the metals from the waters due to the increase in pH.

Conclusions

The low pH values and the high metal concentrations of the AMD waters confirm that

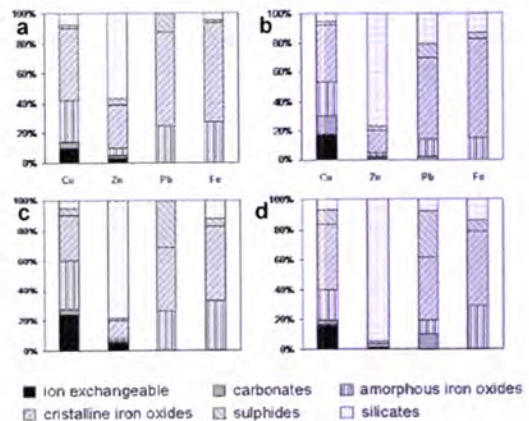


FIG. 2. Six-step sequential extraction procedure results for mine wastes – (a) R3 and (b) R19 – and sediments – (c) SD5 and (d) SD18.

C. MORAIS ET AL.

the mine is a significant source of contamination, influencing both the adjacent soils and the water system. Particularly relevant are the values for Cu and Zn which are above the legal limits, $20 \times$ for Cu and $5 \times$ for Zn.

The work also enabled the identification of three major sources of contamination, the mine wastes, the sedimentation dam and the Mine stream sediments with low PZCs and high concentrations of metals, particularly Cu and Zn. Phase analysis by XRD showed that sediments and mine wastes consist essentially of quartz, phyllosilicates and other minerals resulting from the alteration/oxidation of metallic sulphides, namely, jarosite, goethite and ferrihydrite. Sequential extraction showed that Cu concentrates in the Fe oxyhydroxides and in more leachable phases, and hence is the most bioavailable of all the studied metals. On the other hand, Zn concentrates in silicates, the least leachable phase.

Acknowledgements

This work was done under the framework of projects POCI/AMB/60257/2004 and POCI/CTE-GEX/59819/2004 financed by 'Fundação para a Ciência e Tecnologia' and FEDER/UE.

References

- 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.
- Fernandez-Turiel, J.L., Aceñolaza P., Medina M.E., Llorens J.F. and Sardi F. (2001) Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. *Environmental Geochemical Health*, **23**, 65–78.
- Fonseca, E.C. and Ferreira da Silva, E. (1998) Application of selective extraction techniques in metal bearing phase identification: a South European case study. *Journal of Geochemical Exploration*, **61**, 203–212.
- Leinz, R.W., Sutley, S.J., Desborough, G.A. and Briggs, P.H. (2000) An investigation of the partitioning of metals in mine wastes using sequential extractions. In *Proceeding of the fifth International Conference on Acid Rock Drainage*, Denver, Colorado, USA.
- Noh, J.S. and Schwarz, J.A. (1989) Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *Journal of Colloid and Interface Science*, **130**, 157–164.
- Selim, H.M. and Sparks, D.L. (2001) *Heavy Metals Release in Soils*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 249 pp.
- Vairinho, M. and Fonseca, C. (1989) Estudo químico e mineralógico do chapéu de ferro da mineralização sulfureta da Tinoca: Alto-Alentejo, Portugal – determinação das fases-suporte do Cu, Zn e Pb por extracção química selectiva sequencial. *Estudos, Notas e Trabalhos – Serviço de Fomento Mineiro*, **31**, 3–9.
- Yong, R.N., Bentley, S.P., Harris, C. and Yacob, W.Z.W. (1999) Selective sequential extraction analysis (SEE) on estuarine alluvium soils. *Geoenvironmental Engineering*, 118–126.

Weathering of S. Domingos (Iberian Pyritic Belt) abandoned mine slags

L. ROSADO¹, C. MORAIS¹, A. E. CANDEIAS¹, A. P. PINTO², F. GUIMARÃES³ AND J. MIRÃO^{4,*}

¹ Evora Chemistry Centre and University of Évora Chemistry Department, Évora, Portugal

² Mediterranean and Agricultural Sciences Institute, University of Évora, Évora, Portugal

³ INETI Laboratory, S. Mamede de Infesta, Portugal

⁴ Evora Geophysics Centre and University of Évora Geosciences Department, Évora, Portugal

ABSTRACT

The S. Domingos abandoned mine is a major source of pollutant-metals contamination. Slags from the 19th–20th century contain the most hazardous material. However, the release of pollutant metals depends on the metal-retention capability of weathering products. This work shows that Zn is not effectively retained by these weathering products while As and Pb are partially stored in sulphates. Copper, on the other hand, has a different behaviour and is the most leachable of the elements studied.

KEYWORDS: slag, acid mine drainage, metal pollution, S. Domingos, retention, storage.

Introduction

THE Iberian Pyritic Belt (IPB) massive sulphides deposits have been exploited for S, Cu, Zn, Pb and Au since pre-Roman times. The ore mineralogy is dominated by pyrite (FeS₂) with smaller amounts of chalcopyrite (CuFeS₂), galena (PbS) and sphalerite (ZnS) and minor minerals like arsenopyrite (FeAsS) or bismuth and antimony sulphosalts. The Acid Mine Drainage (AMD) and metal contamination processes occur in a Mediterranean climate characterized by hot, dry summers and cool, wet winters which constrain weathering, the neoformed mineral assemblage and the mechanisms of pollutant transport.

The S. Domingos deposit reserves were estimated at 27 Mt with 1.25%Cu, 1%Pb, 2%Zn and 45–48%S (Alvarez-Valero *et al.*, 2008; Leistel *et al.*, 1998). The deposit has been exploited since pre-history, but the most important historic periods were the Roman times and from 1859 to 1966, which led to the exhaustion of the reserves. During the latter period, the principal mine infrastructures were built, including the

village, water reservoirs, the Pomarao river harbour, the open pit, the metallurgic facilities and the railway to the harbour. The intense mining activity left behind ore wastes such as slags (modern and Roman), smelting ashes, Fe oxides from cementation processes, residues of leaching tanks and ore extracting wastes as gossan and country rocks enriched in sulphides. The AMD processes of these materials resulted in the contamination of soils, sediments and superficial waters, with consequences for the biosphere (e.g. Freitas *et al.*, 2004) and humans (Pereira *et al.*, 2004).

During the last decades of the modern exploitation period (1930–1966), S and Cu were the main materials exploited. The low-grade ore smelting was done locally. This process left piles of modern slags that occupy large areas. The 4.7 Mt of S. Domingos modern slags hold ~10³ t of As, 15 × 10³ t of Cu, 15 × 10³ t of Pb, 40 × 10³ t of Zn (Alvarez-Valero *et al.*, 2008), which makes these materials the most hazardous in the S. Domingos mining area (Fig. 1).

The mineralogy of the slags is very unusual (Table 1) because they contain glass phases, high-temperature mineral phases and relics of flux or ore minerals. The slags were considered unreactive because it was supposed that the siliceous

* E-mail: jmirao@uevora.pt
DOI: 10.1180/minmag.2008.072.1.489

L. ROSADO ET AL.



FIG. 1. Piles of slag in S. Domingos mine and its spatial relationship with ponds and streams.

glass was highly stable. However, recent studies indicate these materials to be significant sources of AMD and contamination through leaching of potentially toxic elements (Lottermoser, 2002; Piatak *et al.*, 2004). The association between metal and slag phase is an important control on the availability of metals because sulphides and interstitial glass react more rapidly than other silicates and oxide phases (Parsons *et al.*, 2001). Moreover, the dispersion of slag grains can control the soil geochemistry near smelting facilities, providing As-, Cu-, Pb- and Zn-enriched Fe slag particles (Chopin and Alloway, 2007).

When the metals are released they can be retained by secondary phases or become available

to streams, depending on pollutant-metals partitioning in the neoformed mineral assemblage. For example, seasonal variations are recognized as being important in terms of the water chemistry; this can lead to episodic precipitation/dissolution of soluble Fe oxyhydroxides and metal salts in the IPB (Buckby *et al.*, 2003; Galán *et al.*, 2003; Hudson-Edwards *et al.*, 1999). The role of secondary phases is especially important in slags (Navarro *et al.*, 2004) as the original phases are particularly thermodynamically unstable.

The goals of this work are (1) to identify the chemical and mineralogical composition of the slag; (2) to identify the chemical and mineralogical composition of the weathering products under the current climate in the S. Domingos region; (3) to determine the mineral-pollutant element association in slags and neoformed phases; and (4) to evaluate the pollutants' geochemical behaviour.

Samples and methods

The main areas of slag dumping were the open pit area and the adjacent area of the Achada do Gamo sulphur plant. These piles were sampled intensively to achieve good spatial representation. Macroscopically, the slags are composed of black grains of variable size and Fe-oxide-like materials. The various samples had similar morphology and it was not possible to identify any mineral by stereozoom microscope observations. The samples were air-dried and then

TABLE 1. Semi-quantitative mineralogical composition of samples slag7 and slag11, split into >2 mm and <45 µm fractions. Very abundant (+++), abundant (++), present (+), scarce (vtg), possibly present (?), not detected (-)

Mineral	Slag 7		Slag 11	
	>2 mm	<45 µm	>2 mm	<45 µm
Quartz	-	+++	-	++
Jarosite	-	+++	+	+++
Plumbojarosite	-	?	-	?
Goethite	-	+	-	+
Gypsum	-	+++	vtg	+++
Magnetite	-	-	-	vtg
Ferrihydrite	-	-	-	vtg
Hematite	-	-	?	-
Illite	-	?	-	?
FeSO ₄ ·(H ₂ O)	-	+	-	-
Fayalite	+++	-	+++	-

WEATHERING OF ABANDONED MINE SLAGS

impregnated with epoxy resin. When the identification of the transparent slag minerals was not possible, thin sections were produced. The samples were examined using petrological and ore microscopy for texture analysis and estimation of the proportions of major minerals.

