

# Fases portadoras do arsénio em solos da área mineira de São Domingos e em solos não contaminados do Pomarão e Serra do Caldeirão

## Arsenic containing phases in soils from São Domingos mining area and in non-contaminated soils from Pomarão and Serra do Caldeirão

M.M. Abreu<sup>1</sup>, E.S. Santos<sup>2</sup>, M.C.F. Magalhães<sup>3</sup> & C. Nabais<sup>4</sup>

---

### RESUMO

A mina de São Domingos situa-se a SE de Portugal na Faixa Piritosa Ibérica. No tempo dos romanos foi feita a exploração intensiva de ouro, cobre e prata a partir do *gossan* e, nos tempos modernos fez-se também a exploração dos sulfuretos maciços de cobre com teores elevados de arsénio, zinco e chumbo.

Para avaliar a perigosidade que representa o arsénio para o meio determinou-se a sua distribuição pelas várias fases suporte nos solos desenvolvidos sobre as escombrelas de *gossan*, tendo como referência solos não contaminados do Pomarão (SE Portugal) e da Serra do Caldeirão (S Portugal). Os solos (fracção <2 mm) foram caracterizados através de metodologia clássica relativamente ao pH (H<sub>2</sub>O), granulometria, capacidade de troca catiónica, óxidos de Fe e Mn e mineralogia. Nos solos determinou-se o teor total de As, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn por análise ins-

trumental por activação de neutrões após digestão ácida e, o teor de As associado às várias fases suporte (complexo de troca, matéria orgânica, óxidos de Fe totais e não cristalinos e óxidos de Mn) através de espectrometria de absorção atómica com geração de hidretos após extracção química selectiva, com reagentes específicos, em modo paralelo.

Os solos da mina de São Domingos contêm teores totais elevados de As (1940-3030 mg kg<sup>-1</sup>) porém, a fracção disponível é muito baixa (< 0,02% do total) sendo inferior à mesma fracção nos solos do Pomarão e da Serra do Caldeirão, onde corresponde em média, respectivamente, a 0,13 e 1% do total. À fracção residual corresponde, nos solos da área mineira, a maior concentração em As (91-94% do total) porém, nos solos do Pomarão e da Serra do Caldeirão a fracção ligada aos óxidos de Fe cristalinos foi a mais significativa (respectivamente, 24 e 37% do total). Nos solos de São Domingos

---

<sup>1</sup> Dept. Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa (TULisbon), Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, e-mail: [manuelaabreu@isa.utl.pt](mailto:manuelaabreu@isa.utl.pt); <sup>2</sup> Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, e-mail: [ekra@portugalmail.pt](mailto:ekra@portugalmail.pt); <sup>3</sup> Dep. de Química e CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, e-mail: [mclara@dq.ua.pt](mailto:mclara@dq.ua.pt); <sup>4</sup> Dep. de Botânica, Universidade de Coimbra, Calçada Martim de Freitas, Arcos do Jardim, 3000 Coimbra, e-mail: [crnabais@bot.uc.pt](mailto:crnabais@bot.uc.pt)

foram identificadas várias fases sólidas contendo arsenatos como:

carminite ( $\text{Fe}_2\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ ),

mimetite ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ),

segnitite ( $\text{Fe}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)(\text{OH})_6$ )

e mais raramente kankite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ) que sendo muito insolúveis podem explicar a baixa disponibilidade do arsénio nestes meios. Apesar de o arsénio total nos solos da área mineira ser muito elevado este ocorre em formas que, nas condições físico-químicas actuais, não representam perigosidade ambiental.

### ABSTRACT

São Domingos mining area is located in the Iberian Pyrite Belt, in south-east Portugal. Intensive *gossan* gold, copper and silver mining was done in roman times. More recently, mining activities were concentrated in the copper, zinc, arsenic and lead rich sulfide orebodies.

To evaluate arsenic hazard, soils developed on the *gossan* mine waste piles were analysed, using as reference non-contaminated soils from Pomarão (south-east Portugal) and Serra do Caldeirão (south of Portugal). Soils were characterized by the classical methodologies for pH ( $\text{H}_2\text{O}$ ), particle size distribution, cation exchange capacity, Fe and Mn oxides, and mineralogy. The soils (fraction  $<2$  mm) were analysed, for total concentrations of As, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn by instrumental neutron activation analysis after acid digestion and, for the concentration of As associated with the different soil phases (exchangeable complex, organic matter, total and non-crystalline Fe oxides and Mn oxides), by hydride generation atomic absorption spectrometric after selective chemical extractions with appropriate reagents using the parallel method.

São Domingos soils contain high levels of

total As ( $1940\text{-}3030 \text{ mg kg}^{-1}$ ) but the available fraction is very low ( $<0,02\%$  from total) being lower than Pomarão and Serra do Caldeirão available fractions (respectively, 0,13 and 1% from total). Arsenic is mainly in the residual fraction of the soils of São Domingos mining area (91-94% of total) while in the Pomarão and Serra do Caldeirão reference soils arsenic is mainly associated with crystalline Fe oxides (respectively, 24 and 37% of total).

The arsenates:

carminite ( $\text{Fe}_2\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ ),

mimetite ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ),

segnitite ( $\text{Fe}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)(\text{OH})_6$ ), and

seldom kankite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ) were

identified in São Domingos soils. The low solubility of these solid phases can explain the low availability of arsenic present in these soils in spite of the high concentrations of total arsenic. The results show that, under the present physical-chemical conditions, arsenic in the soils of the São Domingos mine presents no environmental hazard.

### INTRODUÇÃO

Nas antigas áreas mineiras, actualmente abandonadas, ocorrem escombrelas resultantes dos processos extractivos e inerentes ao minério e seu encaixante, que são portadoras de elementos químicos, em concentração elevada, podendo por isso ser fonte da sua dispersão e consequentemente de contaminação ambiental, em particular, de elementos vestigiais, tais como metais pesados e metalóides.

A transferência dos elementos químicos entre as várias fases constituintes do solo pode ser considerada como o principal processo no controlo da solubilidade, mobilidade e disponibilidade dos mesmos para os organismos vivos (Kabata-Pendias, 2004). Os elementos químicos estão associados às

diferentes fases através de vários mecanismos, tais como adsorção, troca iónica, coprecipitação e complexação (Navas e Lindhorfer, 2003). Deste modo, podem estar presentes sob formas solúveis na água e em posição de troca, em colóides inorgânicos e orgânicos, estando assim disponíveis para os organismos (Alloway, 1993; Tavares *et al.*, 2003) ou associados a componentes que muitas vezes os tornam imóveis, formando complexos de superfície com os óxidos de ferro e manganês ou sob forma de quelatos, associados à matéria orgânica, ou ainda fazendo parte da estrutura de fases sólidas primárias ou secundárias, tais como silicatos sulfossais, arsenatos, etc..

