

Capacidade de absorção do chumbo por plantas do género *Cistus* espontâneas em ambientes mineiros

Lead uptake capacity of *Cistus* plants growing in mining areas

M.M. Abreu¹, E.S. Santos², C. Anjos³, M.C.F. Magalhães³ & C. Nabais⁴

RESUMO

A actividade mineira pode gerar grandes quantidades de materiais provenientes da mineralização mais ou menos alterada, fragmentada ou britada, das rochas encaixantes e de escórias que constituem escombros, muitas vezes quimicamente instáveis, e que podem fornecer elevados teores de elementos químicos potencialmente contaminantes para os ecossistemas. As plantas que se desenvolvem nestes ambientes degradados podem contribuir para a minimização dos impactos negativos quer de natureza química, quer física e paisagista. Para avaliar o potencial de absorção do Pb das plantas do género *Cistus* que crescem espontaneamente nas áreas mineiras do Braçal (NW Portugal) e de São Domingos (SE Portugal), analisaram-se, respectivamente, por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado e espectrofotometria de absorção atómica, após digestão ácida, a parte aérea (folhas e raminhos) de *Cistus inflatus* e as folhas de *Cistus ladanifer*. Os solos daquelas áreas

foram caracterizados relativamente ao pH (H₂O), carbono orgânico, capacidade de troca catiónica, Fe e Mn livres, N total e K e P assimiláveis. Determinou-se também (fracção <2 mm) o Pb total por espectrofotometria de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente após digestão ácida e a fracção disponível por espectrofotometria de absorção atómica e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado após extracção com nitrato de cálcio 0,5 M. Os solos de ambas as áreas mineiras possuem elevados teores totais de Pb, contudo a fracção disponível do elemento em São Domingos é muito inferior (8,3-67,3 mg kg⁻¹) à do Braçal (276,0-6175 mg kg⁻¹). As plantas de *Cistus inflatus* apresentaram maiores concentrações de Pb (49,5-217 mg kg⁻¹) do que as de *Cistus ladanifer* (40,4-48,6 mg kg⁻¹). Ambas as espécies de *Cistus* apresentaram capacidade para se desenvolverem em locais degradados pela actividade mineira, com baixo conteúdo em nutrientes e com elevados teores de Pb no solo sem apresentarem evidentes sinais exteriores de stress. Deste modo, podem

¹ 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; ² Faculdade de Ciências do Mar e do Ambiente, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, e-mail: ekra@portugalmail.pt; ³ Dep. de Química e CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, e-mail: mclara@dq.ua.pt; ⁴ Dep. de Botânica, Universidade de Coimbra, Calçada Martim de Freitas, Arcos do Jardim, 3000 Coimbra, e-mail: crnabais@bot.uc.pt

ser seleccionadas para a fitoestabilização de áreas mineiras com características semelhantes.

ABSTRACT

Mining activity can give rise to large quantities of chemically unstable waste rocks and tailings which can drain potential environmentally harmful lixiviates rich in chemical elements. Plants growing in such environments can minimize chemical, physical and visual negative impacts. To evaluate lead absorption by native *Cistus* growing in Braçal (NW Portugal) and São Domingos (SE Portugal) mining areas, *Cistus inflatus* (aerial parts) and *Cistus ladanifer* (leaves) were analysed by instrumental neutron activation analysis and atomic absorption spectrometric, respectively, after acid digestions. Soils were characterized by pH(H₂O), organic carbon, cation exchange capacity, free Fe and Mn, total nitrogen, and assimilable K and P. Total lead was determined in soils (fraction < 2 mm) by inductively coupled plasma emission spectrometry after acid digestion, and Pb available fraction was determined by atomic absorption spectrometric and inductively coupled plasma mass spectroscopy after calcium nitrate extraction. High concentrations of total Pb are present in both mining areas soils. However, in São Domingos soils the Pb available fraction is smaller (8.3–67.3 mg kg⁻¹) than in Braçal (276–6175 mg kg⁻¹). *Cistus inflatus* aerial parts contain higher concentrations of lead (49.5–217 mg kg⁻¹) than *Cistus ladanifer* leaves (40.4–48.6 mg kg⁻¹). Both *Cistus*, showing no external stress signals, are well adapted to these contaminated soils with low nutrient and high Pb contents. It is apparent that these plants can be used for phytostabilization in similar mining areas.