The slags and their weathering products are complex materials for examination by Electron Microprobe punctual elemental analysis, which has a limited representative significance. However, 2D mapping is also an effective method to understand the real distribution of elements in the different phases and the association between different elements. Elemental analysis and X-ray wavelength dispersion spectroscopy (WDS) mapping for O, S, Si, As, Cu, Ca, Al, Zn, Pb and Fe were carried out using a JEOL JXA-8500F electron microprobe, with an accelerating voltage of 20 kV, 10 nA probe current, and beam size on the sample of 0.5 μm .

Two representative samples (Slag11 and Slag7) were selected for further study. The specimens were sieved and the >2 mm and <45 μm fractions were taken as representative of the unaltered slag and weathering material, respectively. The mineralogy of each sub-sample was ascertained by X-ray diffraction with a D8 Discover Bruker-AXS instrument, operating with Cu- $K\alpha$ radiation and 40 kV accelerating voltage and 30 mA current. The 2θ range was $3-75^\circ$, with a step size of 0.02° and step time of 1 s. The XRD analysis and phase identification was achieved using the EVA Bruker-AXS software and the PDF-2 ICDD database.

The total metal (Cu, Fe, As, Zn, Pb) concentrations were determined in the >2 mm and <45 μm fractions of samples Slag11 and Slag7. Microwave-assisted acid digestion (7 mL HCl, 3 mL HNO_3 and 2.5 mL HF) was performed on 0.5 g of each sub-sample in a Teflon autoclave. The solutions were analysed by Atomic Absorption Spectroscopy (Perkin-Elmer 3110 Model).

The acid-extractable fraction was removed from solid phases with acetic acid. One gram of sample was added to 40 ml of CH_3COOH (0.11 M) at pH 5.0 and stirred for 16 h at room temperature. The solutions were analysed by AAS. This exchangeable or acid-soluble fraction contains the soluble species, carbonates, metals and exchange-sites cations. These soluble metals have the greatest potential impact in downstream water, sediments and soils.

Results and discussion

Microscopy

Observations showed that the slags are mainly an opaque, isotropic material, probably a siliceous Fe-enriched glass with some crystals of euhedral prismatic olivine, hematite and rounded ore relics, where it is possibly to identify pyrite and some pyrrhotite and chalcopyrite.

The slag grains are surrounded by weathering products which arrange themselves in intercalated concentric Fe oxides and silicate-rich layers (Fig. 2). Usually more than one phase was present.

X-ray diffraction

Phase distributions are given in Table 1. In all cases it was difficult to distinguish the Bragg peaks from the background and only the more intense are unequivocally assigned to a phase. This observation suggests that in every sample the amorphous fractions are prominent.

Fayalite is the dominant crystalline phase in coarse fractions of each slag sample. The presence of this high-temperature silicate is well known in these materials and it is a product of an Fe-rich sulphide ore metallurgical process. Sulphide relics are not evident in XRD and the presence of jarosite and gypsum in Slag11 (>2 mm) indicates that weathering processes were initiated.

In the fine fractions, the abundance of minerals ascertained as weathering products increases. The sulphates jarosite and gypsum are ubiquitous and a consequence of the extreme enrichment in oxidized S and Fe and of the presence of Ca and K in the system. The presence of plumbojarosite is

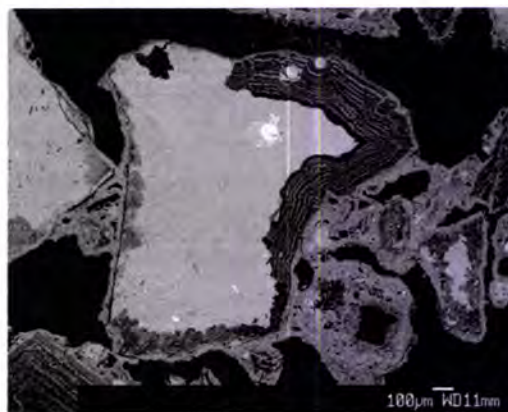


FIG. 2. BSE image of slags surrounded by layered weathering products.

L. ROSADO ET AL.

not unequivocal due to the partial overlap of peaks with jarosite. The silicates are quartz and probably poorly crystalline illite. These minerals may be the result of recrystallization of elements present in the slags or contributions transported by the wind. The crystalline Fe oxides are present only as small quantities of goethite and some ferrihydrite. The scarcity of crystalline oxides in this environment suggests that the majority of these compounds are amorphous.

Acid-extractable and total concentration of Cu, Zn, As and Pb

The concentrations of Fe and the main pollutant metals (As, Pb, Cu, Zn) are extremely high in the slags, independent of grain size (Fig. 3a), emphasizing the role of the S. Domingos area as a source of pollution.

It is known that these metals are transported by stream waters. Their absolute mobility cannot be calculated because in the very acidic environment of S. Domingos, no element can be assumed to be immobile and therefore suited as a conservative reference tracer. Nevertheless, the behaviour of different pollutant metals is clearly different in the weathering processes.

The concentrations of As and Pb are greater in the smaller-particles fractions, enriched in weathered material, when compared with coarse fractions, probably less weathered. This may be due to the effective storage of these hazardous metals in neoformed phases. The behaviour of Zn is the opposite, i.e. the Zn is preferentially concentrated in the coarse fractions, suggesting that the capability of the neoformed phases to store Zn is limited. The Cu has an intermediate behaviour and does not seem to be concentrated preferentially in a size fraction or has little preference for the weathered products.

The amount of leachable pollutant metals is rather minor to significant (Fig. 3b) and the similarity of the behaviour of Pb and As is emphasized. The ratio of leachable to total concentration (Fig. 3c) shows that Zn has almost the same behaviour in the two fractions of each sample or is slightly more mobile in the coarse fraction. On the contrary, Cu seems to be easily leachable from weathering products. The As and Pb are significantly more immobile in the neoformed phases. This might explain the fact that the As and Pb concentrations increase in weathered products when compared with less weathered slags (Fig. 3a).

Microprobe chemical mapping

The microprobe 2D mapping shows that in the unweathered slag, the elements are typically distributed within three phases: silicate glass, fayalite (Fe₂SiO₄) and ore sulphides (Fig. 4a). Besides Fe, Si and O, fayalite contains some Ca, Zn and Mg. The other two phases are more complex in composition. The glass is enriched in Al and Ca. The ore sulphides round inclusions and pervasive disseminations within the glass on the other hand are enriched in Cu, Pb and Zn.

Besides its significant presence in the slag, during the weathering process, the Ca behaves as

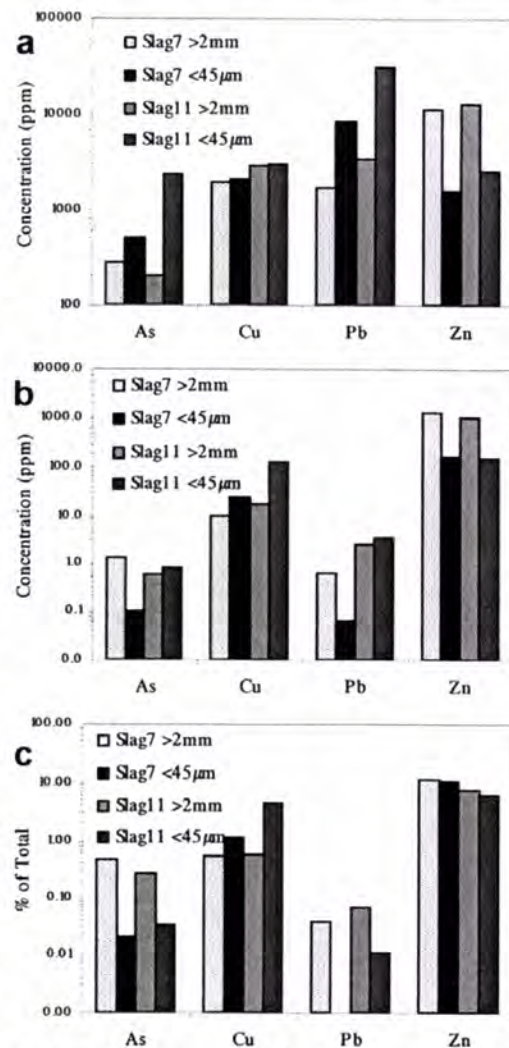


FIG. 3. Total concentration of pollutant metals (a), as acid extractant (b) and percent of the last in the total (c).

WEATHERING OF ABANDONED MINE SLAGS

a mobile cation and was not retained by weathering products (Fig. 4b). The Zn shows similar geochemical behaviour and confirms that the concentration in neoformed materials must be less than in unweathered slag.

The alternating thin layers of silicates and Fe oxides are underlined by the Si and Fe mapping of weathering products (Fig. 4b). Sometimes only one of these materials is present or the thickness increases as in the outermost Fe layer (Fig. 4b). Aluminium seems to follow Si, pointing to the presence of poorly crystalline phyllosilicate-like

materials. Cu concentration seems to increase in the outermost, Fe-rich area. However, the prevalence of thin layers and the low Cu concentrations do not allow us to establish unequivocally if this pollutant is retained by the Fe oxides or silicate phases.