No contexto do sistema solo, a especiação dos elementos vestigiais refere-se, não só aos processos, mas também à quantificação das diferentes espécies assumidas pelo elemento no solo, bem como às formas e fases às quais estão associados. Assim, a especiação dos elementos vestigiais está relacionada com a sua reactividade biogeoquímica e com as várias condições físico-químicas do solo (Kabata-Pendias, 2004).

A realização de extracções químicas selectivas pode pois ser considerada como essencial para a compreensão da associação dos elementos químicos às várias fracções do solo, os seus tipos de ligação, potencial mobilidade dos mesmos e, conseqüentemente, a sua disponibilidade em relação ao conteúdo total (Armienta *et al.*, 1996). De facto, a identificação das fases às quais os elementos químicos no solo estão associados permite, mais do que a simples avaliação do seu teor total (Tessier *et al.*, 1979; Gommy, 1997), um melhor conhecimento dos processos geoquímicos para a avaliação do seu potencial de mobilização e indução de riscos no ambiente e na saúde pública (Kasalainen & Yli-Halla, 2003; Navas & Lindhorfer, 2003; Kabata-Pendias, 2004).

De entre as metodologias usadas para

determinar a especiação dos elementos vestigiais, a extracção química sequencial é das mais usadas, no entanto, esta tem sido sujeita a críticas várias que se prendem, com a não selectividade dos diferentes reagentes químicos, redistribuição dos elementos entre diversas fases, relação massa da amostra/volume da solução extractante e ainda, a ordem dos reagentes (Bermond, 1999). As extracções químicas parciais em modo paralelo têm sido defendidas por alguns autores (Calvet *et al.*, 1990; Gupta *et al.*, 1990; Gommy, 1997) em alternativa à extracção química sequencial embora, tal como a metodologia sequencial, possam também não traduzir a realidade de sistemas tão complexos como o solo. Este tipo de metodologias, que consistem em aplicar separadamente os reagentes utilizados, para a dissolução das várias fases suporte do elemento em análise, em diferentes sub-amostras da amostra inicial, têm sido também designadas por extracções simultâneas (Gupta *et al.*, 1990) ou extracções simples (e.g. McGrath, 1996; Gupta & Vollmer, 1996).

O arsénio é um elemento tóxico para os animais e para a maioria das plantas embora pareça ser também essencial quando em concentrações vestigiais (Uthus, 1992; Mayer *et al.*, 1993). Ocorre primariamente em mineralizações que contenham minerais de enxofre, tais como o realgar (AsS), ouro-pigmento (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) ou arsenopirite (FeAsS) (Magalhães, 2002). Quando estes minerais sofrem meteorização em condições normais de oxidação na crosta terrestre forma-se, em geral, o ião arsenato. Nos solos, o comportamento químico e a toxicidade do arsénio é controlada pelo potencial redox, uma vez que, na gama de Eh e pH considerada normal para os solos, as espécies mais comuns são os arsenatos e os arsenitos (O'Neill, 1993; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). O arsenato é a forma termodinamicamente mais estável sob condições aeróbias, contu-

do a sua mobilidade nos solos é, em regra, relativamente baixa devido à sua capacidade para ser adsorvido pelos minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, carbonatos, fosfatos e matéria orgânica (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Magalhães, 2002). Porém, destas fases sólidas, os óxidos de ferro não cristalinos parecem ser os mais eficazes na retenção do As(V) quer por co-precipitação quer por adsorção (Carbonell-Barrachina *et al.*, 2004). O arsenito é a espécie predominante em condições anaeróbias e é mais solúvel, fracamente adsorvido pelas fases sólidas e por isso mais móvel e fitotóxico do que o arsenato.

Em condições de meteorização de mineralizações contendo sulfuretos ricos em As (arsenopirite), como acontece nas áreas mineiras da Faixa Piritosa Ibérica, na qual se inclui a mina de São Domingos, os materiais resultantes e que constituem o *gossan*, são muito ricos não apenas em As, mas também em Fe, Pb, Cu e Zn. Neste meio de oxidação podem ter sido criadas condições para a formação de arsenatos através de mecanismos ainda mal compreendidos e que se supõe serem bastante complexos e estarem relacionados com o pH das águas de circulação, por sua vez relacionado com o pH do meio por onde perculam. Destas fases sólidas cristalinas, contendo arsénio(V), referem-se as de composição química simples como adamite ( $Zn_2(AsO_4)OH$ ), bayldonite ( $Cu_3Pb(AsO_4)_2(OH)_2$ ), beudantite ( $Fe_3Pb(AsO_4)(SO_4)(OH)_6$ ), carminite ( $Fe_2Pb(AsO_4)_2(OH)_2$ ), duftite ( $CuPb(AsO_4)(OH)$ ), escorodite ( $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ ), kankite ( $FeAsO_4 \cdot 3.5H_2O$ ), mimetite ( $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ ), olivenite ( $Cu_2(AsO_4)OH$ ) e segnitite ( $Fe_3Pb(AsO_4)(HAsO_4)(OH)_6$ ). Minerais contendo apenas arsénio e chumbo são relativamente raros pois os arsenatos de chumbo têm tendência a incorporar outros catiões e aniões na sua estrutura originando uma

grande variedade tanto de soluções sólidas como de minerais (Williams, 1990). A mimetite é provavelmente o mineral secundário contendo arsenato de chumbo mais comum na natureza (Inegbenebor *et al.*, 1989). Os arsenatos de ferro(III) e de chumbo são pouco solúveis o que determinará a baixa disponibilidade do elemento no meio (Magalhães, 2002).

Neste trabalho foi avaliada a distribuição do As nas várias fases suporte de solos da área mineira de São Domingos e de duas áreas de referência não contaminadas do Pomarão e da Serra do Caldeirão com o objectivo de estimar o seu potencial de mobilização e indução de riscos no ambiente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Áreas de Amostragem e Materiais

Para este estudo foram seleccionados solos de três áreas: uma área contaminada, na Mina de São Domingos (SD) e duas áreas não contaminadas, uma situada a cerca de 2 km do porto do Pomarão (P) e outra na Serra do Caldeirão (C). Em cada uma das áreas delimitaram-se três parcelas de 10x15 metros. A amostragem dos solos foi realizada em cada uma das parcelas sendo colhidas amostras compósitas de solo (nove covas por parcela) até uma profundidade, sempre que possível, de 20 cm.

