

Potencialidades do *Pinus pinaster* e *Cytisus multiflorus* na fitoestabilização de escombreyras na mina de ouro de Santo António (Penedono)

Potentialities of *Pinus pinaster* and *Cytisus multiflorus* on the phytostabilization of the Santo António (Penedono) gold mine dumps

M.M. Abreu¹, M.J. Matias², M.C.F. Magalhães³ & M.J. Basto²

RESUMO

A mina de Santo António, localizada a cerca de 10 km ao norte de Penedono (Viseu), foi um importante centro mineiro, tendo-se aí principalmente explorado o ouro e outros elementos químicos, como o arsénio. Actualmente, todo o complexo mineiro está abandonado e bastante degradado. As escombreyras, cortadas por dois barrancos de grande dimensão, estão sujeitas a intensa erosão eólica e hídrica. Estas apresentam teores totais elevados para vários elementos, dos quais se destacam As, Pb, Cd e Au que atingem, respectivamente, 40 000, 653, 14 e 9,8 mg kg⁻¹. Estudou-se na área mineira, e em particular na envolvente das escombreyras, os solos e as plantas aí desenvolvidas (*Pinus pinaster*, *Quercus pyrenaica*, *Castanea sativa*, *Cytisus multiflorus* e uma gramínea do género *Agrostis*).

As águas de drenagem da escombreyra não vegetalizada apresentavam valores de pH de 2,58 e teores de As e Cd respectivamente de 160 e 0,05 mg/L. As águas

recolhidas a jusante de escombreyras vegetalizadas com pinheiros e giestas, mostraram um decréscimo drástico de todos os elementos, em especial do As que ocorria com valores ambientalmente aceitáveis (<0,1 mg/L).

O pH dos solos varia entre 2,9 e 5,3. O arsénio nos solos próximos das escombreyras pode atingir valores de 23900 e 220 mg kg⁻¹ respectivamente para os totais e disponíveis. A fracção disponível de Al e Cu atinge também valores elevados, respectivamente 32,9 e 55,4 mg kg⁻¹, enquanto que os teores de Pb disponível são relativamente baixos quando comparados com os totais.

As plantas colhidas nos solos adjacentes às escombreyras são bastante tolerantes aos elementos metálicos pois não manifestam sintomas visuais de toxicidade. O *P. pinaster*, o *C. multiflorus* e a gramínea apresentam teores elevados de As, Al e Pb na parte aérea, que são superiores aos das outras espécies. Estas espécies apresentam, no entanto, bom desenvolvimento vegetativo e boa cobertura do solo, minimizando assim

¹ Dep. Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, UTL, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, manuelaabreu@isa.utl.pt; ² Lab. de Mineralogia e Petrologia, IST, UTL, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, mjmatias@mail.ist.utl.pt; ³ CICECO, Dep. de Química, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, mclara@dq.ua.pt

a erosão hídrica e eólica. Por esta razão, a fitoestabilização das escombreiras desta mina pode ser efectuada por plantas autóctones do estrato arbóreo (*Pinus pinaster*), arbustivo (*Cytisus multiflorus*) e herbáceo (gramíneas do gén. *Agrostis*) que absorvem e translocam para a parte aérea teores relativamente elevados de As, reduzindo a sua lixiviação.

ABSTRACT

The Santo António mine is located 10 km north of Penedono (Viseu, Portugal). This mine was in the first half of the twenty's century an important gold and arsenic mining centre. Nowadays the mining complex is abandoned and presents high level of physical degradation. The waste dumps crossed by two large gullies are under strong water and wind erosion. The total concentrations of As, Pb, Cd e Au, in the dump material reached values as high as 40 000, 653, 14 and 9,8 mg kg⁻¹, respectively. Soils and native plants as *Pinus pinaster*, *Quercus pyrenaica*, *Castanea sativa*, *Cytisus multiflorus* and gramineous plants (gen. *Agrostis*) from the mining area and the waste dumps surroundings were collect and analysed.

The draining waters from a no vegetated dump presented a pH value of 2.58, and As and Cd concentrations of 160 and 0.05 mg/L, respectively. On the other hand, the draining waters from vegetated dumps with *P. pinaster* and *C. multiflorus* showed much lower levels for the concentrations of all analysed elements, particularly As that presented environmentally acceptable concentrations (<0,1 mg/L).

Soil pH is between 2.9 and 5.3. Arsenic total and available concentrations in the soils surrounding the waste dumps were as high as 23900 and 220 mg kg⁻¹, respec-

tively. Aluminium and Cu concentrations in the available fractions were, respectively, 32.9 e 55.4 mg kg⁻¹. However, Pb concentrations were quite low in the available fractions when compared with the total concentrations in the soils.

Plants growing on the dump adjacent soils are metal tolerant without any visible symptoms of toxicity. *P. pinaster*, *C. multiflorus* and *Agrostis* gramineous plants showed higher levels for As, Al, and Pb in the aerial part when compared with other species. Nevertheless, these species show a good vegetative development and soil coverage, which minimises the wind and water erosion. For this reason, the phytostabilization of Santo António waste dumps can be undertaken by native plants as *P. pinaster trees*, *C. multiflorus* shrubs and gramineous plants (*Agrostis*), which absorb and translocate to the aerial part high levels of As, thus decreasing the amounts lixiviated.

INTRODUÇÃO

Nas áreas adjacentes a complexos industriais e mineiros é frequente os solos apresentarem níveis de poluição mais ou menos elevados em hidrocarbonetos, metais pesados, metalóides e elementos radioactivos. Relativamente às áreas de minas abandonadas, para além dos solos poluídos também as escombreiras e as próprias estruturas de apoio usadas para a extracção do minério geram graves atentados ambientais e paisagísticos. Estes, devem-se por um lado, ao forte impacto visual que causam na paisagem e, por outro, ao facto de serem eventuais fontes de dispersão de elementos químicos graves para os ecossistemas. Esta dispersão pode ocorrer por via física, através de material particulado mobilizado pelo vento ou pelas águas de escoamento superficial, ou por via química, solubiliza-

dos e transportados nas águas superficiais e subterrâneas. Em qualquer dos casos, a degradação dos solos e das águas das áreas limítrofes constitui grave problema ambiental que urge a todo o custo evitar, pois que afecta, no geral, os organismos vegetais e animais e directa ou indirectamente o Homem.