Sulphur is spatially associated with the hazardous pollutants, As and Pb (Fig. 4b,c) without decrease in the oxygen abundance. These observations support the incorporation of the pollutant metals in minerals from the jarosite–beudantite solid-solution or poorly crys-

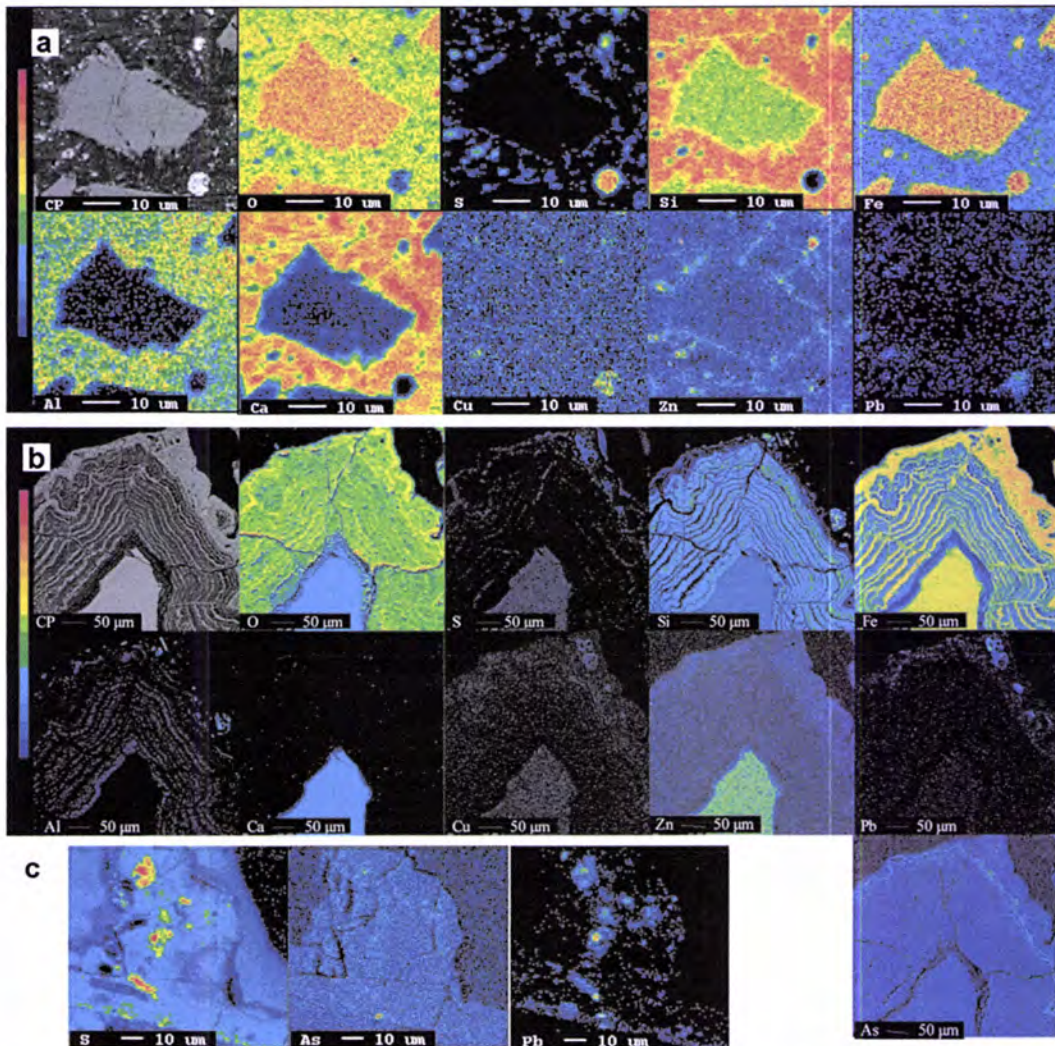


FIG. 4. Chemical mapping of an unaltered area of a slag granule (a), of the rims around a slag particle (b) and of a detail of an Fe rich area (c).

L. ROSADO ET AL.

talline materials as reported elsewhere (Giere *et al.*, 2003).

Conclusions

The concentrations of Cu, Zn, As and Pb in modern S. Domingos slags are high and explain why these materials are a significant source of metal contamination. The elements are distributed in three main phases: fayalite (Si and Fe), glass (Ca, Al, Si) and ore sulphides (S, Zn, Pb, Cu). The slags are weathered to an assemblage where the amorphous fraction is dominant and it is possible to identify phases such as sulphates, Fe oxides and silicates. The total concentrations of Pb and As increase in the weathering products but the percentage in the acid-leachable fraction diminishes. This can be explained by the storage of these hazardous metals in neoformed sulphates. Copper seems to be partially retained by neoformed Fe oxide phases while Zn is not effectively retained.

Acknowledgements

This work was supported by 'Fundação para a Ciência e Tecnologia' (FCT) national agency through the project grants POCI/AMB/60257/2004 and POCI/CTE-GEX/59819/2004.

References

- Álvarez-Valero, A.M., Pérez-López, R., Matos, J., Capitán, M.A., Nieto, J.M., Sáez, R., Delgado, J. and Caraballo, M. (2008) Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology* (in press).
- Buckby, T., Black, S., Coleman, M.L. and Hodson, M.E. (2003) Fe-sulphate-rich evaporative mineral precipitates from the Rio Tinto, southwest Spain. *Mineralogical Magazine*, **67**, 263–278.
- Chopin, E.I.B. and Alloway, B.J. (2007) Trace element partitioning and soil particle characterisation around mining and smelting areas at Tharsis, Riotinto and Huelva, SW Spain. *Science of the Total Environment*, **373**, 488–500.
- Freitas, H., Prasad, M.N.V. and 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.
- Galán, E., Gómez-Ariza, J.L., González, I., Fernández-Caliani, J.C., Morales, E. and Giraldez, I. (2003) Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry*, **18**, 409–421.
- Gieré, R., Sidenko, N.V. and Lazareva, E.V. (2003) The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulfide wastes (Berikul gold mine, Siberia). *Applied Geochemistry*, **18**, 1347–1359.
- Hudson-Edwards, K.A., Schell, C. and Macklin, M.G. (1999) Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, **14**, 1015–1030.
- Leistel, J.M., Marcoux, E., Thiéblemont, D., Quesada, C., Sanchez, A., Almodovar, G.R., Pascual, E. and Sáez, R. (1998) The volcanic-hosted massive sulphide deposits of the Iberian Pyrite Belt. *Mineralium Deposita*, **33**, 2–30.
- Lottermoser, B.G. (2002) Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, north Queensland, Australia. *Mineralogical Magazine*, **66**, 475–490.
- Navarro, A., Collado, D., Carbonell, M. and Sánchez, J.A. (2004) Impact of mining activities in a semi-arid environment: Sierra Almagrera district, SE Spain. *Environmental Geochemistry and Health*, **26**, 383–393.
- Parsons, M.B., Bird, D.K., Einaudi, M.T. and Alpers, C.N. (2001) Geochemical and mineralogical controls of trace element release from the Penn Mine base-metal slag dump, California. *Applied Geochemistry*, **16**, 1567–1593.
- Pereira, R., Ribeiro, R. and Gonçalves, F. (2004) Scalp hair analysis as a tool in assessing human exposure to heavy metals (S. Domingos mine, Portugal). *Science of the Total Environment*, **327**, 81–92.
- Piatak, N.M., Seal II, R.R. and Hammarstrom, J.H. (2004) Mineralogical and geochemical controls on the release of trace elements from slag produced by base- and precious-metal smelting at abandoned mine sites. *Applied Geochemistry*, **19**, 1039–1064.

Caracterização ambiental da Mina da Tinoca: análise estatística e espacial

Morais, C.^{1,3}, Rosado, L.,^{1,3} Mirão, J.^{2,4}, Pinto, A.P.^{1,5}, Nogueira, P.^{2,6} & Candeias, A. E.^{1,3}

¹ Departamento de Química da Universidade de Évora

² Departamento de Geociências da Universidade de Évora

³ Centro de Química da Universidade de Évora

⁴ Centro de Geofísica da Universidade de Évora

⁵ Instituto de Ciências Agrárias e Mediterrânicas

⁶ Centro de Geologia da Universidade do Porto

Sumário

A partir do estudo do comportamento de 4 elementos (Cu, Fe, Pb e Zn) nas antigas explorações da Mina da Tinoca procura-se caracterizar os diversos factores que podem apresentar um potencial perigo para o ambiente. A sua mobilidade e disponibilidade são avaliadas recorrendo a ferramentas estatísticas e de informação geográfica. Muito embora o potencial de perigosidade não seja elevado, o comportamento das escombrelas e a utilização dos recursos aquíferos deverão ser monitorizados.

Palavras-chave: Geoquímica, Geoestatística, SIG, Minas da Tinoca

Introdução

A indústria extractiva representou durante o séc. XX um peso variável na totalidade do PIB nacional. Esse peso teve dois períodos máximos, durante a II Grande Guerra Mundial e no período imediatamente seguinte de reconstrução a nível da Europa e no início dos anos 90 com a descoberta e início de exploração da mina de Neves-Corvo. O abandono progressivo das explorações a partir dos anos 60 deixou o país com um conjunto relativamente grande de locais e/ou regiões que apresentam uma perigosidade potencial que é necessário avaliar de forma a se encontrar formas de mitigar os seus efeitos.

No que diz respeito a explorações de minérios metálicos, um dos principais problemas é a libertação de elementos químicos tóxicos em grandes quantidades para o ambiente. Estes elementos poderão interactuar de formas directas e indirectas com os seres vivos e provocar danos graves, quer em plantas e animais, quer ao próprio Homem. Os efeitos provocados pela libertação para o ambiente destes elementos químicos podem ser de curto prazo ou de médio a longo prazo (Santos Oliveira (1997), Ferreira da Silva *et al* (2005)).

As escombrelas criadas resultam do material proveniente da mina que tenha sido rejeitado após um primeiro processo de selecção. Em alguns casos trata-se apenas de uma primeira fragmentação do minério e uma separação física. Noutros casos o minério é beneficiado quer por processos físicos quer por processos químicos. Estas escombrelas vão pois ter assim material com concentrações anómalas em alguns elementos e que se encontram agora expostos aos agentes naturais (chuva, águas de escorrência, ventos, amplitudes térmicas, etc.) que em condições favoráveis vão promover a libertação desses elementos para o ambiente.