A área mineira de São Domingos possui aproximadamente 16 km<sup>2</sup> e está localizada a Sudeste de Portugal Continental fazendo parte da Faixa Piritosa Ibérica (FPI). A exploração mineira em São Domingos iniciou-se na época pré-romana tendo cessado em 1960. Segundo a classificação da perigosidade ambiental em áreas mineiras da Faixa Piritosa Ibérica, a mina de São Domingos é classificada com grau elevado

devido à grande quantidade de escombrireas, com elevados teores de elementos químicos potencialmente tóxicos e ainda, pela presença de vastas áreas com depósitos de natureza variada: mais de 5 Mton de resíduos de rochas encaixantes da mineralização; 5 Mton de minério; e aproximadamente 2 Mton de escórias (Oliveira *et al.*, 2002; Matos & Martins, 2006). Além disso, atravessando toda a área mineira, a linha de drenagem ácida, com início próximo da corta até ao rio Chança, continua a ser o veículo de dispersão dos elementos contaminantes de solos, sedimentos e águas (Quental *et al.*, 2002).

A área onde foram delimitadas as parcelas situa-se na zona envolvente da corta da mina, mais precisamente a NNE desta e faz parte de uma grande escombreira constituída fundamentalmente por materiais de *gossan* aos quais se associam também materiais das rochas encaixantes. Os solos colhidos são incipientes e desenvolveram-se sobre os materiais da escombreira.

O Pomarão está localizado na margem direita do rio Guadiana, a 18 km da mina de São Domingos, tendo sido o porto a partir do qual o minério proveniente daquela mina era exportado para Inglaterra. O local de amostragem situa-se a aproximadamente 2 km do porto do Pomarão, próximo da antiga linha-férrea por onde era transportado o minério. Os solos nesta área desenvolveram-se a partir de Xistos incluídos na Formação de Mértola, do Grupo do Flysh do Baixo Alentejo (Oliveira *et al.*, 1990) e são classificados como Litossolos. O clima é tipicamente mediterrâneo, caracterizando-se por verões longos, quentes e secos e por Invernos moderadamente frios e húmidos. A precipitação média anual (período de 1951-1980; INMG, 1990) é de 456 mm e ocorre maioritariamente no Inverno porém de uma forma irregular.

A Serra do Caldeirão localiza-se no Sul

de Portugal Continental, no sotavento Algarvio. Os solos desta área desenvolveram-se sobre o complexo de xistos argilosos e grauvaques incluídos na Formação de Mira, do Grupo do Flysh do Baixo Alentejo (Oliveira *et al.*, 1992). A área de amostragem situa-se no Barranco do Velho, aldeia incluída na Serra do Caldeirão e os solos são classificados como Litossolos. Embora o clima desta área também seja mediterrâneo, as temperaturas são mais amenas, no verão, do que as de São Domingos, pois está situada a maior altitude (475 m no Barranco do Velho e 80 m em São Domingos), e a precipitação média anual (1951-1980; INMG, 1990) é de 991 mm.

## Métodos

A metodologia usada para a caracterização dos solos (fracção <2 mm) foi a seguinte (Póvoas & Barral, 1992): análise granulométrica por crivagem e sedimentação de acordo com a Lei de Stokes; pH em água na proporção 1:2,5 (p/v); carbono orgânico por combustão por via húmida; capacidade de troca catiónica (CTC) pelo método do acetato de amónio a pH 7. Os óxidos de ferro não cristalinos foram determinados pelo método preconizado por Schwertmann (1964) e os óxidos de Fe totais (cristalinos e não cristalinos) pelo método de De Endredy (1963). Para os óxidos de manganês usou-se o método proposto por Chao (1972). A análise química total dos solos (fracção <2 mm) foi realizada por análise instrumental por activação de neutrões (INAA) após digestão ácida (HF, HClO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl).

Para a determinação do As associado às várias fases suporte nos solos foi efectuada uma extracção química selectiva em modo paralelo, tendo sido avaliadas as seguintes fases: fracção disponível extraída com DTPA (Lindsay & Norvell, 1978); fracção associada à matéria orgânica usando uma

solução extractante de pirofosfato de sódio (Gommy, 1997); fracção associada aos óxidos de ferro não cristalinos após solubilização destes com reagente de Tamm actuando na obscuridade (Schwertmann, 1964); a fracção associada aos óxidos de ferro cristalinos foi obtida por diferença entre a fracção óxidos de ferro totais e óxidos de ferro não cristalinos. Os óxidos de ferro totais (cristalinos e não cristalinos) foram solubilizados pelo reagente de Tamm sob acção de radiação UV (De Endredy, 1963); fracção associada aos óxidos de manganês extraída com uma solução de cloridrato de hidroxilamina (Chao, 1972). A fracção residual foi obtida por diferença entre o teor total de As e o somatório das fases suporte atrás descritas. O arsénio foi quantificado nas várias soluções extractantes por espectrofotometria de absorção atómica com geração de hidretos.

A caracterização mineralógica das fracções <2 mm e <2 µm foi feita, respectivamente, em amostras não orientadas e orientadas por difracção de raios X.

A análise estatística dos resultados foi realizada no programa SPSS 13.0 para o Windows. Para todas as variáveis foram realizados três replicados sendo posteriormente, avaliada a normalidade dos dados e homogeneidade das variâncias. Efectuou-se ainda uma análise de variância (ANOVA), pelo teste de Turkey, para aferir as diferenças entre as áreas de amostragem nas várias variáveis analisadas. O nível de significância usado neste estudo foi de  $P < 0,05$ .

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características físico-químicas dos solos das diferentes áreas de amostragem apresentam-se no Quadro 1.

Os valores de pH dos solos de São Domingos são mais baixos e significativamente diferente dos das restantes áreas.

Estes valores reflectem a natureza dos materiais sobre os quais os solos de São Domingos evoluíram e que resultaram da oxidação dos sulfuretos presentes na mineralização. O carbono orgânico apresenta valores superiores na Serra do Caldeirão (38,3-43,1 g kg<sup>-1</sup>) o que pode estar relacionado com a maior cobertura de plantas existente nesses solos em relação aos das outras áreas e às condições mais húmidas. Embora os solos das parcelas de São Domingos pareçam possuir teores mais elevados de C orgânico do que os solos do Pomarão (Quadro 1), a diferença não foi estatisticamente significativa.

A capacidade de troca catiónica dos solos segue a ordem Serra do Caldeirão > São Domingos > Pomarão, o que está de acordo com os valores do C orgânico e muito provavelmente com o teor relativo dos minerais argilosos constituintes. A mineralogia da fracção argilosa (<2 µm) é qualitativamente semelhante na Serra do Caldeirão e no Pomarão onde se identificaram vermiculite, illite, caulinite, quartzo, hematite e goethite. Estes minerais, com excepção da vermiculite, foram também identificados em São Domingos. A fracção cristalina dos óxidos de ferro domina em todas as amostras e os óxidos de manganês são mais abundantes nos solos do Pomarão.