A remediação de um sítio contaminado deverá ter como objectivos a protecção da saúde e do ambiente e a reabilitação do local afectado, possibilitando o uso do solo em condições ambientalmente favoráveis (Brito, 2005). São vários os processos de requalificação ambiental que usam tecnologias específicas, que vão desde a escavação e remoção dos solos, sedimentos ou materiais de escombrelas para posterior tratamento noutra local, isolamento dos materiais contaminados, volatilização por injeção de fluídos, tratamentos físico-químicos (vitriificação, lavagem, estabilização/solidificação por aditivos reactivos, entre outros), biorremediação até à fitorremediação (Sparks, 1995; Mulligan *et al.*, 2001; Brito, 2005). A maioria destas técnicas é morosa, imperfeita e representa custos elevadíssimos ou cria situações que nem sempre são sustentáveis, como parece ser o caso da mina de Jales, onde a reabilitação da escombrela envolveu o seu isolamento através de geomembrana impermeável (Pereira *et al.*, 2005). Contudo, a integridade desta membrana parece estar a ser ameaçada, pelo crescimento de espécies arbóreas que começaram já a desenvolver-se.

A fitorremediação, e em particular a fitoestabilização (Miller, 1996), parece ser, de todas as técnicas referidas, não só a economicamente mais viável (Schnoor, 1997; Chaney *et al.*, 1997; McGrath *et al.*, 2002; McGrath & Zhao, 2003), mas também a que, do ponto de vista ambiental, imprime um carácter de maior sustentabilidade ao ecossistema.

A fitoestabilização envolve a absorção de metais pelas plantas, reduzindo a sua mobilidade e dispersão através das águas ou do ar, ou ainda a sua entrada na cadeia alimentar. As espécies autóctones serão aquelas que terão maior probabilidade de adaptação aos sítios contaminados. Espécies de plantas que crescem espontaneamente, acumulando ou tolerando elevados níveis de metais, têm sido identificadas em muitos destes sítios contaminados (Del Rio *et al.*, 2002). Estas espécies, nem sempre consumidas pelos animais, constituem um excelente potencial para a fitoestabilização, em particular as escombrelas de minas.

Em Portugal estão identificadas cerca de 140 áreas mineiras degradadas e abandonadas, das quais 110 geram impactos ambientais de diferentes graus (Magno, 2001). As minas de ouro abandonadas de Penedono são classificadas com grau elevado de impacto ambiental (Magno, 2001; Santos Oliveira *et al.*, 2002) e constituem por isso um risco elevado para os ecossistemas envolventes. Na área mineira de Santo António, uma das minas do concelho de Penedono (Viseu), foram identificadas quatro escombrelas portadoras de elementos ambientalmente graves, com destaque para o arsénio, actualmente sujeitas a intensa erosão eólica e hídrica o que conduz à dispersão da contaminação (Matias *et al.*, 2003; Magalhães *et al.*, 2005). Assim, este trabalho tem por objectivo avaliar as potencialidades das espécies vegetais que crescem nas áreas envolventes das escombrelas da área mineira de Santo António para a sua fitoestabilização.

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA

A mineralização de ouro em Santo António ocorre em filões de quartzo que, com direcção aproximada NE-SW, se

encontram instalados no maciço granítico da região de Penedono-Tabuaço. Na área da Mina predominam granitos grosseiros de duas micas, hercínicos tardi-tectónicos, que por sua vez intruem granitos, também de duas micas, sintectónicos. A ocorrência da mineralização aurífera atribui-se a fenómenos de alteração deutérica, pela circulação de fluidos hidrotermais em zonas de cisalhamento como resultado da sucessão de intrusões graníticas (Sousa & Ramos, 1991). A geoquímica destes depósitos auríferos é caracterizada pela associação dos elementos As, Bi, Te, W, Ag, Cu, Pb, Zn e Cd, principalmente presentes sob a forma de sulfuretos.

A exploração da Mina decorreu durante cerca de 50 anos e foi encerrada em 1957. Recentemente, têm ocorrido na região campanhas de prospecção e trabalhos de investigação (Leal Gomes & Castelo Branco, 2003), no sentido de reavaliação da mineralização.

Na Mina de Santo António processou-se, até à década de 1970, todo o tratamento mineralúrgico do minério explorado (Matias *et al.*, 2003). Como consequência do encerramento das minas ocorreu não só o abandono das estruturas mineiras subterâneas (galerias e poços) como também, das escombrelas, constituídas pela acumulação, ao longo dos tempos, de rejeitados do tratamento mineralúrgico. Na Folha nº 139 (Paredes da Beira) da Carta Militar de Portugal editada pelo Instituto Geográfico do Exército, estão cartografadas duas áreas de escombrelas, uma maior e a cota mais elevada, que, na Figura 1, é designada por C e outra, a cota mais baixa, designada como B e que resultaram da deposição das polpas densas, rejeitadas no processo mineralúrgico hidrogravítico. Em trabalhos de campo, realizados no âmbito deste estu-

do, identificou-se outra zona de escombrela, não cartografada, mas aparentemente semelhante a estas e que na Figura 1 se designa por D. A escombrela A, já referida por Matias *et al.* (2003), localiza-se a cota mais elevada, relativamente às anteriores, mas a jusante das instalações mineralúrgicas e é constituída por materiais vários (lamas negras, crostas) que resultaram dos processos a que foram sujeitos os concentrados, separados pelo processo hidrogravítico. Esta escombrela apresenta à superfície cor negra enquanto que as outras apresentam cor que varia do amarelo a alaranjado. A escombrela C apresenta superficialmente material silicioso com granulometria da areia fina e em profundidade é, tal como a escombrela B, constituída por materiais estratificados de tons amarelo-laranja-azuis esverdeados e granulometria desde argila a areia fina.

A quase ausência de vegetação sobre as escombrelas B e C constitui acentuado impacto visual na paisagem. Relativamente à escombrela D, de natureza semelhante a estas últimas, verifica-se que a vegetação já ocorreu, condicionando outras consequências ambientais positivas decorrentes desse processo (estabilização física) e que se atribui a possível antiguidade desta relativamente às outras duas.