Neste trabalho recorre-se a técnicas de extracção sequencial para estudar o comportamento de alguns elementos (Cu, Fe, Pb e Zn) em materiais provenientes da escombrela da antiga mina de Cu da Tinoca. Esta mina situa-se no concelho de Arronches, distrito de Portalegre, estando implantada na Folha 386 à escala 1:25.000 da Carta Militar de Portugal e na Folha 33-C da Carta Geológica de Portugal à escala

1:50.000. Trata-se de uma faixa mineralizada com sulfuretos semi-maciços e disseminados em gnaisses com rochas metavulcânicas associadas, orientada N155°, inclinado cerca de 80° para Este. A sua extensão é de aproximadamente 1Km de comprimento com cerca de 55m de largura (^{ver anexo 2}). O principal mineral explorado foi a calcopirite.

Os resultados obtidos foram estudados recorrendo a uma análise estatística que procura estabelecer relações entre as diversas extracções, os elementos químicos e o seu posicionamento na escombreira.

A partir da informação obtida foi construído um SIG (Sistema de informação Geográfica) que permite estudar a distribuição espacial dos elementos estudados e das diferentes fases extraídas.

Métodos e técnicas

Foi elaborada uma recolha de amostras (sedimentos de linha de água) de forma a cobrir toda a zona da escombreira (Fig. 1), bem como da sua zona de influência até à barragem do Abrilongo que se localiza cerca de 500m a jusante da confluência da ribeira da mina com a ribeira de Caga-no-ninho.

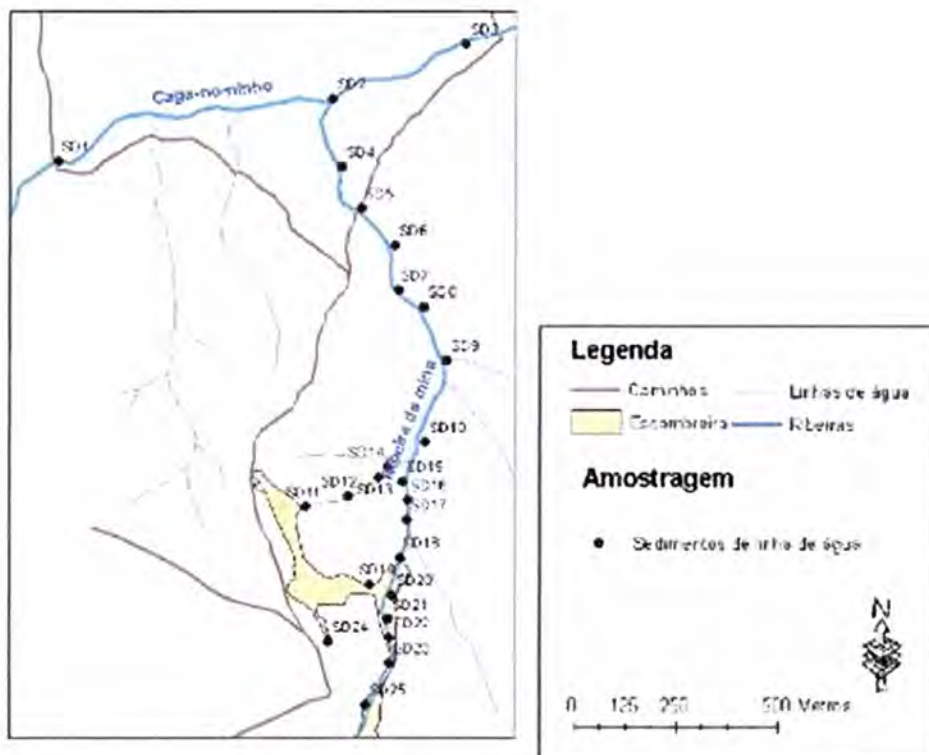


Fig.1. Amostras de Sedimentos de linha de água

As amostras foram submetidas a um esquema de extracção sequencial com vista a estabelecer as associações de elementos com as diferentes fases específicas. Procurou-se assim a caracterização do seu comportamento químico designadamente mobilidade, solubilidade e toxicidade. Este procedimento (Nogueira (2006)) foi baseado em diferentes procedimentos de extracção sequencial já existentes Leinz *et al* (2000), Tack *et al* (1996), Worrall & Pearson (2001), Yong *et al* (1999). Foram

obtidas seis fracções distintas tendo-se, por facilidade de nomenclatura, designado cada uma das fracções extraídas consoante o principal conjunto de espécies extraídas designadamente cationes permutáveis, cationes associados a carbonatos, cationes associados a óxidos e hidróxidos amorfos de ferro e manganês, cationes associados a óxidos cristalinos de ferro e manganês, cationes associados a sulfuretos e cationes associados a silicatos. Deve-se, no entanto, ressaltar o facto de que no processo de extracção são diversas as fases que se extraem, mas, e ao mesmo tempo, novas fases se podem formar. Assim, a designação de cada fracção deve ser tomada como meramente indicativa e não como definitiva. Estudos complementares por difracção de raios-X foram efectuados de forma a identificar com mais detalhe algumas das fases formadas e extraídas durante o processo.

Para o SIG foram criadas diversas camadas de informação com as características fisiográficas do terreno (Modelo Digital de Terreno – MDT), construções humanas (estradas, instalações agrícolas e mineiras, barragens, etc.) e um mapa de amostragem com ligação à base de dados das análises efectuadas.

Discussão dos resultados

No que diz respeito aos sedimentos de linha de água podem-se identificar 6 zonas distintas que correspondem a comportamentos diferenciados dos elementos químicos estudados. Distinguímos assim 3 zonas definidas ao longo da ribeira que passa na escombreira (zonas 1, 3 e 5), a barragem de retenção existente a jusante da escombreira reabilitada (zona 2), a pequena linha de água tributária desta (zona 4) e a ribeira de Caga-no-ninho (zona 6) que é subsidiária da ribeira de Abrilongo, próximo da barragem com o mesmo nome (Fig. 2).

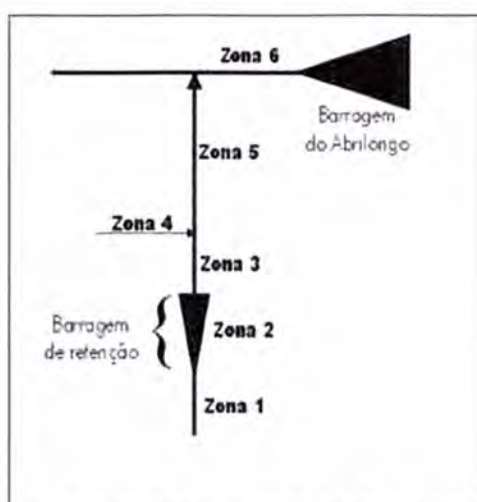


Fig.2. Esquema das zonas definidas a partir da amostragem efectuada

Não existindo um valor de referência consensual para os teores neste tipo de materiais, procurou-se obter um factor de concentração (χ) a partir da base de dados geoquímicos GERM (ver url1) recorrendo à média simples dos teores dos elementos em estudo em 6 grandes rios mundiais (Amazonas, Amour, Danúbio, Ganges, Garrone e Mackenzie). Esta média foi comparada com os valores obtidos para as amostras em estudo de forma a se obter um factor de concentração (ver Tabela 1).

A análise estatística foi efectuada segundo o descrito em Inácio *et al* (2004) para este tipo de amostras e encontra-se resumida na Tabela 1. A sua análise permite desde já

salientar a concentração anómala apresentada pelo Cu e parcialmente pelo Zn e o carácter mais normal dos teores dos elementos Fe e Pb.

O facto de todas as distribuições elementares apresentarem assimetrias positivas é indicador da existência de concentrações anómalas para esses elementos, se bem que em alguns casos pequenas, tal como vimos (ver Tabela 1).

A análise das correlações entre as diversas fracções do mesmo elemento revelam que o Fe apresenta boas correlações nas fracções mais lixiviáveis, o Cu nas fracções intermédias e o Pb e o Zn nas fracções menos lixiviáveis. Este comportamento demonstra a mobilidade dos diversos elementos, que está associada essencialmente ao pH do meio.

Tabela 1. Resumo dos parâmetros estatísticos para as amostras estudadas

	Elementos			
	Cu	Zn	Fe	Pb
Δ Média (ppm)	32-371	10-1164	105-39727	2-72
Fracção1	15%	3%	0%	1%
Fracção2	8%	1%	1%	6%
Fracção3	44%	3%	42%	17%
Fracção4	25%	6%	45%	56%
Fracção5	4%	2%	3%	15%
Fracção6	4%	85%	9%	5%
Assimetria	+	+	+	+
n_{outliers}	Zona 4	Zona 4 Zona 5 Zona 6	Zona 1 Zona 2	Zona 4
χ	9x	5x	2x	-

Notas: Δ Média (ppm) – Variação da média (valores em ppm); Fracção – Percentagem média na fracção n; n_{outliers} – zona de amostragem onde ocorre maior número de valores que são “outliers”; χ - concentração relativamente ao valor padrão.

Nas relações inter-elementos o Cu apresenta algumas correlações fortes com fracções intermédias do Zn e o Pb. O Fe não apresenta correlações com as diversas fracções de outros elementos.

O dendograma da figura 3 foi realizado recorrendo a todas as fracções extraídas mais os valores totais dos elementos.

Da sua análise é possível definir que os 4 grupos principais são correlacionáveis com os 4 elementos químicos em estudo, sendo cada um deles influenciado pelo valor da concentração total do respectivo elemento químico característico. Num segundo patamar de relacionamento o grupo do Cu liga-se em primeiro lugar com o do Pb e estes dois com o do Fe. O Zn, como já seria de esperar (c.f. Tabela 1), apresenta o comportamento mais distinto entre os elementos estudados.