As concentrações totais do As, Cu, Fe, Mn, Pb, e Zn nos solos estudados constam do Quadro 2 e, com excepção do Mn, todos os elementos apresentam teores muito mais elevados na área mineira de São Domingos pois faziam parte da mineralização. É de referir no entanto, que os valores de Cu e Zn são, nestes solos derivados do *gossan*, relativamente baixos pois que estes elementos foram extraídos a partir desses materiais. Os valores mais altos do Mn nos solos do Pomarão e Serra do Caldeirão reflectem a sua evolução a partir de materiais litológicos de origem marinha e por isso ricos naquele elemento.

QUADRO 1 – Caracterização física e química dos solos da mina de São Domingos (SD) e dos solos referência da Serra do Caldeirão (C) e do Pomarão (P)

Solos-Parcelas	São Domingos			Serra do Caldeirão			Pomarão		
	SD01	SD02	SD03	C01	C02	C03	P01	P02	P03
pH (H <sub>2</sub> O)	4,55 <sup>b</sup>	4,33 <sup>b</sup>	4,71 <sup>b</sup>	5,73 <sup>a</sup>	5,42 <sup>a</sup>	5,48 <sup>a</sup>	5,93 <sup>a</sup>	6,02 <sup>a</sup>	6,03 <sup>a</sup>
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> )	210,6 <sup>a</sup>	256,1 <sup>a</sup>	239,9 <sup>a</sup>	138,8 <sup>b</sup>	152,5 <sup>b</sup>	197,9 <sup>b</sup>	290,8 <sup>a</sup>	284,2 <sup>a</sup>	267,5 <sup>a</sup>
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> )	230,2 <sup>b</sup>	221,8 <sup>b</sup>	242,7 <sup>b</sup>	445,7 <sup>a</sup>	406,3 <sup>a</sup>	316,8 <sup>ab</sup>	334,1 <sup>ab</sup>	315,1 <sup>ab</sup>	335,2 <sup>ab</sup>
Limo (g kg <sup>-1</sup> )	248,4 <sup>b</sup>	227,9 <sup>b</sup>	224,6 <sup>b</sup>	260,3 <sup>a</sup>	259,3 <sup>a</sup>	278,9 <sup>a</sup>	218,7 <sup>b</sup>	235,2 <sup>b</sup>	235,2 <sup>b</sup>
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	310,7 <sup>a</sup>	294,2 <sup>a</sup>	292,7 <sup>a</sup>	155,2 <sup>b</sup>	181,9 <sup>b</sup>	206,4 <sup>b</sup>	156,4 <sup>b</sup>	165,4 <sup>b</sup>	162 <sup>b</sup>
C orgânico (g kg <sup>-1</sup> )	21,2 <sup>b</sup>	12,0 <sup>b</sup>	17,4 <sup>b</sup>	38,3 <sup>a</sup>	43,1 <sup>a</sup>	40,2 <sup>a</sup>	10,8 <sup>b</sup>	14,9 <sup>b</sup>	9,3 <sup>b</sup>
CTC (cmol.kg <sup>-1</sup> )	10,74 <sup>b</sup>	8,7 <sup>b</sup>	8,49 <sup>b</sup>	14,47 <sup>a</sup>	16,23 <sup>a</sup>	14,82 <sup>a</sup>	7,66 <sup>b</sup>	8,22 <sup>b</sup>	7,47 <sup>b</sup>
Óxidos de Fe cristalinos (mg kg <sup>-1</sup> )	75347 <sup>a</sup>	74049 <sup>a</sup>	83572 <sup>a</sup>	15556 <sup>b</sup>	17332 <sup>b</sup>	17646 <sup>b</sup>	14302 <sup>b</sup>	12916 <sup>b</sup>	12895 <sup>b</sup>
Óxidos de Fe não cristalinos (mg kg <sup>-1</sup> )	432,0 <sup>b</sup>	273,0 <sup>b</sup>	136,0 <sup>b</sup>	700,0 <sup>a</sup>	651,2 <sup>a</sup>	384,2 <sup>b</sup>	227,0 <sup>b</sup>	266,4 <sup>b</sup>	728,8 <sup>a</sup>
Óxidos de Mn (mg kg <sup>-1</sup> )	3,9 <sup>b</sup>	3,0 <sup>b</sup>	5,3 <sup>b</sup>	125,8 <sup>b</sup>	55,9 <sup>b</sup>	16,0 <sup>b</sup>	583,0 <sup>a</sup>	656,8 <sup>a</sup>	529,7 <sup>a</sup>

Dados da mesma linha que possuam letras iguais são significativamente semelhantes para  $P < 0,05$ .

Relativamente ao teor total de As e Pb, os solos das parcelas de São Domingos apresentaram, de uma maneira geral, maior variabilidade entre as diferentes parcelas e diferenças significativas quando comparados com o teor dos mesmos elementos nos solos das outras duas áreas, os quais são semelhantes entre si.

Tendo em consideração a legislação de alguns países europeus (Ferreira, 2004), pois que a portuguesa é omissa relativamente ao arsénio, as concentrações de As total nos solos da área mineira excedem em muito o valor máximo admissível para qualquer tipo de uso do solo (Alemanha: Parques/lazer 125 mg kg<sup>-1</sup>, Comercial/industrial 140 mg kg<sup>-1</sup>; França: Uso sensível 37 mg kg<sup>-1</sup>, Uso não sensível 120 mg kg<sup>-1</sup>; Reino

Unido: Residencial com ou sem ingestão de culturas 20 mg kg<sup>-1</sup>, Industrial/comercial 500 mg kg<sup>-1</sup>; Comunidade Autónoma do País Basco: Residencial com ou sem horta 30 mg kg<sup>-1</sup>; Parque 30 mg kg<sup>-1</sup>; Comercial/industrial 200 mg kg<sup>-1</sup>), o que parece apontar para a necessidade urgente de intervenção na área de São Domingos. Os solos da Serra do Caldeirão e do Pomarão apresentam teores de arsénio dentro dos valores médios encontrados na literatura para xistos e grauvaques (Kabata-Pendias & Pendias, 2001).

No Quadro 3 apresentam-se as concentrações de As obtidas por extracção química selectiva para as várias fases suporte nos solos de São Domingos, Serra do Caldeirão e Pomarão.