INTRODUÇÃO

O início da exploração mineira, com base em vários registos, remonta em Portugal ao período pré-romano (Cerveira, 1966). Este tipo de actividade origina a acumulação em escombrelas de produtos, ditos “estéreis”, resultantes da extracção e inerentes ao minério e seu encaixante, e ainda a circulação de efluentes líquidos ricos em elementos potencialmente poluidores do ambiente (Taylor *et al.*, 1992). A contaminação resultante depende do minério explorado e ainda dos materiais excedentários que resultam do processo de tratamento e transporte do minério.

Assim, a actividade mineira é uma reconhecida fonte de contaminação do meio pois conduz à ocorrência de concentrações elevadas de elementos químicos gravosos nos solos, sedimentos e águas afectando, consequentemente, a vida vegetal e animal na área. Embora toda esta degradação do ambiente afecte as características e qualidade do solo e da água e ainda, a diminuição do coberto vegetal observa-se, no entanto, que diversas espécies vegetais conseguem desenvolver-se nestas áreas. Estas espécies crescem, frequentemente, de forma espontânea, como é o caso de algumas arbustivas e herbáceas ou são introduzidas pelo Homem, como acontece também com espécies arbóreas.

A sobrevivência das plantas existentes nas áreas mineiras deve-se ao desenvolvimento de um conjunto de estratégias de tolerância às elevadas concentrações de elementos químicos, em particular os elementos vestigiais, e a vários factores adversos do meio. Estes prendem-se fundamentalmente com as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos (baixos valores de pH, baixa capacidade de retenção de água, ausência de estrutura, baixo teor em nutrientes, etc.) e a sua susceptibilidade à erosão (Kidd *et al.*,

2004). A mais valia das comunidades de plantas presentes nas zonas mineiras é a de contribuir para minimizar os impactos físicos, químicos e paisagísticos desta actividade, além de incentivarem a biodiversidade nessas áreas e contribuir para a pedogénese.

O conteúdo total de metais e metalóides no solo é, em regra, um indicador deficiente da contaminação dos mesmos e da sua toxicidade para as plantas, já que raras vezes se correlaciona com a sua concentração nos tecidos das plantas (Pichtel & Salt, 1998). Assim, a concentração dos elementos químicos nas plantas depende da disponibilidade destes no solo e da capacidade que as plantas têm para absorver e transferir os mesmos para as suas diferentes partes, através do xilema e floema (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Embora a composição química das plantas seja regulada pela selecção biológica dos elementos, os mecanismos de absorção intervenientes podem, todavia, ser limitados perante o elemento, nomeadamente, para os que não parecem desempenhar uma função específica no interior das plantas. De facto, a absorção destes elementos pelas plantas não está directamente relacionada com a sua concentração total no solo mas depende da fracção disponível dos mesmos (Kabata-Pendias, 2004) e, entre outros factores, do teor de nutrientes, da disponibilidade de água no solo, da área explorada pela rizosfera e da actividade microbiana do solo.

De entre as plantas inventariadas em áreas mineiras abandonadas de Portugal (Pratas, 1996) tem sido dada particular relevância ao *Cistus ladanifer* (Alvarenga *et al.*, 2004; Pratas *et al.*, 2005; Santos, 2007), referindo-se a sua potencial utilização para a fitoestabilização de áreas contaminadas por metais pesados. A esta planta é reconhecida a capacidade de absorção de Sb e W em áreas mineiras (Pratas *et al.*, 2005) e de acumular

na parte aérea Cd, Co, Cr, Mn, Zn e Sn (Freitas *et al.*, 2004a; Freitas *et al.*, 2004b; Lázaro *et al.*, 2006; Murciego *et al.*, 2007; Batista 2003).