O comportamento dos diversos elementos pode ser visualizado em conjunto a partir do SIG construído (Fig. 4). Verifica-se a prevalência do Cu na zona de escombreira e do Zn ao longo do percurso das linhas de água. Os maiores teores de zinco ao longo do curso de água são consentâneos com a concentração deste metal na fracção menos lixiviável. Em condições favoráveis para a sua precipitação (junto à barragem do Abrilongo) voltamos a encontrar teores significativos de Cu.

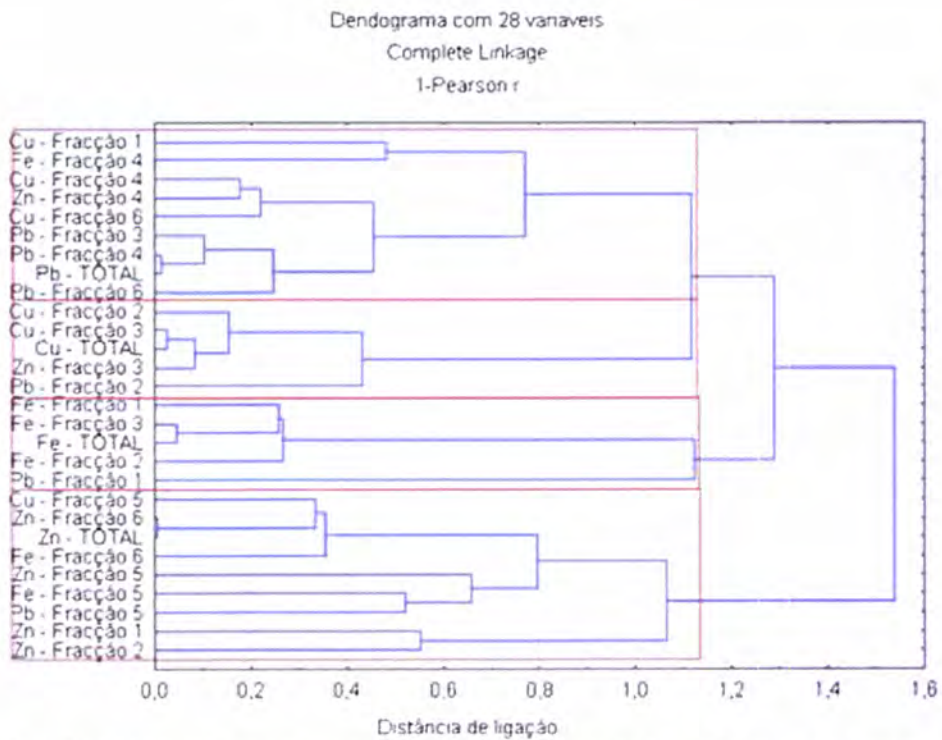


Fig. 3. Dendrograma para os elementos estudados. É possível definir 4 comportamentos distintos, cada um associado a um dos elementos estudados.

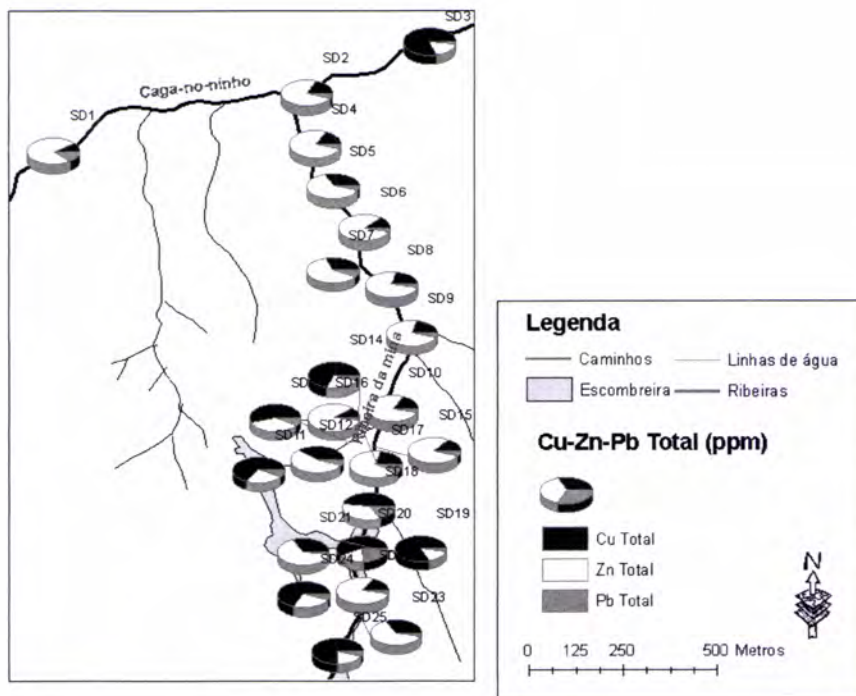


Fig. 4. Relações entre Cu-Pb-Zn na área estudada.

Conclusão

A recuperação ambiental de antigas explorações é um assunto complexo e que exige um conjunto de estudos aprofundados. Conhecer os principais factores (Nogueira et al

(2006)) que controlam o comportamento dos elementos em ambientes superficiais exige o contributo de equipas multidisciplinares, recorrendo a diversos tipos de estudos: geológicos, mineralógicos, químicos, biológicos, estatísticos e informáticos.

Com este estudo procurou-se contribuir para aclarar o comportamento dos elementos químicos em situações potencialmente poluidoras. A extracção sequencial combinada com estudos estatísticos revelou ser uma ferramenta capaz de caracterizar a disponibilidade, a solubilidade e a mobilidade dos elementos. O comportamento aqui definido é semelhante ao anteriormente definido para outras explorações semelhantes no Alentejo (Ferreira da Silva et al (2005), Rosado (2005), Rosado et al (2004)). A biodisponibilidade e a toxicidade serão abordadas em trabalhos futuros, ao estudo de plantas que ocorrem na região em estudo.

Não se revelando serem de perigosidade elevada os teores encontrados, bem como a sua disponibilização para o meio (solos, águas e plantas) deve ser monitorizada de forma a evitar problemas futuros.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pelo projecto GERMINARE - POCI/AMB/60257/2004 "Geoquímica e Remediação de Minas Abandonadas e Regiões Envolventes" co-financiado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia e pelo FEDER através do Programa POCI 2010.

Referências Bibliográficas

- Inácio, D., Nogueira, P. & Noronha, F., (2004). Sugestão de procedimento base para o tratamento estatístico de dados referentes à prospecção geoquímica. *Rev. Fac. Ciências*, 1, Ed Esp. Maputo, pp. 270-279.
- Ferreira da Silva, E., Fonseca, E., Matos, J., Patinha, C., Reis, P. & Oliveira, M., (2005). The effect of unconfined mine tailings on the geochemistry of soils, sediments and surface waters of the Lousal área (Iberian pyrite belt, Southern Portugal). *Land degradation & development*, 16(2), pp. 213-228.
- Leinz, R., Sutley, S., Desborough, G. & Briggs, P. (2000). An Investigation of the Partitioning of Metals in Mine Wastes Using Sequential Extractions. In: proceeding of the fifth International conference on acid rock drainage, Denver, Colorado, May 21-24.
- Nogueira, P., Morais, C., Rosado, L., Lopes, M.E., Mirão, J. & Candeias, A. (2006). Geoquímica de sedimentos de linha de água da antiga mina da Tinoca. Análise estatística e espacial dos resultados recorrendo a um SIG. VII Cong. Nac. De Geologia, Estremoz.
- Rosado, L., Candeias, A. & Nogueira, P. (2004). Caracterização biogeoquímica da antiga mina de cobre da Herdade da Mostardeira (Alto Alentejo). *Proceedings da 8ª Conferência Nacional de Ambiente*, Lisboa.
- Rosado, L. (2005). Caracterização biogeoquímica das envolventes das minas abandonadas de Santa Eulália e da Mostardeira. Relatório de estágio, Évora, 132pp.
- Santos Oliveira, J. (1997). Algumas reflexões com enfoque na problemática dos riscos ambientais associados à actividade mineira. *Est. Not e Trab. IGM*, T. 39.
- Tack, F. & Verloo, M., (1996). Estimated solid phase distribution of metals released in the acid extractable and reducible steps of a sequential extraction. *Int. Jour. of Environmental Analytical Chemistry*, 64, 171-177.
- Worrall, F. & Pearson, D., (2001). Water – Rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geoch. et Cosmochimica Acta*, 65 (18), 3027-3040.
- Yong, R., Bentley, S., Harris, C. & Yaacob, W., (1999). Selective Sequential Extraction analysis (SSE) on Estuarine Alluvium Soils. *Geoenvironmental Engineering*, 118-126.
- [url 1] <http://earthref.org/index.html>
- [url 2] <http://e-geo.ineti.pt/bds/ocorrencias/default.aspx?Type=&ID=1219>

CONTRIBUTO PARA A CARACTERIZAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DA MINA DE CAVEIRA – ESTUDO DA PLANTA *ERICA AUSTRALIS*

Santinhos, C.¹, Rosado, L.¹, Pinto, A.P.², Nogueira, P.³, Mirão, J.⁴, Gomes, C.P.⁵, Candeias, A.E.*¹ & Pereira, A.¹

¹Depto. de Química da Universidade de Évora e Centro de Química de Évora

²Depto. de Química da Univ. de Évora e Instituto de Ciências Agrárias e Mediterrânicas

³Depto. de Geociências da Universidade de Évora e Centro de Geologia do Porto

⁴Depto. de Geociências da Universidade de Évora e Centro de Geofísica de Évora

⁵Depto. de Ecologia da Universidade de Évora

SUMÁRIO

Neste trabalho, realizado no âmbito do projecto POCI/AMB/60257/2004 financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia e pelo FEDER, apresenta-se o estudo das características biogeoquímicas de uma mina abandonada no concelho de Grândola no Alentejo (mina de Caveira), com vista à avaliação dos riscos inerentes. A caracterização foi realizada através do estudo de diversos parâmetros químicos (e.g. teores de cobre, zinco, chumbo, ferro, manganês) e biológicos (e.g. actividade antioxidante), determinados em amostras de solo e na planta *Erica australis* presente na região da mina. A capacidade antioxidante da planta estudada foi avaliada pelo método do DPPH.