Do ponto de vista climático a região é caracterizada por verões quentes e invernos frios e muito húmidos, a precipitação média anual no período de 1951-1980 foi de 2370 mm, registando-se nos meses de Dezembro, Janeiro e Fevereiro os valores mais altos da precipitação (318-328 mm, INMG, 1990). As águas de precipitação que se infiltram no substrato granítico originam um aquífero superficial que alimenta algumas nascentes e poços. As

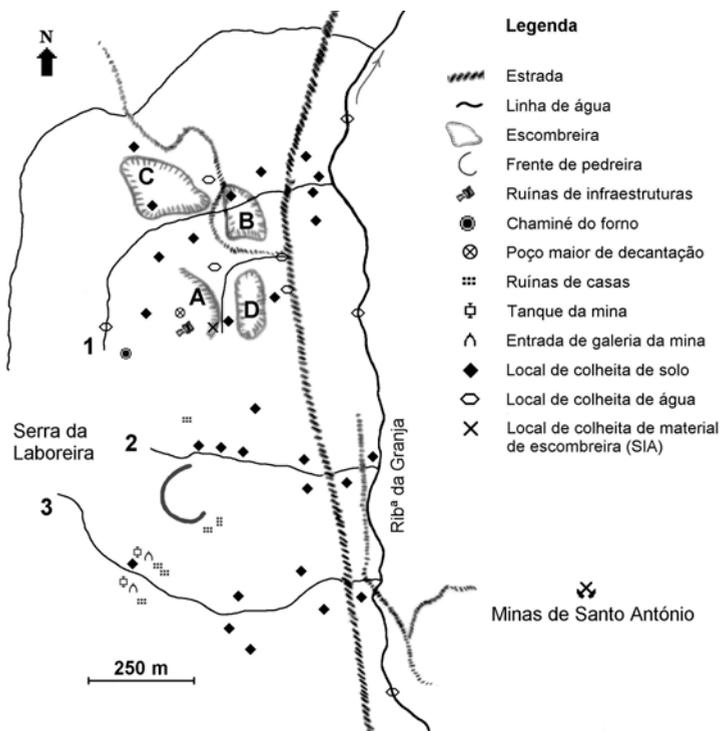


Figura 1 - Localização na área de Santo António (Penedono) das estruturas mineiras, escombrelas e dos pontos de amostragem de solos e águas

linhas de água que drenam a área mineira correm para a ribeira da Granja (Figura 1), afluente do rio Torto que, por sua vez, é afluente do rio Douro.

Na área mineira, com maior destaque junto à ribeira da Granja, faz-se actualmente cultura de hortícolas para consumo local. Em toda a área de estudo ocorrem castanheiros (*Castanea sativa*) quer em souts de pequena dimensão, quer isolados e também algumas áreas ocupadas por pinhal (*Pinus pinaster*). Identificaram-se ainda alguns carvalhais (*Quercus pyrenaica*) de pequena dimensão. Das espécies arbustivas destacam-se as giestas (*Cytisus multiflorus* – giesta branca e *Cytisus striatus* – giesta amarela), urzes (*Erica lusitanica*) e tam-

bém a caldoneira (*Echinoparhum ibericum*).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram consideradas na área mineira três sub-bacias hidrográficas das linhas de água (1, 2 e 3, Figura 1) que drenam para a ribeira da Granja. Nestas áreas procedeu-se a amostragem da camada superficial de solo (0 a 15 cm, sempre que a sua espessura o permitiu) e de material das escombrelas, quer em zonas desprovidas de vegetação, quer em zonas onde já ocorre colonização. No total foram analisadas 28 amostras de solo e três de

escombeiras (Esc A, Esc B e Esc A1, Figura 1). Na escombreira A (Esc A) a amostra designada por Esc A1 corresponde a material muito heterogêneo em termos de cor e retirado do enchimento do outrora poço de decantação. Colheram-se ainda nesta escombreira duas amostras, em zona já colonizada por gramíneas do género *Agrostis*, SIA0 (capa negra superficial, com cerca de 1 cm de espessura) e SIA1 (camada imediatamente a seguir, de natureza argilosa e cor amarelada). No local de colheita destas amostras fez-se também a recolha das plantas colonizadoras. De igual modo, nos locais de colheita dos solos colheram-se as plantas que aí se desenvolviam: *P. pinaster*, *Q. pyrenaica*, *C. sativa*, *C. multiflorus*, *C. striatus*, *E. lusitanica*. Colheram-se também duas amostras de castanhas nos castanheiros que crescem em solos próximos das escombeiras C e D.

Os solos desenvolvidos a partir dos produtos da meteorização dos granitos, de coluvião, também de natureza granítica, ou de aluvião junto à ribeira da Granja, são em geral pouco evoluídos e de profundidade variável mas não atingindo, em regra, mais de vinte centímetros nas vertentes. Os solos são na sua maioria Regossolos dístricos e R. lépticos aos quais estão associados alguns Umbrissolos lépticos e U. háplicos (Driessen *et al.*, 2001).

Amostras de águas superficiais foram recolhidas em duas épocas distintas, em Fevereiro de 2003 e Abril de 2004 após semanas chuvosas o que permitiu a identificação fácil das linhas de água. A amostragem incidiu em linhas de água que percolavam pelo meio de áreas de escombeiras (águas de escorrência) e na ribeira da Granja. Os locais de amostragem estão assinalados na Figura 1. *In situ* mediu-se a temperatura, pH, Eh e condutividade eléctrica. Os sulfatos e fosfatos foram determinados nas amostras filtradas (0,45 µm)

e acidificadas com ácido nítrico, usando os métodos analíticos padrão publicados (APHA, 1995). Nas amostras de águas filtradas e acidificadas foram ainda determinadas as concentrações analíticas, por ICP-AS de vinte e um elementos químicos.