Para além do *Cistus ladanifer* têm sido observadas outras plantas do género *Cistus* que crescem espontaneamente em áreas mineiras abandonadas portuguesas, como é o caso do *Cistus inflatus* associado à antiga mina de chumbo do Braçal.

A consciência do perigo que o chumbo pode representar no ambiente e nos seres humanos é cada vez maior, obrigando a um maior controlo e cumprimento da legislação em vigor e aperfeiçoamento da gestão ambiental. A capacidade que o chumbo tem para ser absorvido e acumulado no organismo humano, quer através da inalação e/ou ingestão de material particulado ou via cadeia alimentar pode ser um factor de risco para a saúde pública, pois pode atingir doses consideradas tóxicas. De facto, o Pb afecta os sistemas nervoso central e periférico, cardiovascular, imunológico, pulmonar, urinário e reprodutor, e é possivelmente cancerígeno. Afecta sobretudo as crianças e jovens sendo mesmo apontada, em alguns estudos, a possibilidade do Pb desencadear comportamentos violentos.

No solo, o Pb pelas suas características e para os valores do pH mais comuns é considerado bastante insolúvel e imóvel (Kabata-Pendias & Pendias, 1992) por isso, se adicionado por via antrópica permanece na camada superficial do solo associando-se às várias fases sólidas constituintes do solo. Porém, se o solo for remobilizado o material particulado pode ser inalado e chegar aos pulmões e estômago onde facilmente é solubilizado entrando na corrente sanguínea. É o caso de algumas áreas mineiras abandonadas Portuguesas (caso do Braçal e São Domingos) onde, sem quaisquer medidas de estabilização, têm decorrido e decorrem actividades lúdicas que implicam remobili-

zação de solo e materiais de escombreira altamente contaminados em Pb.

O complexo mineiro do Braçal situa-se no noroeste de Portugal, no concelho de Sever do Vouga, distrito de Aveiro, nas margens do rio Mau (Figura 1). O filão do Braçal está assente em rocha encaixante muito fracturada (Xistos de Arada e Complexo Xisto-Grauváquico) e é constituído por fragmentos dessa rocha aglutinados por um cimento argilo-ferruginoso com pirite. A mineralização é constituída por galena (PbS), pirite (FeS₂) e calcite (CaCO₃), que se encontram dispersas na matriz argilosa, onde existe também quartzo brechificado. Contudo, a galena foi o minério explorado para chumbo por ser o mais abundante (Almeida, 1993; Rocha *et al.*, 1996).

Segundo a classificação climática de Köppen, o baixo Vouga, onde se insere a área mineira do Braçal, é do tipo mesotérmico (temperado) húmido, clima característico do mediterrâneo com influências oceânicas. A temperatura desta zona é superior a 10° C nos meses mais quentes e situa-se entre -3 e 14° C nos meses mais frios. A precipitação média anual é de 1390 mm ocorrendo com maior intensidade nos meses de Inverno (CCDRC, 1999).

A mina de São Domingos situa-se na Faixa Piritosa Ibérica (FPI), no Sudeste de Portugal, no concelho de Mértola (Figura 1). Nesta área, a exploração mineira iniciou-se nos tempos pré-romanos e romanos com a extracção de ouro, cobre e prata a partir do *gossan*. Posteriormente, nos séculos XIX e XX a exploração incidiu mais nos sulfuretos maciços de cobre com teores elevados de arsénio, zinco e chumbo. Esta exploração mineira proporcionou mais de 25 Mt de minério das quais 9,9 Mt eram de pirite (Gaspar, 1998). O impacto contínuo da extracção e processamento do minério marcaram profundamente a região e é actualmente testemunhada pelas várias escombrei-

ras de natureza variada, desde escórias de granulometria diversa a britado de pirite, *gossan* e rochas encaixantes da mineralização, até à corta inundada por águas ácidas, ruínas de estruturas várias, incluindo as das fábricas de enxofre, até à linha de drenagem ácida que continua a ser o veículo de dispersão dos elementos contaminantes de solos, sedimentos e águas.