PALAVRAS-CHAVE: Actividade antioxidante; DPPPH; *Erica australis*; Mina de Caveira.

INTRODUÇÃO

Neste trabalho recolheram-se amostras de solos e de uma planta colonizadora, a *Erica australis*, representativa em toda a zona da mina de Caveira, com vista ao estudo de diversos parâmetros biogeoquímicos designadamente, ponto de carga zero, concentração, acumulação e dispersão de metais e actividade antioxidante da planta em estudo sob condições de stress metálico.

A mina da Caveira fica situada no concelho de Grândola a cerca de 12 Km a norte da povoação “Mina do Lousal” e a 9 Km de Grândola. Encontra-se na Faixa Piritosa Ibérica (FPI) de sulfuretos maciços polimetálicos. A mina da Caveira era essencialmente rica em enxofre, contendo teores que variavam entre 3 a 6 % de cobre.

Actualmente, a zona envolvente da mina da Caveira é essencialmente constituída por zonas de acumulação de resíduos, provenientes da actividade mineira, onde a vegetação é escassa ou inexistente (Fig.1a).

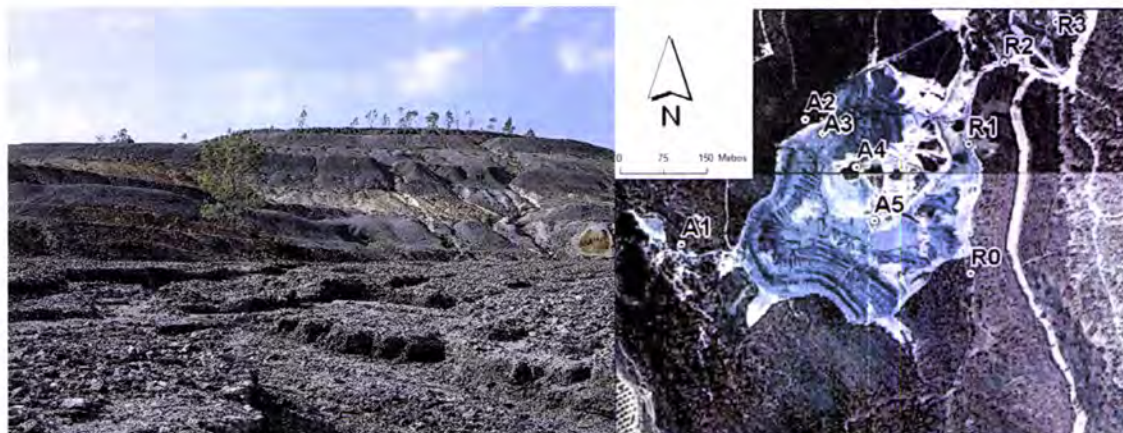


Figura 1: a) Vista da escombreira da mina de Caveira e b) mapa com o registo das amostras recolhidas (Ai – zona escombreira, Ri- ribeira adjacente).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram recolhidas amostras de solos e de *Erica australis*, uma planta endógena e representativa de todo o sistema em estudo, em diferentes áreas da zona de escombreira da mina (A1 a A5) e ao longo de uma ribeira para onde confluem as águas de escorrência desta (R1 a R3). Foi ainda recolhida uma amostra de referência, R0, na zona da ribeira a montante da mina e que não apresentava influência directa da escombreira.

As amostras de *Erica australis* foram secas até peso constante, divididas em parte aérea (PA) e raiz (RZ) e finamente trituradas.

A determinação da actividade antioxidante dos extractos foi efectuada pelo método do DPPH (Molyneux, 2004). Os extractos foram obtidos com uma mistura metanol/água (7:3) durante 48 h. Os valores de percentagem de redução do DPPH (Q) foram calculados de acordo com a seguinte equação $Q = [(A_0 - A_c)/A_0] \times 100$ em que A_0 - absorvância do controlo negativo, A_c - absorvância da amostra e Q - % de redução do DPPH.

Para avaliar o teor de metais nos tecidos vegetais da planta realizou-se a destruição total da biomassa vegetal por calcinação (450°C, 12h) seguida de digestão ácida (100 ± 10°C, 4h) das cinzas com uma mistura de ácido nítrico (1 M) e ácido clorídrico (2 M). Os teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn foram obtidos por espectrometria de absorção atómica com chama.

As amostras de solo foram secas numa estufa a 50°C por um período mínimo de 72h, até peso constante. Depois de secas foram peneiradas numa torre de crivagem com peneiros.

Para avaliar o teor de metais nas amostras de solo recolhidas foi realizada extracção simples com EDTA (0,05M) e, com vista à especificação dos vários metais, extracção sequencial usando o método BCR-modificado (Gomy, 1997), a qual permite distinguir quatro fracções: fracção lixiviável, fracção redutível, fracção oxidável e fracção residual.

Os teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn das várias fracções foram determinados por espectrometria de absorção atómica com chama.

O ponto de carga zero (PCZ) determinado nas amostras de solo recolhidas, o qual permite inferir sobre a acidez dos mesmos, foi determinado numa suspensão a 10% de solo em nitrato de sódio 0,1M após 24 horas sob agitação (Rosado, 2005).

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Na tabela 1, apresentam-se os resultados do ponto de carga zero e os teores dos vários metais em estudo obtidos em amostras de solo por extracção com EDTA. Na tabela 2, apresentam-se os teores para as várias fracções do processo de extracção sequencial.

Com excepção da amostra de referência, todas as amostras de solo apresentaram valores de PCZ entre 3,3 e 3,8 representativos de solos ácidos e evidenciando uma clara influência dos resíduos de escombreira da mina.

Os elevados teores médios totais de Cu e Pb, cerca de 5 a 6 vezes superiores ao da amostra de referência e superiores aos valores considerados tóxicos para as plantas (Oliveira, 1997), corroboram as observações anteriores no que respeita ao impacto directo da mina nos solos da zona de escombreira e na ribeira. Os teores de Zn, muito elevados na zona de escombreira (acima do limite de fitotoxicidade) e dentro dos valores considerados normais para solos na zona da ribeira podem ser explicados pela reduzida mobilidade deste metal o qual está essencialmente associado à fracção menos lixiviável (particularmente silicatos). Os resultados da extracção sequencial revelaram que o cobre se encontra concentrado na fracção residual (menos lixiviável) embora também apresente concentrações consideráveis nas fracções redutível e oxidável, associadas a óxidos de Fe e Mn e sulfuretos, respectivamente. Os resultados de especificação do Zn e Fe, mostraram que estes metais se concentram predominantemente na fracção residual (em média 89% para o Zn e 93% para o Fe). Em relação ao Pb, este metal apresentou um comportamento diferente dos restantes, estando distribuído entre a fracção redutível e a fracção residual. A amostra A2, recolhida no centro da zona de escombreira foi a única que apresentou uma concentração elevada de Pb na fracção oxidável (31%), associada a sulfuretos, resultante possivelmente da presença de minerais primários.

Os maiores teores de Cu, Fe e Pb dos solos obtidos por extracção simples com EDTA em relação à fracção lixiviável da extracção sequencial indicam que estes metais são mais

facilmente removidos por complexantes orgânicos fortes como o EDTA do que por lixiviação ácida, enquanto que, para o Zn os valores obtidos em ambas as extracções foram semelhantes.

Tabela 1: Ponto de carga zero (PCZ) de amostras de solo e teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn obtidos por extracção simples com EDTA

Amostra	PCZ	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
A1	3,76	83,6	7,58	38,2	1770	6,81
A2	3,60	47,6	18,7	8829	327	15,3
A3	3,54	39,3	18,0	86,3	143	6,42
A4	3,70	46,1	3,70	18,7	185	1,12
A5	3,71	55,4	11,1	60,3	432	11,4
R0	4,80	7,67	6,60	51,6	263	63,0
R1	3,36	91,9	42,8	202	1530	90,7
R2	3,58	65,4	23,4	48,9	1520	22,1
R3	3,46	23,9	2,24	494	918	4,04

Tabela 2: Teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn obtidos nas fracções da extracção sequencial

Fracção	Amostra	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
Lixiviável	A1	24,3	5,83	0,00	124	15,5
	A2	16,5	15,6	705	46,7	27,2
	A3	23,6	17,2	9,82	23,6	8,52
	R0	1,98	4,96	0,00	6,62	228
	R1	9,84	35,4	0,00	38,0	89,8
	R2	13,2	21,1	0,00	83,6	30,1
	R3	6,74	2,40	24,0	35,5	12,2
Redutível	A1	37,9	3,94	103	2750	9,84
	A2	23,8	7,94	4070	883	21,9
	A3	41,0	6,92	336	2330	2,64
	R0	6,03	7,54	75,4	917	872
	R1	63,0	18,0	780	5090	32,9
	R2	38,6	6,43	94,0	22770	3,94
	R3	19,9	2,92	570	2390	0,00
Oxidável	A1	62,1	13,5	0,00	910	10,0
	A2	33,1	41,2	2390	345	14,7
	A3	33,7	24,6	0,00	276	0,00
	R0	3,06	20,9	0,00	426	36,7
	R1	66,9	17,0	0,00	504	6,91
	R2	34,4	13,7	0,00	368	3,38
	R3	13,9	9,96	59,7	203	2,62
Residual	A1	174	239	219	53280	57,7
	A2	68,5	382	507	42070	96,4
	A3	111	793	167	60870	64,8
	R0	28,6	308	0,00	21400	113
	R1	238	197	1010	58310	335
	R2	134	249	410	55400	76,6
	R3	118	130	577	91860	50,9

Na tabela 3, apresentam-se os resultados de Q_{50} , definido como a concentração de substrato que provocou a redução de 50% do DPPH (Molyneux, 2004), bem como os teores de metais encontrados nos tecidos da *Erica australis* (PA e RZ). Todas as amostras de *Erica australis* revelaram elevada actividade antioxidante com valores entre 3,50 e 6,87 $\mu\text{g mL}^{-1}$ comparáveis aos obtidos para os padrões ácido ascórbico (4,16 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e quercetina (2,65 $\mu\text{g mL}^{-1}$). As amostras recolhidas na zona de escombreira apresentaram maiores diferenças de actividade antioxidante entre a raiz e a parte aérea possivelmente devido ao stress

metálico. Relativamente aos teores de metais encontrados nos tecidos da planta conclui-se que os teores de Zn, Cu e Mn se encontram dentro dos considerados normais (Varenes, 2003) enquanto que os teores de chumbo e ferro são superiores.