Nos solos, o valor do pH foi determinado em água (1:2,5) e o carbono orgânico por via húmida (Walkley & Black, 1934). Determinaram-se por ICP e INAA os teores totais de 48 elementos nos solos e materiais das escombeiras, após digestão triácida (HF, HClO₄, HNO₃). Nas folhas e raminhos das plantas e nas castanhas foram determinados os mesmos elementos por ICP-MS após digestão das cinzas (incineração a 450° C) com HNO₃ e H₂O₂. A fracção disponível de alguns elementos nos solos foi também determinada por ICP após extracção com AB-DTPA (Soil and Plant Analysis Council, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Escombeiras e águas superficiais

No Quadro 1 apresentam-se os teores totais de elementos seleccionados para as escombeiras A e B e para as duas amostras na zona da escombreira A colonizada por plantas dos género *Agrostis* (capa negra superficial (SIA0) e camada subsuperficial de natureza argilosa e cor amarelada (SIA1)).

As escombeiras são particularmente ricas em As e em Cd, sendo a escombreira A, localizada a jusante das instalações metalúrgicas, a mais rica nestes elementos, contendo, respectivamente 40 000 e 14 mg kg⁻¹. O chumbo apresenta também valores elevados, particularmente na amostra Esc A1 (653 mg kg⁻¹), proveniente do poço de decantação. Também nestas amostras os

QUADRO 1 - Concentração total (mg kg⁻¹; Au em µg kg⁻¹) de alguns elementos nas escombreliras (Esc) e em materiais evoluídos de escombrelira (SI) da área mineira de Santo António

	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn	Ag	Au	S
Esc A	40000	14,0	52	78	86	18	2,2	nd	nd
Esc A1	31600	2,84	408	112	653	294	37	9840	8676
Esc B	28000	9,0	150	96	238	65	1,9	nd	nd
SIA0	10800	0,9	137	138	262	196	14,4	5360	3919
SIA1	524	<ld	23	140	23	87	0,6	196	217

Esc A1, material fino do poço maior de decantação; nd, não determinado; ld, limite de detecção

teores em ouro e prata são bastante elevados e, embora nas amostras das escombreliras A e B não tenha sido determinado o ouro admite-se que este possa ainda ser elevado. De facto, na década de 1970 os minérios existentes em escombreliras foram tratados para obtenção do ouro pelo processo de copelação (Matias *et al.*, 2003). Assim, os materiais que enchem completamente o poço maior de decantação poderiam ser eventualmente sujeitos a tratamento para extracção de Au e Ag.

O arsénio e o cádmio das amostras SIA0 e SIA1 apresentam teores bastante mais baixos do que os dos materiais originais respectivos (Esc A). Porém, a amostra SIA0 está enriquecida em Cu, Mn, Pb e Zn aproximando-se, os teores destes elementos, mais dos da amostra Esc A1 colhida no poço maior de decantação. Provavelmente o material superficial da escombrelira de cor negra corresponderá às escórias residuais do processo de copelação e que foram derramadas na zona superficial do terreno junto à área do tratamento do minério. Aquele processo levou ao enriquecimento dos materiais naqueles elementos e à provável libertação do As e do Cd.

Embora os materiais das escombreliras analisadas apresentem composição química quantitativamente diferente, porque correspondem a rejeitados de diferentes processos metalúrgicos, estão actualmente

sujeitas a erosão eólica e hídrica intensa, pelo que, por via particulada ou em solução aquosa, os elementos químicos vão sendo dispersos pelos solos envolventes das escombreliras. De facto, as águas que drenam a escombrelira C (Quadro 2) e que se escoam através de um enorme barranco resultante da erosão hídrica por escoamento superficial desorganizado, apresentavam valores de pH<3, condutividade eléctrica, valores de sulfato e de arsénio muito elevados e concentrações apreciáveis de cádmio, cobre e zinco. Estes valores estão acima dos valores máximos recomendados (VMR) para águas de rega (Quadro 2), o que significa que as águas de drenagem desta escombrelira podem constituir um meio de dispersão dos elementos e de contaminação dos solos situados a jusante. Porém, as águas colhidas no interflúvio entre a linha de água 1 e a escombrelira A (Figura 1 e Quadro 2), numa área vegetalizada com pinheiros, e que drenam parcialmente esta escombrelira apresentavam, relativamente às águas anteriores, pH mais elevado (3,72), valores de sulfato e da condutividade eléctrica bastante mais baixos. Os teores de arsénio decresceram drasticamente, bem como os dos outros elementos que estão todos abaixo dos valores máximos admissíveis (VMA) de acordo com as normas de qualidade para águas de rega (Decreto Lei nº 236/98).

QUADRO 2 - Análise das águas superficiais da área mineira de Santo António: concentração total (mg L⁻¹) de alguns cátions e do anião sulfato, pH e condutividade eléctrica (µS cm⁻¹)

	pH	CE	SO ₄ ²⁻	Al	As	Cd	Cu	Mn	Zn
Águas superficiais que drenam a Esc. C									
2003*	2,58	4300	2644	68,70	163	0,948	2,24	14,30	4,52
2004	2,52	3190	971	52,70	168	0,057	1,27	18,40	4,82
Águas superficiais que drenam o interflúvio entre a linha de água I e a Esc.A									
2003	3,72	289	111	7,87	0,10	0,002	0,240	0,469	0,090
Águas superficiais colhidas a jusante da Esc. D									
2003	4,24	465	245	23,9	0,056	0,008	0,492	4,24	1,03
Águas da Ribeira da Granja									
2004A	5,96	55,9	2,50	<ld	<ld	<ld	<ld	0,049	0,013
2004B	6,14	90,60	6,20	<ld	<ld	<ld	<ld	0,840	0,062
2004C	6,33	50,70	6,20	<ld	<ld	<ld	<ld	0,383	0,028
Valores máximos recomendáveis e admissíveis (Decreto Lei nº236/98)									
VMR			575	5,0	0,10	0,01	0,20	0,20	2,0
VMA			-	20	10	0,05	5,0	10	10

CE, condutividade eléctrica; * ano de colheita; Esc., escombeira; 2004A, colheita no início da área mineira; 2004B, colheita na parte média da área mineira; 2004C, colheita a jusante da área mineira; ld, limite de detecção; VMR, valor máximo recomendável; VMA, valor máximo admissível.