Figura 1 – Localização geográfica da mina do Braçal e mina de São Domingos.

O clima nesta área é tipicamente mediterrâneo, caracterizando-se por verões longos, quentes e secos com temperaturas que variam entre 15 e 35 °C e por Invernos moderadamente frios (4 °C a 20 °C) e húmidos. A precipitação média anual é de 456 mm e ocorre maioritariamente no Inverno porém de uma forma irregular (<http://www.meteo.pt>).

O presente trabalho teve como objectivo avaliar a capacidade de absorção do chumbo pelas plantas de *Cistus inflatus* e *Cistus ladanifer* que crescem espontaneamente em solos ricos em chumbo de duas áreas mineiras abandonadas, Mina do Braçal e Mina de São Domingos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para este estudo foi feita a amostragem de solos e de plantas em cada uma das áreas mineiras. Os solos foram amostrados a uma profundidade de 20-25 cm consoante o local, sendo colhidas cinco amostras compostas de solo no Braçal (subáreas de cerca de 5 m²) e três amostras também compostas em São Domingos (subáreas de cerca de 150 m²). Os solos do Braçal desenvolveram-se sobre xistos junto às chaminés da área do complexo de extracção do minério (uma amostra colhida no fim de um Outono seco - B1S) e sobre materiais (finos e grosseiros) de escombreira ou materiais heterogéneos de escombreira e xisto (quatro amostras colhidas na Primavera - B4S, B5S, B10S, B11S). Nesta área mineira do Braçal foram colhidas amostras compostas da parte aérea (folhas e raminhos) de *Cistus inflatus*; na Primavera (quatro amostras) e no Outono (uma amostra). Os solos de São Domingos (SD1, SD2, SD3) desenvolveram-se sobre materiais de escombreira de *gossan* e neles cresciam plantas de *Cistus ladanifer*, das quais foram amostradas, na Primavera, amostras compostas de folhas de 15 plantas em cada subárea.

O *Cistus inflatus* é uma espécie arbustiva que não atinge mais de 1,20 m, distribui-se pelas regiões iberoatlânticas e em determinados locais da costa atlântica francesa (Demoly, 1997). Esta espécie não tem sido muito estudada do ponto de vista ambiental. Pelo contrário, o *Cistus ladanifer* tem sido alvo de alguns estudos, sobretudo no âmbito de áreas mineiras. Apresenta também pequeno porte embora alguns indivíduos possam atingir até 2,5 m de altura (Correia, 2002). Esta espécie é encontrada num vasto gradiente de latitude, clima e tipos de solo, muitas vezes em solos ácidos e deficientes

em nutrientes, no Sudoeste da Europa e Norte de África (Kidd *et al.*, 2004). Cresce com muita frequência em zonas mineiras onde a maioria das plantas tem dificuldade em sobreviver (Murciego *et al.*, 2007). É usada como planta medicinal bem como para a produção de láudano e óleo de esteva (Correia, 2002; Aziz *et al.*, 2006).

Métodos

A metodologia usada para a caracterização dos solos (fracção <2 mm) foi a seguinte: pH em água na proporção 1:2,5 (p/v); carbono orgânico por oxidação por via húmida; capacidade de troca catiónica (CTC) e catiões de troca pelo método do acetato de amónio a pH 7 (Póvoas & Barral, 1992); óxidos de ferro (Fe livre) pelo método de De Endredy (1963); óxidos de manganês (Mn livre; Chao, 1972); N total por análise elementar de C, N, H e S nos solos do Braçal e pelo método de Kjeldahl nos solos de São Domingos (Póvoas & Barral, 1992). Nestes últimos solos determinou-se também o fósforo e o potássio assimiláveis (método de Egner-Riehm, Póvoas & Barral, 1992).