No que respeita à translocação dos metais na planta, verificou-se que esta acumula Zn, Pb e Fe em maior extensão na parte aérea do que na raiz, o que pode ser uma boa indicação para a sua utilização em processos de fitoextração destes metais em solos.

Tabela 3: Valores de Q_{50} dos extractos metanol/água e teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn

Amostra	Parte da planta	Q_{50} ($\mu\text{g/mL}$)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
A1	PA	5,45	3,88	16,2	0,00	196	267
	Rz	3,54	8,02	6,10	9,53	216	329
A2	PA	6,17	3,64	45,0	152	406	791
	Rz	4,81	11,7	11,1	159	114	654
A3	PA	5,67	21,0	36,8	29,6	488	374
	Rz	3,85	28,7	17,0	26,1	157	209
A4	PA	5,87	12,4	22,7	32,4	389	237
	Rz	6,06	14,5	6,96	9,51	150	126
A5	PA	5,79	16,4	43,9	36,0	838	488
	Rz	3,50	12,4	15,9	13,0	674	685
R0	PA	5,33	6,29	25,8	9,94	249	331
	Rz	4,74	2,96	9,57	0,00	81,6	498
R1	PA	6,87	10,6	58,8	43,0	482	935
	Rz	5,09	8,58	25,1	46,2	351	1322
R2	PA	6,30	21,0	37,4	19,7	708	603
	Rz	4,64	8,30	16,9	9,94	242	210
R3	PA	5,79	11,2	24,0	59,1	874	294
	Rz	6,18	3,21	5,47	9,71	74,2	461

CONCLUSÃO

Em relação aos solos estudados é possível verificar que se encontram contaminados por vários metais apresentando valores absolutos elevados. Estes resultados são demonstrativos do impacto ambiental dos resíduos da mina de Caveira na região envolvente. No entanto, este factor não é impeditivo para o desenvolvimento de determinadas plantas colonizadoras, como a *Erica australis* que consegue crescer nestes solos muito ácidos e com elevadas concentrações de vários metais.

Todos os extractos obtidos com as amostras de *Erica australis* revelaram elevada actividade antioxidante com valores comparáveis aos obtidos para padrões como o ácido ascórbico e a quercetina, pelo que, em trabalho futuro, se irá investigar a possível utilização dos metabolitos na prevenção de doenças dependentes da idade como a arteroesclerose. Verificou-se ainda que os teores de Zn, Pb e Fe, na *Erica australis* ocorre em maior extensão na parte aérea, indicando translocação dos metais para a parte aérea.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Gomy, C., (1997), " Optimisation d'un schema de speciation des metaux Pb, Zn, Cd et Cu: Application a des sols pollues du Nord de la France" – These présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Universite de Technologie de Compiègne.
- Molyneux, P., (2004), *Songklanakarín J. Sci. Technol.*, 26, 211-219.
- Oliveira, J., et al., (1997) "Evaluation of environmental risks associated to mining in Portugal. Guidelines for a study programme and results – Mines closure: Iberoamerican Experiences"; Villas Bôas & M^a Laura Barreto Editors, 302-310.
- Rosado, L. (2005). Caracterização biogeoquímica das envolventes das minas abandonadas de Santa Eulália e da Mostardeira. Relatório de estágio, Évora, 132pp.
- Varenes, A. (2003) "Produtividade dos solos e do ambiente, Escolar Editora, 1^a ed.

Metal Contaminated Soil Remediation Using Marble Industry Sludge and Organic Matter as Soil Amendments



C.Morais¹; L. Rosado¹; J. Mirão²; C.P.Gomes³; A.E.Candeias¹ & A.P.Pinto⁴

¹ Evora Chemistry Centre and Chemistry Department, University of Évora, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

² Evora Geophysics Centre and Geosciences Department, University of Évora, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

³ Ecology Department, University of Évora, Rua Romão Ramalho 59, Évora, Portugal

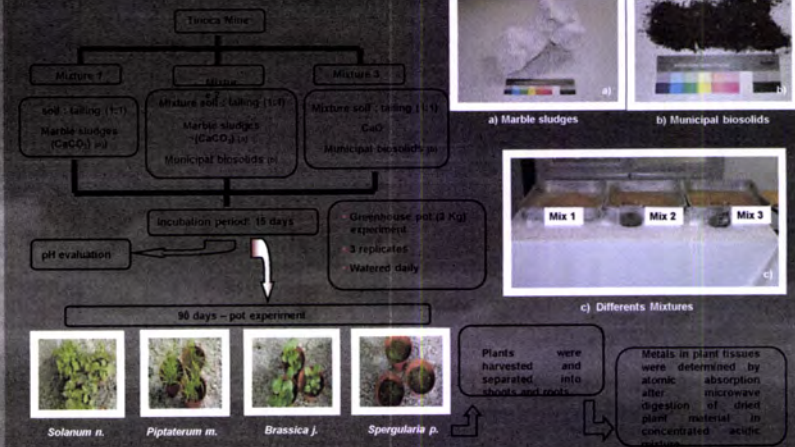
⁴ Instituto de Ciências Agrárias e Mediterrânicas (ICAM) and Chemistry Department, University of Évora, Évora, Portugal

Introduction

Mining activities often generate high amounts of wastes with high environmental impacts. These wastes are usually placed on the ground forming tailings which are characterized by low pH, high concentration of pollutant metals, lack of nutrients, low water retention capacity and high electrical conductivity [1]. Many techniques are available in remediation of metal polluted soils (i.e. soil washing, vitrification, soil flushing, etc.) but the most of them are expensive and environmentally invasive. The establishment of a stable plant cover is considered a suitable option to get long term reclamation. Selected plant species should have fast growth and spread, and be able to get an effective soil cover [2]. In some cases, amendments (e.g. fertilizer, lime, organic matter) may favour the plant establishment [1]. The plant species selection to carry out the phytostabilization of mining wastes must be site specific since besides being tolerant to metal pollution, must be adapted to local climate. In this sense, it is useful to search plants that have spontaneously colonized mining sites from ancient times and therefore are completely adapted to these polluted environments. The natural colonization of mine sites is slow since the physicochemical characteristics of these sites are not suitable for the most of plant species. In this study the phytostabilization and phytoextraction potential capacity of *Solanum nigrum* L., *Piptatherum milaceum* (L.) Casan., *Brassica juncea* (L.) Czern. and *Spergularia purpurea* (Pers.) G. Don. fl. was studied. The soils and tailings using in this study were collected at the abandoned copper mine of Tinoco in Southeast Portugal.

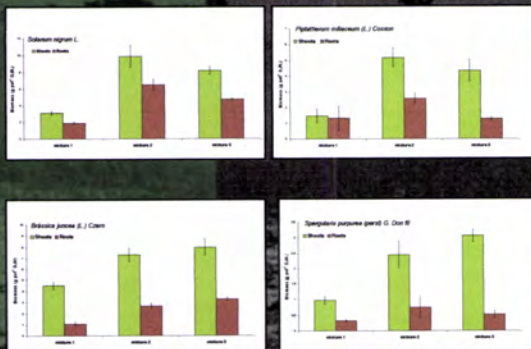


Methodology



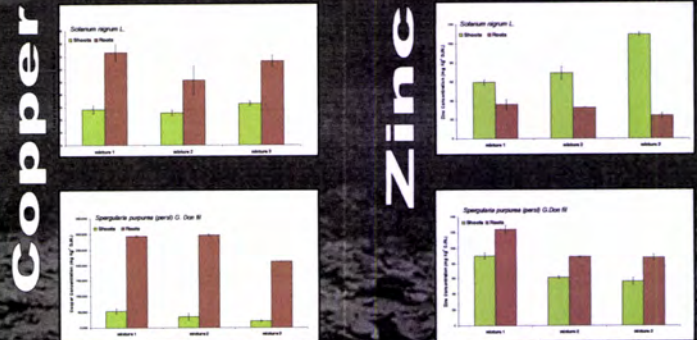
Results and Discussion

biomass



The growth of all plants was stimulated with mixture 2 amendment (1:1 soil and tailings + marble sludges + municipal biosolids). The highest biomass production was presented by *Solanum nigrum* L., compared with *Piptatherum milaceum* (L.) Casan., *Brassica juncea* (L.) Czern. and *Spergularia purpurea* (Pers.) G. Don. fl.

metals



In the case of *Solanum nigrum* L., although the best mixture in terms of biomass is mixture 2, the Cu concentration in the plant was lower than in the case of mix 1 and 3. The higher concentrations present in the case of mix 1 are probably due to absence of organic matter in the mixture. Higher concentrations of Cu were observed in roots. In the case of Zn, similar concentrations were observed for mixtures 1 and 2. Particularly relevant is the fact that concentrations are higher in shoots than in roots.