**QUADRO 2 – Concentração total dos elementos (mg kg<sup>-1</sup>, excepto Fe em g kg<sup>-1</sup>) nos solos da mina de São Domingos (SD) e solos referência da Serra do Caldeirão (C) e Pomarão (P)**

Solos-Parcelas	As	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
SD01	2960 <sup>a</sup>	237 <sup>a</sup>	129 <sup>a</sup>	48 <sup>b</sup>	7540 <sup>a</sup>	37 <sup>a</sup>
SD02	3030 <sup>a</sup>	231 <sup>a</sup>	129 <sup>a</sup>	62 <sup>b</sup>	9210 <sup>a</sup>	36 <sup>a</sup>
SD03	1940 <sup>a</sup>	210 <sup>a</sup>	112 <sup>a</sup>	48 <sup>b</sup>	5280 <sup>a</sup>	57 <sup>a</sup>
C01	18,4 <sup>b</sup>	87 <sup>b</sup>	32,8 <sup>b</sup>	441 <sup>b</sup>	67 <sup>b</sup>	93 <sup>a</sup>
C02	19,8 <sup>b</sup>	54 <sup>b</sup>	36,8 <sup>b</sup>	235 <sup>b</sup>	37 <sup>b</sup>	72 <sup>a</sup>
C03	18 <sup>b</sup>	43 <sup>b</sup>	31,4 <sup>b</sup>	92 <sup>b</sup>	39 <sup>b</sup>	43 <sup>a</sup>
P01	16 <sup>b</sup>	99 <sup>b</sup>	26,6 <sup>b</sup>	1180 <sup>a</sup>	43 <sup>b</sup>	63 <sup>a</sup>
P02	16,3 <sup>b</sup>	104 <sup>b</sup>	25,1 <sup>b</sup>	1300 <sup>a</sup>	36 <sup>b</sup>	68 <sup>a</sup>
P03	15,5 <sup>b</sup>	171 <sup>b</sup>	25,8 <sup>b</sup>	923 <sup>a</sup>	55 <sup>b</sup>	93 <sup>a</sup>

Dados da mesma coluna que possuam letras iguais são significativamente semelhantes para  $P < 0,05$ .

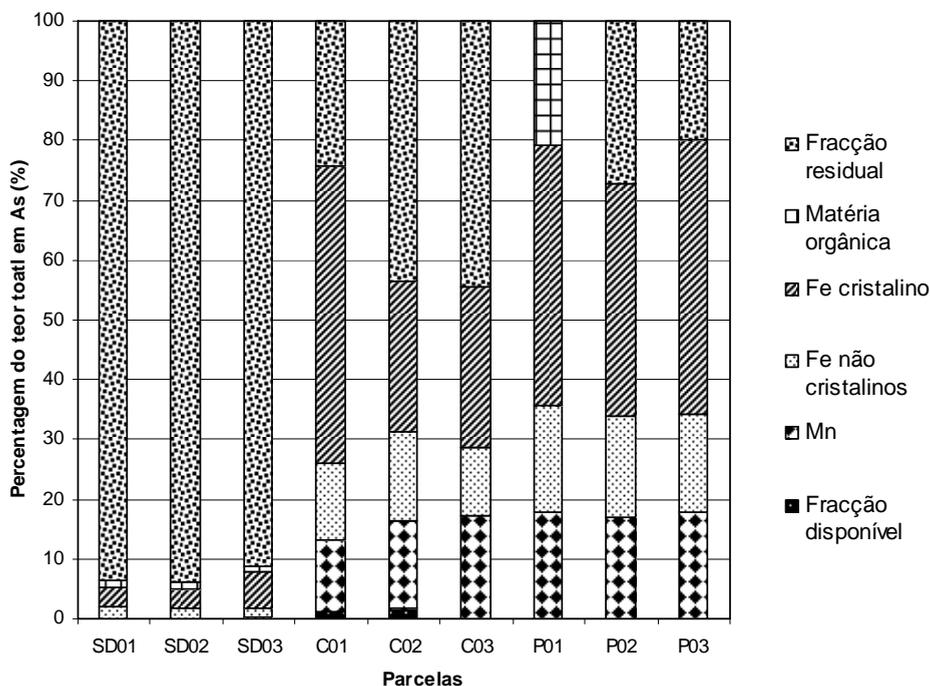
Apesar dos solos de São Domingos apresentarem maior teor total em As a fracção disponível é bastante baixa ( $< 0,02\%$  do teor total; Figura 1), sendo relativamente menor que nas restantes áreas de amostragem onde a média é de  $0,6\%$ . A fracção residual foi aquela que apresentou maior percentagem do teor total de As nos solos da área mineira com valores entre 91 e

94% (Figura 1), seguida da fracção associada aos óxidos de ferro cristalinos ( $3,0-6,1\%$ ). As percentagens relativas às fracções ligadas à matéria orgânica e óxidos de ferro não cristalinos apresentam valores semelhantes, relativos ao total, e que são em média de  $1\%$ . Para esta área mineira os óxidos de Mn apresentaram baixa afinidade com o As ( $< 0,1\%$ ).

**QUADRO 3 – Concentração do As (mg kg<sup>-1</sup>) total e associado às diferentes fases suporte nos solos da mina de São Domingos (SD) e dos solos referência da Serra do Caldeirão (C) e do Pomarão (P)**

Solos Parcelas	Teor total	Fracção Disponível	Óxidos de Mn	Óxidos de Fe		Matéria orgânica	Residual
				Cristalinos	Não cristalinos		
SD01	2960 <sup>a</sup>	0,28 <sup>a</sup>	3,08 <sup>a</sup>	95,09 <sup>a</sup>	53,94 <sup>a</sup>	39,15 <sup>a</sup>	2768,47 <sup>a</sup>
SD02	3030 <sup>a</sup>	0,02 <sup>a</sup>	2,67 <sup>a</sup>	92,29 <sup>a</sup>	51,20 <sup>a</sup>	36,49 <sup>a</sup>	2847,32 <sup>a</sup>
SD03	1940 <sup>a</sup>	0,41 <sup>a</sup>	2,77 <sup>a</sup>	118,21 <sup>a</sup>	29,25 <sup>a</sup>	20,71 <sup>a</sup>	1768,66 <sup>a</sup>
C01	18,4 <sup>b</sup>	0,22 <sup>a</sup>	2,22 <sup>a</sup>	9,14 <sup>b</sup>	2,38 <sup>b</sup>	Nd <sup>b</sup>	4,44 <sup>b</sup>
C02	19,8 <sup>b</sup>	0,35 <sup>a</sup>	2,92 <sup>a</sup>	5,00 <sup>b</sup>	2,92 <sup>b</sup>	Nd <sup>b</sup>	8,61 <sup>b</sup>
C03	18,0 <sup>b</sup>	0,02 <sup>a</sup>	3,08 <sup>a</sup>	4,85 <sup>b</sup>	2,06 <sup>b</sup>	Nd <sup>b</sup>	7,99 <sup>b</sup>
P01	16,0 <sup>b</sup>	0,02 <sup>a</sup>	2,84 <sup>a</sup>	6,95 <sup>b</sup>	2,84 <sup>b</sup>	7,38 <sup>b</sup>	---
P02	16,3 <sup>b</sup>	Nd <sup>a</sup>	2,77 <sup>a</sup>	6,33 <sup>b</sup>	2,77 <sup>b</sup>	Nd <sup>b</sup>	4,42 <sup>b</sup>
P03	15,5 <sup>b</sup>	Nd <sup>a</sup>	2,77 <sup>a</sup>	7,11 <sup>b</sup>	2,53 <sup>b</sup>	Nd <sup>b</sup>	3,09 <sup>b</sup>

Dados da mesma coluna que possuam letras iguais são significativamente semelhantes para  $P < 0,05$ . Nd – não detectável



**Figura 1** – Percentagens do total em arsênio associadas às diferentes frações dos solos da mina de São Domingos (SD) e dos solos referência do Pomarão (P) e Serra do Caldeirão (C).