A determinação do Pb total dos solos (fracção <2 mm) foi realizada pelos Laboratórios Actlabs no Canadá (Activation Laboratories, 2006 (a)), por espectrofotometria de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente (ICP-EAS) após digestão ácida (HF, HClO₄, HNO₃ e HCl). A fracção de Pb disponível (solúvel em água mais a fracção associada ao complexo de troca do solo) foi extraída com nitrato de cálcio 0,5 M (Berti *et al.*, 1997) sendo posteriormente analisada por espectrofotometria de absorção atómica em chama (FAAS) e por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

O material vegetal de *Cistus ladanifer* foi analisado por espectrofotometria de absor-

ção atômica em câmara de grafite (GF-AAS), após extracção através de digestão ácida com HNO₃ concentrado sob pressão. A parte aérea de *Cistus inflatus* foi sujeita a digestão ácida (HNO₃) sendo depois quantificado o Pb por ICP-MS (Activation Laboratories, 2006 (b)).

Para cada uma das variáveis estudadas realizaram-se duas réplicas. Foi ainda calculado, para cada uma das sub-áreas amostradas, uma adaptação do índice de acumulação sugerido por Farago e Merha (1991). O tratamento estatístico foi feito com recurso ao SPSS 15.0 para Windows, sendo realizado o teste de localização de duas populações não paramétrico de Mann-Whitney-Wilcoxon para comparar as duas espécies de *Cistus*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características dos solos amostrados nas duas áreas mineiras, Braçal e São Domingos, apresentam-se no Quadro 1.

Os solos apresentam, nas duas áreas, valores de pH muito baixos, embora em São Domingos sejam sempre inferiores a cinco, pois os solos desenvolveram-se apenas sobre materiais que resultaram da oxidação da mineralização (*gossan*). Os solos do Braçal apresentam uma maior heterogeneidade relativamente ao pH, obtendo-se mesmo valores de pH neutro, reflectindo a diversidade de materiais originários dos solos, que incluem desde xistos a materiais heterogêneos de escombreira e xisto ou apenas

QUADRO 1 – Caracterização dos solos para cada ponto de amostragem, provenientes, respectivamente, das áreas mineiras de São Domingos e do Braçal.

Características dos solos	Áreas de amostragem							
	Mina do Braçal					Mina de São Domingos		
	B1S	B4S	B5S	B10S	B11S	SD1	SD2	SD3
pH (H ₂ O)	7,7	4,9	5,3	5,4	4,9	4,5	4,3	4,7
C orgânico (g kg ⁻¹)	11,8	30,5	3,44	20,8	7,84	21,2	12	17,4
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	8,48	15,2	3,89	12,1	5,74	10,7	8,7	8,5
Catiões de troca (cmol _c kg ⁻¹)								
Ca	7,41	0,31	0,19	0,65	0,88	2,1	1,4	1,8
Mg	0,60	0,09	0,20	0,17	0,23	1,03	0,73	0,85
K	0,09	0,08	0,03	0,09	0,04	0,29	0,21	0,29
Na	0,07	0,01	0,02	0,04	< l.d.	0,08	0,08	0,06
N total (mg kg ⁻¹)	250	2790	593	1027	377	55,3	39,9	53,2
Fe livre (g kg ⁻¹)	19,1	20,0	7,9	18,6	20,7	75,8	74,3	83,7
Mn livre (mg kg ⁻¹)	50,2	42,4	8,70	15,2	27,3	3,9	3,0	5,3
K assimilável (mg kg ⁻¹)	nd	nd	nd	nd	nd	123,4	83,2	110,7
P assimilável (mg kg ⁻¹)	nd	nd	nd	nd	nd	2,4	1,3	2,7

nd: não determinado; ld: limite de detecção

escombeira. A capacidade de troca catiônica dos solos das duas áreas é relativamente baixa (3,9-15,2 $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$). Os solos são altamente insaturados (28-35 % para São Domingos e 3-20 % para quatro dos solos do Braçal) sendo o cálcio o catião de troca maioritário. O solo do Braçal desenvolvido sobre xistos (B1S) e com pH 7,7 é a exceção pois apresenta-se praticamente saturado (96 %). Nutricionalmente os solos são muito pobres, no entanto, as plantas que aí crescem apresentavam bom desenvolvimento vegetativo e não evidenciavam sinais exteriores de carências. Os solos de São Domingos são muito mais ricos em óxidos de ferro do que os do Braçal e o teor de óxidos de manganês é, em ambas as áreas, bastante baixo. De uma maneira geral, as diferenças existentes nos solos são resultantes dos materiais que lhes deram origem.