As águas de escorrência colhidas junto à estrada (Figura 1), a jusante da escombeira D (Quadro 2), com valor de pH de 4,24, apresentavam teores de As e de Cd abaixo dos VMR para águas de rega e, embora os teores de Mn, Cu e Al estejam acima destes valores estão, com excepção do Al, abaixo dos VMA (Decreto Lei nº 236/98). Estes dados parecem indicar que as águas de escorrência das escombeiras, particularmente as que apresentam pH<3, constituem uma potencial fonte adicional de contaminação dos solos adjacentes situados a jusante. No entanto, a sua acção parece estar, pelo menos actualmente, muito circunscrita a uma área relativamente próxima das escombeiras, como indica a composição química da água colhida a jusante da escombeira D. Acresce ainda o facto de, as águas da ribeira da Granja, no troço correspondente à área mineira (Figura 1 e Quadro 2), apresentarem valores de pH entre 5,96 e 6,33, condutividade eléctrica e concentração em sulfatos baixos e teores de As e

metais pesados não mensuráveis ou abaixo dos VMA, como é o caso do Mn e do Zn.

Além disso, a cobertura vegetal espon-tânea que já se observa na escombeira D parece estar a atenuar o impacto negativo dos materiais da escombeira como se comprova pela análise das águas de escorrência a jusante destes materiais (Quadro 2). Refira-se no entanto, que durante a última campanha de campo efectuada na área mineira (Abril de 2005) esta escombeira estava a ser afectada por trabalhos de introdução de uma manilha o que desencadeou de imediato o início do abar-rancamento da mesma e dispersão de material particulado. Assim, a estabilização através da vegetação parece ser uma medida promissora em termos de reabili-tação da zona.

Solos e vegetação

No Quadro 3 apresentam-se as concentrações totais de alguns elementos nos 28

solos amostrados, entre contaminados e não contaminados, na área mineira de Santo António. A variabilidade da composição química quantitativa é muito grande pois trata-se de amostras colhidas numa área onde a contaminação não foi uniforme, apesar de abranger a zona desde as entradas das galerias até à área de tratamento do minério. As amostras colhidas nas áreas adjacentes às escombrelas e que englobam também a área de tratamento mineralúrgico apresentam, no geral, os valores mais elevados nos vários elementos. Destacam-se os valores médios do arsénio, do enxofre e do chumbo. Também o urânio apresenta valores elevados quando comparados com os valores médios para solos mundiais (0,79-11 mg kg⁻¹, Kabata Pendias, 2001) porém, há que ter em consideração que o substrato granítico da região, de idade hercínica, é naturalmente enriquecido neste elemento (Pereira *et al.*, 1999).

Os solos são ácidos, mesmo aqueles que estão afastados da zona de transformação do minério, sendo o valor médio de 4,47±0,62. O teor em carbono orgânico é bastante variável (48,2±43,4 g kg⁻¹) inclusive para os solos mais próximos das escombrelas onde uma das amostras contém apenas 0,012 g kg⁻¹ e as outras apresentam valores que variam entre 3,4 e 47,6 g kg⁻¹.

Numa primeira análise, e considerando todos os solos e as espécies de plantas colhidas em cada local de amostragem (sítios contaminados e não contaminados)

concluiu-se que as plantas que absorveram e translocaram mais arsénio para a parte aérea foram as dos géneros *Pinus* e *Cytisus* e deste, foi a espécie *C. multiflorus* (giesta branca) a que registou valores médios mais altos (Magalhães *et al.*, 2005). Este elemento, dada a sua abundância na área, foi usado como critério para escolha das espécies vegetais com maior capacidade de adaptação à área das escombrelas. Tendo em vista o objectivo específico deste trabalho consideraram-se posteriormente apenas as amostras colhidas na área das escombrelas. Assim, compararam-se as quatro espécies de plantas aí colhidas (*Castanea sativa*, *Pinus pinaster*, *Quercus pyrenaica*, *Cytisus multiflorus*) e os respectivos solos, tendo sido cada espécie comparada com uma amostra colhida num solo também da área mineira mas com teores mais baixos em As e Pb e que foi considerada, para o efeito, como não contaminada (Quadro 4).

Os pinheiros e os castanheiros são as espécies que translocam mais Al para a parte aérea e, mesmo para baixos teores de Al disponível (média de 5,09 mg kg⁻¹) é o pinheiro que apresenta teores mais elevados (média de 417,5 mg kg⁻¹). Porém, apesar dos valores de Al nesta espécie serem em média cerca do dobro do valor máximo apresentado pelas plantas cultivadas (Srivastava & Gupta, 1996) não se observaram, ao nível da parte aérea, sintomas visuais de toxicidade. A translocação de alumínio para a parte aérea é segundo Kabata Pendias (2001) indicação de tolerância da planta para este elemento.

QUADRO 3 - Concentração total (mg kg⁻¹) de alguns elementos nos solos contaminados e não contaminados da área mineira de Santo António (n=28)

	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	S	U	Zn
Média	37061	5113	1,02	148	49796	271	132	1308	26,0	113
Máximo	60438	23900	2,89	593	481000	570	1122	10929	87,4	606
Mínimo	3413	87,6	0,15	13,7	10400	65,6	33,6	145	1,0	28,7
Coef. De variação	0,36	1,31	0,70	1,00	1,87	0,47	1,64	1,80	0,67	0,97

As quatro espécies estudadas parecem ser tolerantes aos elevados teores de arsénio existentes nos solos da área das escombrelas pois não se observaram na parte aérea os sintomas de toxicidade normalmente descritos na bibliografia (Kabata Pendias, 2001). Tal facto poderá ser atribuído, segundo Kabata Pendias (2001), aos elevados teores de enxofre existentes nestes solos, quer totais (Quadro 3) quer disponíveis (4,84 - 483,8 mg kg⁻¹). O castanheiro e o carvalho, mesmo para os solos com maiores teores totais e disponíveis de arsénio, apresentam valores deste elemento inferiores aos obtidos para o pinheiro e para a giesta branca (Quadro 4). Destas duas últimas espécies o pinheiro parece ser o mais apto a translocar o elemento para a parte aérea. Porém, não se pode afirmar que seja a espécie que absorve teores mais elevados deste elemento, já que é referido na literatura que a maioria das plantas acumula o arsénio nas raízes (Srivastava & Gupta, 1996). Assim, para análise mais completa deverão ser também colhidas e analisadas as raízes de todas as espécies inventariadas na área dos solos mais ricos em arsénio. Comparando a giesta e o carvalho que crescem nos solos muito ricos em As (respectivamente 11237 e 19200 mg kg⁻¹ de As total) e com teores próximos do elemento na fracção disponível (140 e 152 mg kg⁻¹) verifica-se que na parte aérea a giesta contém cerca do dobro do arsénio do carvalho (Quadro 4). Os castanheiros são a espécie que menos arsénio exporta para a parte aérea, não apenas para as folhas (média de 4,2 mg kg⁻¹) mas também para os frutos, cujos teores médios (0,5 mg kg⁻¹) estão dentro dos valores aceitáveis para a maioria das plantas cultivadas (<10 mg kg⁻¹, Srivastava & Gupta, 1996).