Os solos da Serra do Caldeirão destacaram-se das outras áreas pela maior percentagem de As na fracção disponível (0,1 e 1,8% do teor total; Figura 1). Também o As ligado à fracção óxidos de ferro cristalinos e fracção residual apresentou as maiores percentagens (respectivamente, 25,2-49,7% e 24,2-44,4%) contudo, também é de realçar a contribuição da fracção óxidos de manganês que variou entre 12 e 17% do As total (Figura 1 e Quadro 3). Os óxidos de manganês são capazes de promover a oxidação do As resultando na diminuição da sua mobilidade (Oscarson *et al.*, 1981) o que será uma mais valia nestes solos na eventualidade de ocorrer As em formas reduzidas.

Os dados obtidos por El Khatib *et al.* (1984) mostraram que os óxidos de ferro

são bastante eficazes na imobilização deste metalóide (As), em particular os não cristalinos (Carbonell-Barrachina *et al.*, 2004). De facto, nos solos da Serra do Caldeirão a percentagem de As associado aos óxidos de ferro (cristalinos e não-cristalinos) perfaz 38,4 a 62,6% do As total e, no Pomarão estes valores variam entre 55,8 e 62,2% (Figura 1). É de referir que os solos da Serra do Caldeirão foram os que apresentaram maior teor em óxidos de ferro não cristalinos (Quadro 1), porém os solos do Pomarão apresentaram em média 43% do As total associado a esta fracção do solo e os da Serra do Caldeirão apenas atingiram valores médios de 34%. O arsénio associado à fracção orgânica nos solos da Serra do Caldeirão e do Pomarão foi apenas mensurável no

solo de uma das parcelas da área do Pomarão (46% do total de As; Figura 1).

Os solos da área mineira de São Domingos distinguem-se claramente das duas áreas de referência, Pomarão e Serra do Caldeirão, não apenas em relação aos teores totais de As, mas também, praticamente, em todas as frações avaliadas (Quadros 2 e 3). Destas frações, apenas o As ligado aos óxidos de ferro não cristalinos e cristalinos atinge médias superiores 1%, respectivamente, 1,7 e 4,1%. Porém, é a fração residual que se destaca pois que, 91 a 94% do As total está associado a esta fração (Figura 1). Como se trata de solos evoluídos a partir de materiais resultantes da oxidação da mineralização contendo pirites e arsenopirites realizaram-se análises mineralógicas da fração <2 mm destes solos e dos solos referência a fim de determinar a presença de fases sólidas secundárias. Os respectivos diagramas de Raios X constam das Figuras 2, 3 e 4.

Os difractogramas de raios X dos solos da Serra do Caldeirão e do Pomarão são muito semelhantes, pelo que se apresenta apenas um diagrama ilustrativo (Figura 2), tendo-se identificado silicatos (caulinite, moscovite e quartzo) além de uma variedade de óxidos e/ou óxidos-hidróxidos de ferro e de alguns óxidos de manganês. Nos solos da mina de São Domingos, além do quartzo, da caulinite e de óxidos e/ou óxidos-hidróxidos de ferro e de alguns óxidos de manganês, foi possível detectar a presença de alguns arsenatos. Os difractogramas das amostras dos solos de São Domingos (Figuras 3 e 4) mostram a presença de:

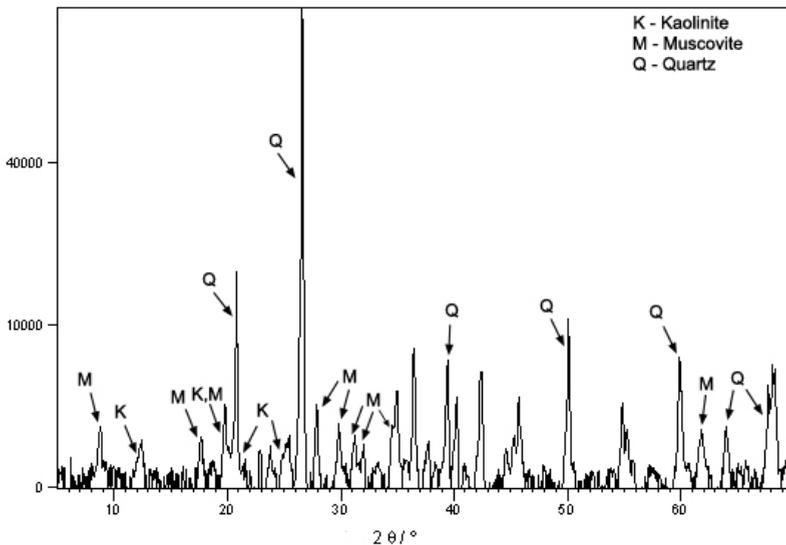
carminite ( $\text{Fe}_2\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$ ),

mimetite ( $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$ ),

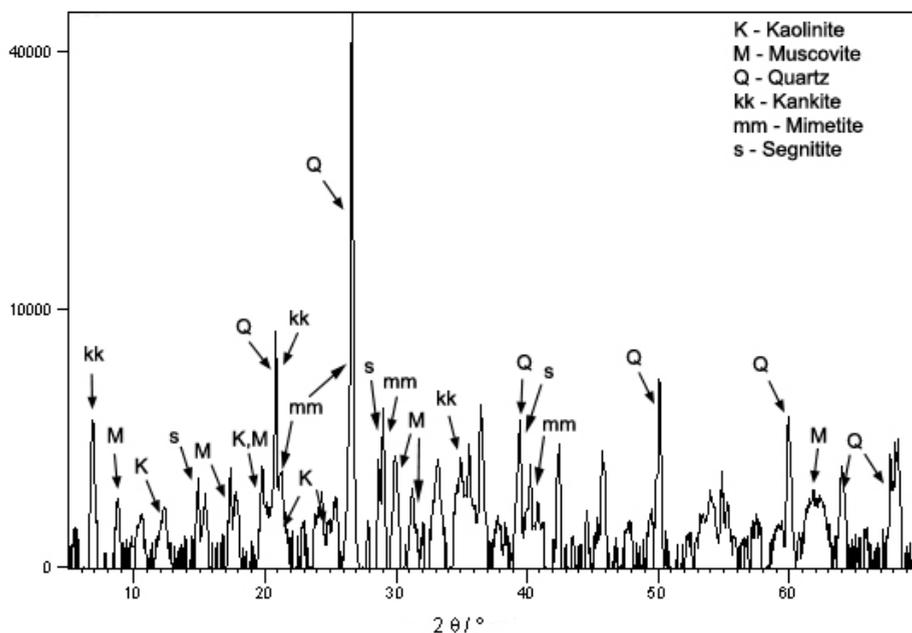
segnitite ( $\text{Fe}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)(\text{OH})_6$ ) e

kankite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ). As amostras

SD02 e SD03 ilustradas através do diagrama da Figura 4 mostram a presença dos três primeiros arsenatos não sendo aparente a presença de kankite.