In the case of *Spergularia purpurea* (Pers.) G. Don. fl., higher concentrations of copper were obtained in comparison to *Solanum nigrum*, which is indicative of a higher metal tolerance of this plant. The higher concentrations of Cu were obtained in the roots, although the concentrations in the shoots were much higher than the ones obtained for *Solanum nigrum*. In relation to Zn, contrarily to the results obtained for *Solanum nigrum*, the higher concentrations were found in the roots.

Conclusions

Mixture 2 (1:1 soil and tailings + marble sludges + municipal biosolids) proved to be the best amendment for plant growth in the metal-contaminated soils and tailings to Tinoco Mine. Organic matter proved to be crucial and playing an important role in plant growth and metal bioavailability. *Solanum n.* had more adequate parameters for Zn phytoextraction and would be the best choice for phytoremediation because showed the highest Zn concentration in shoots and the highest biomass.

The carbonate content seems to play a significant role in chemical stabilisation of metals and in a decrease of toxicity of soil tailing mixtures. This effect might contribute to the higher plant biomass productions observed compared with the control. The capacity of the cutting marble sludges to modify the pH probably leads to the adsorption and precipitation of the metals present in solution, minimising their mobility, bioavailability and phytotoxicity.

References:

[1] Conesa, H. M., Garcia, G., Faz, A., Arnaldos, R. Chemosph. 66, 1180-1185 (2007).
[2] Simon, L. Environ. Geochem. Health 27, 209-200 (2005).

Acknowledgements:

This work was done under the framework of projects POCI/AMB/60257/2004 and POCI/TE-GEX/59819/2004 financed by "Fundação para a Ciência e Tecnologia" and FEDER/UE.



11

12

13

14

15

Objectivo

Neste trabalho, realizado no âmbito do projecto POCI/AMB/60257/2004 financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia e pelo FEDER, apresenta-se o estudo das características biogeoquímicas de uma mina abandonada no concelho de Grândola no Alentejo (mina de Caveira), com vista à avaliação dos riscos inerentes.

Nota descritiva

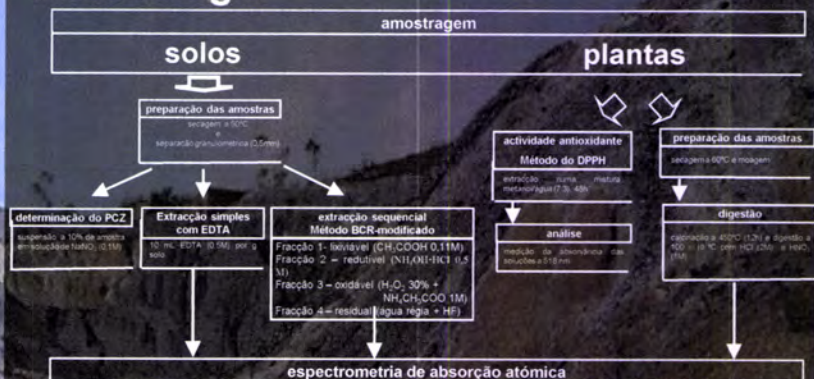


A mina da Caveira fica situada no concelho de Grândola a cerca de 12 Km a norte da povoação "Mina do Lousal" e a 9 Km de Grândola. Encontra-se na Faixa Piritosa Ibérica (FPI) de sulfuretos maciços polimetálicos. A mina da Caveira era essencialmente rica em enxofre, contendo teores que variavam entre 3 a 6 % de cobre.

Actualmente, a zona envolvente da mina da Caveira é essencialmente constituída por zonas de acumulação de resíduos, provenientes da actividade mineira, onde a vegetação é escassa ou inexistente.

Neste trabalho recolheram-se amostras de solos e de uma planta colonizadora, a *Erica australis*, representativa em toda a zona da mina de Caveira, com vista ao estudo de diversos parâmetros biogeoquímicos designadamente, ponto de carga zero, concentração, acumulação e dispersão de metais e actividade antioxidante da planta em estudo sob condições de stress metálico.

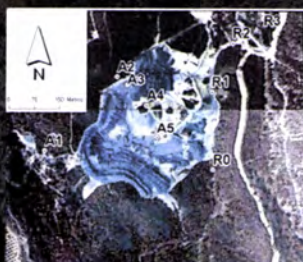
Metodologia



Resultados

Solos

Amostra	PCZ	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
A1	3,76	83,6	7,58	38,2	1770	6,81
A2	3,60	47,6	18,7	8829	327	15,3
A3	3,54	39,3	18,0	86,3	143	6,42
A4	3,70	46,1	3,70	18,7	185	1,12
A5	3,71	55,4	11,1	60,3	432	11,4
R0	4,80	7,67	6,60	51,6	263	63,0
R1	3,36	91,9	42,8	202	1530	90,7
R2	3,58	65,4	23,4	48,9	1520	22,1
R3	3,46	23,9	2,24	494	918	4,04



Mapa com o registo das amostras recolhidas (A1 – zona escumbrera, R0 – ribeira adjacente) R0 – amostra de referência

Ponto de carga zero (PCZ) de amostras de solo e teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn obtidos por extração simples com EDTA

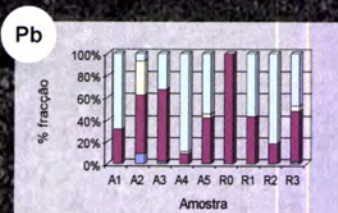
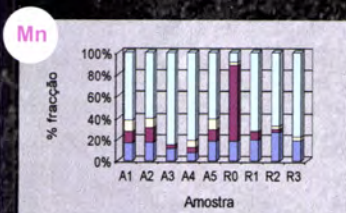
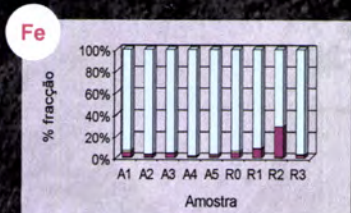
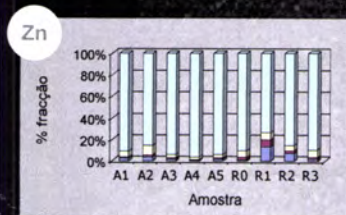
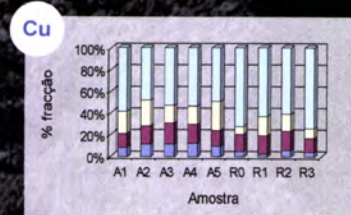
Erica australis



Valores de Q50 dos extractos metanol/água e teores de Cu, Zn, Pb, Fe e Mn.

Amostra	Q ₅₀ (µg/mL)	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Pb (ppm)	Fe (ppm)	Mn (ppm)
A1	5,45	3,88	16,2	0,00	196	267
A2	3,54	8,02	6,10	0,53	216	328
A3	6,17	3,64	45,0	152	406	761
A4	4,81	11,7	11,1	159	114	654
A5	5,67	21,0	36,8	29,6	488	374
R0	3,85	28,7	17,0	26,1	157	208
R1	5,87	12,4	22,7	32,4	389	237
R2	6,06	14,5	6,99	9,51	150	126
R3	5,79	16,4	43,9	36,0	838	488
A1	3,60	12,4	15,8	13,0	674	685
R0	5,33	6,29	25,8	9,94	249	331
R1	4,74	2,96	9,57	0,00	61,6	498
R2	6,87	10,6	58,8	43,0	482	935
R3	5,09	8,58	25,1	46,2	381	1322
A1	6,30	21,0	37,4	19,7	708	603
R2	4,64	8,30	16,9	9,94	242	210
R3	5,79	11,2	24,0	59,1	874	294
A1	6,16	3,21	5,47	9,71	74,2	481

Q₅₀ – concentração de substrato que reduz 50 % de Actividade antioxidante
 Q₅₀ < 200 mg/mL



- Fracção residual
- Fracção oxidável
- Fracção redutível
- Fracção lixiviável

Discussão

Em relação aos solos estudados é possível verificar que se encontram contaminados por vários metais apresentando valores absolutos elevados. Estes resultados são demonstrativos do impacto ambiental dos resíduos da mina de Caveira na região envolvente. No entanto, este factor não é impeditivo para o desenvolvimento de determinadas plantas colonizadoras, como a *Erica australis* que consegue crescer nestes solos muito ácidos e com elevadas concentrações de vários metais.

Os maiores teores de Cu, Fe e Pb dos solos obtidos por extração simples com EDTA em relação à fracção lixiviável da extração sequencial indicam que estes metais são mais facilmente removidos por complexantes orgânicos fortes como o EDTA do que por lixiviação ácida, enquanto que, para o Zn os valores obtidos em ambas as extrações foram semelhantes.

Os resultados da extração sequencial revelaram que o Cu, Zn e Fe se encontram predominantemente na fracção residual (menos lixiviável) embora o Cu também apresente concentrações consideráveis nas fracções redutível e oxidável, associadas a óxidos de Fe e Mn e sulfuretos, respectivamente. Em relação ao Pb, este metal apresentou um comportamento diferente dos restantes, estando distribuído entre a fracção redutível e a fracção residual. A amostra A2, recolhida no centro da zona de escumbrera foi a única que apresentou uma concentração elevada de Pb na fracção oxidável (31%), associada a sulfuretos, resultante possivelmente da presença de minerais primários.

Todos os extractos obtidos com as amostras de *Erica australis* revelaram elevada actividade antioxidante com valores comparáveis aos obtidos para padrões como o ácido ascórbico e a quercetina, pelo que, em trabalho futuro, se irá investigar a possível utilização dos metabólitos na prevenção de doenças dependentes da idade como a aterosclerose. Verificou-se ainda que os teores de Zn, Pb e Fe, na *Erica australis* ocorre em maior extensão na parte aérea, indicando translocação dos metais para a parte aérea.