Nos solos colhidos na área das escom-

breiras, os teores de As quer totais quer da fracção disponível ultrapassam largamente os valores considerados por Srivastava & Gupta (1996) como tóxicos para a maioria das plantas (25-100 mg kg⁻¹ para o As total e 2 mg kg⁻¹ para o As solúvel no extracto de saturação). Não obstante, as quatro espécies de plantas estudadas apresentam bom desenvolvimento vegetativo. Além disso, valores entre 5 e 20 mg kg⁻¹ de peso seco de folhas para várias espécies de plantas são considerados por Kabata Pendias (2001) como excessivos ou tóxicos. Porém, as plantas dos géneros *Pinus* e *Cytisus*, colhidas nos solos com maior teor de As, apresentam, respectivamente, médias de 35,4 e 24,3 mg kg⁻¹ sem manifestarem sintomas visuais de toxicidade. Estes teores de As, em particular os do pinheiro são em média superiores aos determinados, por Del Rio *et al.* (2002), para a maioria das espécies autóctones colhidas, em zonas contaminadas como resultado do desastre ecológico ocorrido na mina de Aznalcóllar (sul de Espanha), só sendo ultrapassados pelos valores obtidos pelos mesmos autores para o *Amaranthus blitoides*. Mais recentemente Bueno *et al.* (2004) obtiveram, em cultura hidropónica com elevadas concentrações de As e para espécies arbustivas das zonas mediterrânicas, máximos para As de 13,5 mg kg⁻¹ para o *Rosmarinus officinalis* e 31 mg kg⁻¹ para o *Tamarix gallica*, os quais são também inferiores aos obtidos para o *Pinus* na área das escombrelas da mina de Santo António.

Nos solos com teores totais mais baixos em arsénio (Quadro 4), apesar destes ultrapassarem, em regra, os valores considerados tóxicos para a maioria das plantas e serem superiores aos valores máximos admissíveis (12 mg kg⁻¹, CCME, 1999-2001), a fracção disponível está, com excepção do solo com castanheiro, abaixo

QUADRO 4 - Concentrações da fracção total e fracção disponível de Al, As, Cd, Cu, Mn, Pb e Zn (mg kg⁻¹) nos solos contaminados da área das escombreyras da Mina de Santo António, nos solos considerados não contaminados e nas plantas colhidas na mesma área (valores expressos em massa de matéria seca)

	Al	As	Cd	Cu	Mn	Pb	Zn
<i>Pinus pinaster</i>							
<i>Solo não contam. (n=1)</i>							
Total	24152	415	0,15	21,83	176,5	33,55	53,65
Frac. Disponível	63,0	<ld	<ld	0,73	0,38	2,31	0,17
Planta	425,03	3,81	0,20	1,11	358,7	0,45	10,27
<i>Solos contaminados (n=3)</i>							
Total*	3412	12100	1,53	331,0	224,7	326,7	228,5
	30612	23900	2,89	592,9	337,2	1121,7	605,6
Frac. Disponível*	0,74	68,76	<ld	5,50	0,10	<ld	0,22
	7,85	112,56		55,40	0,35		4,07
Planta*	311,9	33,89	0,44	2,60	201,75	0,38	8,03
	473,8	36,53	0,82	4,90	307,0	0,68	18,42
<i>Cytisus multiflorus</i>							
<i>Solo não contam. (n=1)</i>							
Total	52966	87,60	0,15	13,70	158,77	80,86	38,41
Frac. Disponível	61,16	<ld	<ld	0,39	4,69	1,02	0,33
Planta	78,96	0,76	0,03	3,58	240,74	0,15	15,94
<i>Solos contaminados (n=3)</i>							
Total*	3413	2910	0,37	18,03	65,64	63,72	28,72
	20596	23900	2,89	464,78	337,23	1121,7	605,62
Frac. Disponível*	0,74	86,70	<ld	0,12	0,06	<ld	0,08
	1,29	219,75		55,08	0,50	0,58	4,07
Planta*	62,34	0,53	0,02	4,13	104,88	0,21	21,58
	147,63	51,97	0,14	10,76	348,71	1,22	55,28
<i>Castanea sativa</i>							
<i>Solo não contam. (n=1)</i>							
Total	36728	499	1,83	146,68	408,09	49,34	115,83
Frac. Disponível	77,37	18,43	0,02	6,14	15,02	<ld	1,0
Planta	147,9	0,37	0,18	9,19	841,95	0,11	18,33
<i>Solos contaminados (n=2)</i>							
Total*	46707	2030	0,38	20,0	191,9	44,63	61,10
	51543	4650	0,68	64,30	374,6	112,93	94,51
Frac. Disponível*	27,65	28,84	<ld	0,91	7,42	<ld	0,62
	32,96	48,38	0,02	4,84	23,04	0,65	1,34
Planta*	177,8	2,33	0,04	11,61	454	0,17	27,28
	399,1	6,12	0,24	24,35	508	0,37	78,93
<i>Quercus pyrenaica</i>							
<i>Solo não contam. (n=1)</i>							
Total	42676	376,0	1,27	347,43	429,4	48,72	65,41
Frac. Disponível	219,26	<ld	0,19	71,19	31,32	3,70	3,42
Planta	29,72	0,36	0,11	14,72	596,38	0,28	23,57
<i>Solo contaminado (n=1)</i>							
Total	32189	19200	0,67	138,39	175,83	118,21	91,38
Frac. Disponível	3,64	152,12	<ld	9,64	0,15	<ld	0,19
Planta	68,08	12,48	0,09	15,31	389,0	0,39	26,69

* Os valores referem-se ao mínimo e ao máximo; ld, limite de detecção

do limite de detecção do aparelho analítico e as concentrações na parte aérea das plantas são, com exceção do pinheiro, inferiores à unidade. Deste modo, o pinheiro é a espécie que na parte aérea atinge valores mais elevados de arsénio para os dois tipos de solos (maior e menor grau de contaminação).