**Figura 2** – Diagrama de difração de raios X dos solos da parcela P01 da área do Pomarão

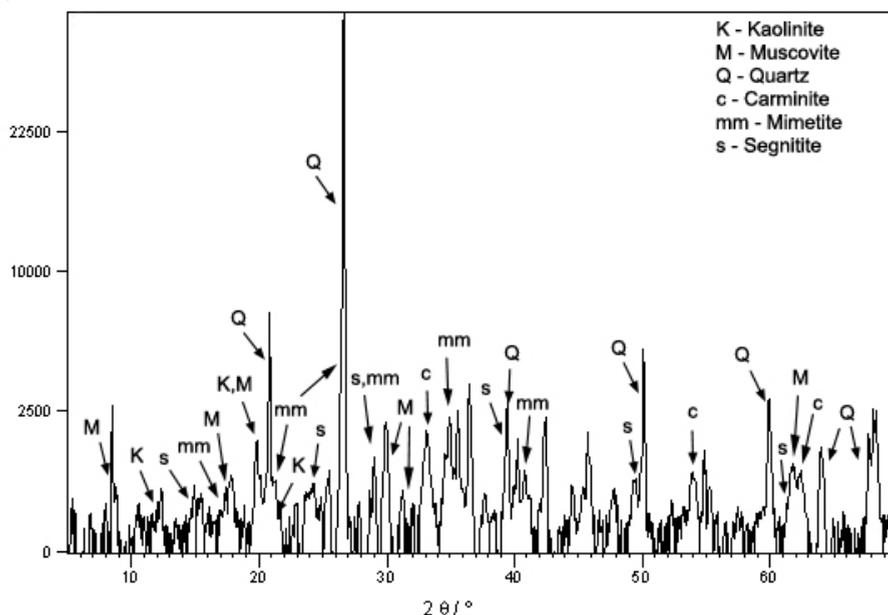


**Figura 3** – Diagrama de difração de raios X dos solos da parcela SD01 da área mineira de São Domingos

Os arsenatos de ferro(III) com a composição química e a estrutura da escorodite ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) são muito comuns em depósitos metálicos contendo arsênio (Dove & Rimstidt, 1985) mas em São Domingos é a kankite que está presente nos solos. A kankite e a carminite são referidas como minerais resultantes da alteração de arsenopirites e como minerais secundários que se poderão formar nos solos (Frost & Klopogge, 2003). A existência de kankite na amostra SD01 (Figura 3) pode ser explicada pelo facto de ser aquela que apresenta a menor relação Pb:As (Quadro 2), pelo que fica com mais arsênio livre para se ligar a outros metais, tais como o ferro(III) que é um dos elementos mais abundante no ambiente da mina. A disponibilidade do arsênio nos solos desta parcela parece ser

controlada pelos arsenatos que contêm ferro(III): kankite, carminite e segnitite.

A amostra SD02 é a que tem menor quantidade de arsênio disponível (Quadro 3), sendo aquela onde os teores em chumbo e arsênio totais são altos (Quadro 2). A relação molar Pb:As nesta amostra é de 1,1 enquanto que na amostra SD03 é de 0,98 e na amostra SD01 é de 0,92. Sendo a relação Pb:As de 5:3 na mimetite é óbvio que a disponibilidade do arsênio nestas amostras de solo é controlada por várias fases sólidas que devem ser pouco solúveis e que foram identificadas através da análise mineralógica (Figuras 3 e 4). A percentagem de todos os arsenatos minerais identificados nos solos é superior a 5% e aparenta ser razoavelmente elevada para alguns minerais. Apesar de não se



**Figura 4** – Diagrama de difração de raios X dos solos da parcela SD03 da área mineira de São Domingos

conhecerem valores para a solubilidade da carminite e da segnitite os valores encontrados nos solos tanto para o chumbo (Abreu *et al.*, 2007) como para o arsênio disponíveis mostram que estas fases sólidas aparentam ser muito pouco solúveis.

## CONCLUSÕES

Os solos da mina de São Domingos apresentam elevados teores totais de As que ultrapassam largamente o valor máximo admissível para qualquer tipo de uso. Nos solos do Pomarão e da Serra do Caldeirão a concentração de As total corresponde aos valores do fundo geoquímico dessas áreas. Apesar das diferenças nos teores totais de As entre os solos de São Domingos, Pomarão e Serra do Caldeirão a maior fração de

As disponível (extraída com DTPA) foi observada na área da Serra do Caldeirão. A distribuição do As pelas várias fases suporte do solo variou com as características intrínsecas da própria matriz. Assim, observou-se que nos solos contaminados o As está maioritariamente na fração residual enquanto que no Pomarão e Serra do Caldeirão se encontra associado aos óxidos de ferro.

A presença de quantidades elevadas de chumbo e outros metais nos solos de São Domingos que levaram à formação de fases sólidas pouco solúveis como carminite, mimetite e segnitite poderão explicar a pequena percentagem de arsênio na fração disponível. A ausência destas fases sólidas e de outros arsenatos sólidos pouco solúveis nos solos do Pomarão e da Serra do Caldeirão implicam uma maior quantidade de arsênio retido nos óxidos de ferro cristalinos

e não cristalinos formados durante os processos de meteorização das rochas de substrato.