Pode pois concluir-se que as quatro espécies analisadas são bastante tolerantes aos elevados teores de arsénio no solo e, além disso, o pinheiro e a giesta branca são plantas com elevada capacidade de absorção e translocação deste elemento, pelo que, dado o seu grau de adaptação à área das escombrelas, podem ser plantas a utilizar na estabilização química das mesmas.

Os valores de cobre são muito variáveis nos solos mas, de uma maneira geral, as suas concentrações nos solos próximos das escombrelas são superiores aos valores máximos admissíveis e para solos agrícolas com $\text{pH} < 5,5$ (50 mg kg^{-1} , Portaria nº 176/96). Nas plantas os teores de Cu são inferiores aos considerados tóxicos ($> 20 \text{ mg kg}^{-1}$, Srivastava & Gupta, 1996) porém, no pinheiro os valores daquele elemento podem considerar-se abaixo, ou no limite da deficiência apesar de nos solos contaminados a fracção disponível ser relativamente elevada (média de $38,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Relativamente ao zinco os teores nos solos e nas plantas estão, em média, dentro dos valores aceitáveis. O chumbo ultrapassa em alguns solos o valor máximo admissível para solos agrícolas com $\text{pH} < 5,5$ (50 mg kg^{-1} , Portaria nº 176/96) porém, a fracção disponível deste elemento é muito baixa nos solos da área das escombrelas onde os valores totais são mais elevados. Para todas as espécies de plantas os valores de Pb na parte aérea estão dentro da gama dos valores de referência (Kabata Pendias, 2001) apresentando o pinheiro e a giesta uma ligeira tendência para valores mais

altos relativamente ao castanheiro e ao carvalho. Todavia, não pode excluir-se a possibilidade do Pb ocorrer a níveis mais elevados nas raízes, de acordo com a tendência manifestada por este elemento na maioria das plantas (Kabata Pendias, 2001). O manganês apresenta nos solos valores inferiores aos considerados tóxicos para as plantas. As concentrações de Cd nos solos estão, no geral, abaixo dos valores máximos admissíveis, apesar de nas escombrelas (Quadro 1) atingir valores elevados (até 14 mg kg^{-1}) pois é um dos elementos constantes da mineralização. Nas plantas estudadas o Cd está dentro dos valores toleráveis pelas culturas ($0,05\text{-}0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, Kabata Pendias, 2001) embora o pinheiro esteja ligeiramente acima do limite máximo (média de $0,59 \text{ mg kg}^{-1}$).

Numa zona restrita da escombrela A (amostras SIA0 e SIA1, Quadro 1) foram também colhidas gramíneas do género *Agrostis* que continham teores elevados de alumínio (516 mg kg^{-1}), arsénio (164 mg kg^{-1}) e chumbo ($3,6 \text{ mg kg}^{-1}$). As plantas deste género são referidas como tolerantes ao arsénio adaptando-se a concentrações elevadas deste elemento (Bourrelier & Berthelin, 1998). Assim, esta gramínea poderá também contribuir para a estabilização química e uma melhor cobertura das escombrelas da mina de Santo António minimizando a lixiviação e os efeitos da erosão hídrica e eólica.

CONCLUSÕES

As escombrelas são, na área mineira de Santo António (Penedono), uma fonte de contaminação dos solos adjacentes através de material particulado (erosão hídrica e eólica) e em solução aquosa. Os elementos mais preocupantes em termos ambientais são o arsénio, cádmio e chumbo. As águas

de drenagem colhidas a jusante das zonas vegetalizadas com pinheiros e giestas apresentavam decréscimo drástico de todos os elementos, em especial do arsénio que apresentava valores ambientalmente aceitáveis, ao contrário das águas de drenagem de uma das escombrelas não vegetalizada que ultrapassam em 1600 vezes o valor máximo recomendável.

Os solos da envolvente das escombrelas estão altamente contaminados em arsénio e apresentam também, na sua maioria, valores elevados de chumbo e cobre totais. A fracção disponível, determinada por extração com AB-DTPA, do arsénio e do cobre atinge valores relativamente elevados. As plantas desenvolvidas nestes solos são bastante tolerantes aos elevados teores de arsénio do substrato, particularmente as dos géneros *Pinus*, *Cytisus* e *Agrostis*. Estas plantas não só toleram as concentrações elevadas de arsénio total e disponível mas absorvem e translocam para a parte aérea teores acima dos da média para a maioria das plantas sem, aparentemente, apresentarem sintomas visuais de toxicidade. Além disso, apresentam um bom desenvolvimento vegetativo. A escombrela mais antiga da área mineira (Esc D) foi sendo naturalmente vegetalizada, essencialmente por plantas dos géneros *Cytisus* e *Agrostis* o que permitiu diminuir a erosão e aparentemente também a lixiviação dos elementos contidos nas escombrelas. Tal facto, permite-nos considerar que a fitoestabilização será um processo de remediação e descontaminação a aplicar neste caso.