Apesar dos elevados teores de arsénio total nos solos de São Domingos este elemento não representa, para as condições físico-químicas actuais do meio, perigo imediato em termos de disponibilidade para ser absorvido pelas plantas ou lixiviado para as águas subterrâneas. No entanto, através de material particulado mobilizado pelo vento ou pelas águas de escoamento superficial, aqueles solos podem constituir um meio de dispersão do arsénio.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração do Departamento de Gestão Ambiental, Instituto Superior Dom Afonso III – INUAF, La Sabina, Lda e a Associação de Produtores Florestais da Serra do Caldeirão. Agradecem ainda à Doutora Paula Brandão investigadora do CICECO a realização e análise dos difractogramas de raios X das amostras não orientadas e à Carla Anjos o tratamento dos gráficos apresentados, bem como à Doutora Madalena Fonseca (IICT) os difractogramas das amostras da fracção argilosa.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, M.M., Santos, E., Anjos, C., Magalhães, M.C.F. & Nabais, C. 2007. Capacidade de absorção do chumbo por plantas do género *Cistus* espontâneas em ambientes mineiros. *Revista de Ciências Agrárias*, (este número).
- Alloway, B. J. 1993. Soil processes and the behaviour of metals. In B. J. Alloway (ed) *Heavy Metals in Soils*, pp 7-28. 2<sup>nd</sup> edition, Blackie Academic & Professional, London.
- Armienta, M.A., Rodríguez, R., Ceniceros, N., Juarez, F. & Cruz, O. 1996. Distribution, origin and fate of chromium in soils in Guanajuato, Mexico. *Environmental Pollution*, **91**: 391-397.
- Bermond, A. 1999. Caractérisation chimique de la spéciation des métaux traces dans les sols, In ECRIN (ed) *Spéciation des Métaux dans le Sol*, pp 73-96, Club CRIN Environnement et Ministère de l'Environnement.
- Calvet, R., Bourgeois, S. & Msaky, J.J. 1990. Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, **39** (1): 31-45.
- Carbonell-Barrachina, A.A., Rocamora, A., Garcia-Gomis, C., Martínez-Sánchez, F. & Burlo, F. 2004. Arsenic and zinc biogeochemistry in pyrite mine waste from the Aznalcóllar environmental disaster. *Geoderma*, **122**: 195-203.
- Chao, T.T. 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society American Journal*, **36**: 764-768.
- De Endredy, A.S. 1963. Estimation of free ion oxides in soils and clays by a photolytic method. *Clay Minerals Bulletin*, **29** (5): 209-217.
- Dove, P.M. & Rimstidt, J.D. 1985. The solubility and stability of scorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *American Mineralogist*, **70**: 838-844.
- El Katib, E.A., Benner, O.L. & Wright, R.J. 1984. Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Science Society of American Journal*, **48**: 1025-1030.
- Ferreira, M.M.S.I. 2004. *Atlas Geoquímico dos Solos de Portugal Continental*. Universidade de Aveiro.
- Frost, R.L. & Klopogge, J.T. 2003. Ra-

- man spectroscopy of some complex arsenate minerals – implications for soil remediation. *Spectrochimica Acta Part A*, **59**: 2797-2804.
- Gommy, C. 1997. *Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu: application a des sols pollués du Nord de la France*. Thèse de Doctorat Université Technologie de Compiègne, France.
- Gupta, S.K. & Vollmer, K.R. 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The Science of Total Environment*, **178**: 11-20.
- Gupta, S., Mehrotra, I. & Singh, O.V. 1990. Simultaneous extraction scheme: a method to characterise metals forms in swage sludge. *Environmental Technology*, **11**: 229-238.
- Inegbenerbor, A.I., Thomas, J.H. & Williams, P.A. 1989. The chemical stability of mimetite and distribution coefficients for pyromorphite-mimetite solid-solutions. *Mineralogical Magazine*, **53**: 363-371.
- INMG 1990. O clima de Portugal. Normas climatológicas da região de "Alentejo e Algarve" correspondentes a 1951-1980. *Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica*, Fascículo **XLIX**, Vol 4 – 4ª Região.
- Kaasalainen, M. & Yli-Halla, M. 2003. Use sequential extraction to assess metal partitioning in soils. *Environmental Pollution*, **126**: 225-233.
- Kabata-Pendias, A. 2004. Soil-plant Transfer of Trace Elements – an Environmental Issue. *Geoderma*, **122**: 143-149.
- Kabata-Pendias A. & Pendias, H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed. CRC Press, Boca Raton, London.
- Lindsay, W.L. & Norvell, W.A. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science*, **42**: 421-428.
- Magalhães, M.C.F. 2002. Arsenic. An environmental problem limited by solubility. *Pure and Applied Chemistry*, **74**: 1843-1850.
- McGrath, D. 1996. Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Science of Total Environment*, **178**: 37-44.
- Matos, J.X. & Martins, L.P. 2006. Reabilitação ambiental de áreas mineiras do sector português da Faixa Piritosa Ibérica: estado da arte e perspectivas futuras. *Boletim Geológico Y Minero*, **117 (2)**: 289-304.
- Mayer, D.R., Kosmus, W., Poggliutsch, H., Mayer, D. & Beyer W. 1993. Essential trace elements in humans. Serum arsenic concentrations in hemodialysis patients in comparison to healthy controls. *Biological Trace Element Research*, **37 (1)**: 27-38.
- Navas, A. & Lindhorfer, H. 2003. Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of central Ebro Valley (Spain). *Environment International*, **29**: 61-68.
- Oliveira, J.T., Brandão Silva, J., Romão, J.A., Carvalho, D., Van den Boogaard, M. & Ribeiro, A. 1990. *Carta Geológica de Portugal na escala de 1:50 000, Folha 46-D-Mértola*. Serviços Geológicos de Portugal.
- Oliveira, J.T., Pereira, E., Ramalho, M., Antunes, M.T. & Monteiro, J.H. (coord.) 1992. *5ª Edição da Carta Geológica de Portugal na escala de 1:500 000*. Serviços Geológicos de Portugal.
- Oliveira, J.M.S., Farinha, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Canto Machado,

- M.J., Daniela, 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.
- O'Neill, P. 1993. Arsenic. In B. J. Alloway (ed) *Heavy Metals in Soils*, pp 83-99. 2<sup>nd</sup> edition, Blackie Academic & Professional, London.
- Oscarson, D.W., Huang, P.M., Defosse, C. & Herbillon, A. 1981. Oxidative power of Mn (IV) and Fe (III) oxides with respect to As (III) in terrestrial and aquatic environments. *Nature*, **191**: 50-51.
- Póvoas, I. & Barral, M.F. 1992. Métodos de Análise de Solos. *Comunicações do Instituto de Investigação Científica Tropical, Série de Ciências Agrárias*, N.º 10, Instituto de Investigação Científica Tropical, Lisboa.
- Quental, L., Bourguignon, A., Sousa, A.J., Batista, M.J., Brito, M.G., Tavares, T., Abreu, M.M., Vairinho, M. & Cottard, F., 2002. *MINEO Southern Europe environment test site. Contamination impact mapping and modelling* - Final Report. IST-1999-10337. <http://www.brgm.fr/mineo>
- Schwertmann, U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens. *Z., Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkund*, **105** (3): 194-202.
- Tavares, M.T., Abreu, M.M., Quental, L.M. & Vairinho, M.M. 2003. Influência do chumbo e do zinco na absorção de potássio, fósforo, magnésio, cálcio e sódio pela oliveira. *Anais do Instituto Superior de Agronomia*, **49**: 167-177.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**: 844-851.
- Uthus, E.O. 1992. Evidence for arsenic essentiality. *Environmental Geochemistry and Health*, **14**: 55-58.
- Williams, P. A. 1990. *Oxide zone geochemistry*. Ellis Horwood, Chichester.