A fitoestabilização das escombrelas da mina de ouro de Santo António pode ser assegurada, do ponto de vista físico e químico, pelas plantas autóctones do estrato arbóreo (*Pinus pinaster*), arbustivo (*Cytisus multiflorus*) e herbáceo (gramíneas do género *Agrostis*) que oferecem uma cobertura eficaz dos materiais, minimizando a

erosão hídrica e eólica. Estas plantas são também capazes de absorver e translocar para a parte aérea valores relativamente elevados de arsénio que é o elemento mais preocupante em termos ambientais na área mineira de Penedono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA 1995. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington: APHA - American Public Health Association.
- Bourelleir, P. & Berthelin, J. 1998. *Contamination des Sols par les Éléments en Traces: les Risques et leur Gestion*. Académie des Sciences, Rapport n°42. Lavoisier TEC & DOC, Paris. 440pp.
- Brito, M.G.A. 2005. *Metodologia para Avaliação e Remediação da Contaminação por Metais Pesados em Áreas Industriais Degradadas*. Tese de doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia. 360 pp.
- Bueno, C, Gamarra, R. Sarro, M.J. & Carpena, R. 2004. Tolerância a arsénio y cadmio en arbustos ornamentales: romero y taray. In M. A. Martins-Loução & C. Cruz (eds) *Nutrição Mineral: Causas e Consequências da Dependência da Fertilização*, Vol.: I pp.415-420. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal.
- CCME - Canada Council of Ministers of the Environment. 1999-2001. *Canadian Environmental Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health*. Winnipeg.
- Chaney, R.L., Malik, M., Li, Y.M., Brown, S.L., Brewer, E.P., Angle, J.S. & Baker, A.J.M. 1997. Phytoremediation of Soil Metals. *Current Opinion in Biotechnology*, **8**:279-284. <http://www.sois.wisc.edu/>

- barak/temp/opin_fin.htm (Abril 2001).
- Decreto Lei nº 236/98. *Diário da República*, I Série-A nº 176/98 de 1 de Agosto de 1998: 3676-3721.
- Del Rio, M., Font, R., Almela, C., Vélez, D., Montoro, R. & Bailon, A.H. 2002. Heavy metals and arsenic uptake by wild vegetation in the Guadianar river area after the toxic spill of the Aznalcólar mine. *Journal of Biotechnology*, **98**: 125-137.
- Driessen, P., Dekers, J., Spaargaren, O. & Nachtergaele, F. (Ed) 2001. *Lecture Notes on the Major Soils of the World*. World Soil Resources Reports 94. FAO, Roma.
- INMG 1990. O clima de Portugal. Normais climatológicas da região de “Entre Douro e Minho” e “Beira Litoral” correspondentes a 1951-1980. *Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica*, Fascículo **XLIX**, Vol 1 – 1ª Região.
- Kabata Pendias, A. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. (3rd ed). CRC Press LLC, Boca Raton, USA. 413pp.
- Leal Gomes, C. & Castelo Branco, J.M. 2003. Tipologia do particulado aurífero tardio nas mineralizações de Penedono (Viseu, Portugal). *Abstracts do IV Congresso Ibérico de Geoquímica*, pp 190-192. Coimbra.
- Magalhães, M.C., Abreu, M.M., Matias, M.J., Bastos, M.J. & Joaquim, C. 2005. The Environmental Impact of the Abandoned Santo António Mine (Penedono, Portugal). *Mineralogical Society Winter Conference. Environmental Mineralogy, Geochemistry and Human Health*, pp 174. Bath Spa University, England
- Magno, C.E.F. 2001. O sistema de gestão territorial e os recursos geológicos em Portugal. *Boletim de Minas, Lisboa*, **38** (3): 151-160.
- Matias, M.J., Abreu, M.M., Santos Oliveira, J.M., Magalhães, M.C., Basto, M.J., Ávila, P. & Joaquim, C. 2003. Avaliação preliminar dos impactos ambientais resultantes da exploração e abandono da mina de ouro de Santo António - Penedono. *Memórias e Notícias*, nº 2 (Nova Série), *Publ. do Dept. Ciên. Terra e do Mus. Mineral. Geol., Univ. Coimbra*: 301-314.
- McGrath, S.P. & Zhao, F. 2003. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*, **14**: 277-282.
- McGrath, S.P., Zhao, F. & Lombi, E. 2002. Phytoremediation of metals metalloids and radionuclides. *Advances in Agronomy*, **75**: 1-56.
- Miller, R.R. 1996. *Phytoremediation*. Technology Overview Report TO-96-03. Technical Documents. Phytoremediation of soil and groundwater. GWRTAC Ground-water Remediation Technologies Analysis Center. <http://www.gwrtac.org> (Junho 2005).
- Mulligan, C.N., Yong, R. N. & Gibbs, B.F. 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, **60**: 193-207.
- Pereira, A.J.S.C., Neves, L.J.P.F. & Godinho, M.M. 1999. Suportes do urânio no granito das Beiras – Implicações para o potencial de emissão do radão. *Actas do II Congresso Ibérico de Geoquímica/XI Semana de Geoquímica*: 137-140. Lisboa.
- Pereira, M.R., Oliveira, A. S., Gomes, M.L., Fraga, V., Martins, J. & Carvalho, P. 2005. Livro guia da excursão, Vila Real-Tuareia (Mirandela)-Mina da Freixeda (Mirandela)-Mina de Jales (Vila pouca de Aguiar)-Vila Real. *IV Seminário Recursos Geológicos, Ambiente e Ordenamento do Território*, Vila Real. 38pp.
- Portaria nº 176/96. *Diário da República*, II Série nº 230 de 3 de Outubro de 1996:

- 13789-13790.
- Santos Oliveira, J.M., Farinha Ramos, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Canto Machado, M.J., Daniel, F.S., Martins, L. & Machado Leite, M.R. 2002. Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas, Lisboa*, **39** (2): 67-85.
- Schnoor, J.L. 1997. *Phytoremediation*. Technology Evaluation Report TE-98-01. Technical Documents. Phytoremediation of soil and groundwater. GWRTAC Ground-water Remediation Technologies Analysis Center. <http://www.gwrtac.org> (Junho 2005).
- Soil and Plant Analysis Council. 1999. *Soil Analysis. Handbook of Reference Methods*. CRC Press LLC. 247 pp.
- Sousa, M.B. & Ramos, J.M.F. 1991. Características geológico-estruturais e químico-mineralógicas das jazidas auríferas da região de Penedono-Tabuaço (Viseu, Portugal). *Estudos, Notas e Trabalhos, D.G.G.M.*, **33**: 71-96.
- Sparks, D.L. 1995. *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, New York. 267pp.
- Srivastava, P.C. & Gupta, U.C. 1996. *Trace Elements in Crop Production*. Science Publishers, Inc., USA. 356pp.
- Walkley, A. & Black, I.A. 1934. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Science*, **37**: 29-38.