No Quadro 2 indicam-se os teores totais de Pb nos solos e nas folhas de *Cistus ladanifer* e folhas e raminhos de *Cistus inflatus* bem como, a fracção disponível deste elemento. Em ambas as áreas mineiras o teor total em Pb é superior ao valor referenciado por Lyndsay (1979) para solos não conta-

minados (200 mg kg^{-1}), ultrapassando largamente os valores máximos admissíveis pela legislação portuguesa (50-300 mg kg^{-1} consoante o pH; Decreto Lei 236/98). Tal facto evidencia a necessidade de intervenção nas áreas. O solo com maior concentração total de chumbo corresponde ao único solo colhido no Outono, na área mineira do Braçal, num primeiro reconhecimento da área para definir a necessidade de estudo do local. Este solo desenvolvido sobre xisto localiza-se junto às chaminés da área do complexo de extracção do minério onde, por esse facto, a contaminação foi bastante intensa.

A fracção de Pb disponível variou com a área de amostragem (Quadro 2) contudo, na mina de São Domingos esta fracção que corresponde a 0,2-0,9 % do total, é inferior à obtida na mina do Braçal cuja fracção disponível, relativamente ao Pb total, se situa entre 13 e 69 %. Assim, apesar de os solos de São Domingos apresentarem elevado teor total em Pb, o qual está dentro da gama de quatro dos solos amostrados no Braçal, a fracção disponível deste elemento corresponde a percentagens inferiores a 1 % do total. A disponibilidade de metais como o

QUADRO 2 – Teores em chumbo nos solos e na parte aérea de *Cistus ladanifer* e *Cistus inflatus*, para cada ponto de amostragem, provenientes, respectivamente, das áreas mineiras de São Domingos e do Braçal.

Áreas de amostragem	Época do ano	Amostra	Pb nos solos (mg kg^{-1})		Pb na planta (mg kg^{-1} peso seco)	
			Total	Fracção disponível	<i>Cistus ladanifer</i>	<i>Cistus inflatus</i>
Mina do Braçal	Outono	B1S	13400	1628	-	49,5
	Primavera	B4S	2360	748	-	120
		B5S	1480	276	-	122
		B10S	4600	2325	-	217
		B11S	9030	6175	-	99,6
Mina de São Domingos	Primavera	SD1	7540	67,3	46,8	-
		SD2	9210	53,9	48,6	-
		SD3	5280	8,28	40,4	-

chumbo está mais associada ao tipo de ligação química que se estabelece entre o elemento e a superfície dos colóides do solo do que à sua concentração total (Galán *et al.*, 2003), além de que pode ainda dever-se ao facto do Pb ocorrer em fases residuais mais ou menos insolúveis. Além disso, segundo Zang & Ryan (1998) nos sistemas dinâmicos a concentração de chumbo na solução pode também depender das fases sólidas que têm uma maior velocidade de dissolução e não apenas das que têm uma solubilidade mais elevada. As diferenças observadas entre as áreas de amostragem estarão relacionadas com as características de cada solo (Quadro 1), nomeadamente, o teor em óxidos de ferro que podem adsorver fortemente o Pb como é o caso dos solos de São Domingos.

O teor de Pb na parte aérea das plantas variou consoante a espécie de *Cistus*. Assim, as plantas de *C. inflatus* colhidas na Primavera apresentaram maior teor de Pb (99,6-217 mg kg⁻¹) do que as plantas de *C. ladanifer* (40,4-48,6 mg kg⁻¹) devido, possivelmente, à superior fracção de Pb disponível no solo (Quadro 2) ou eventualmente a outros factores, tais como as condições climáticas mais húmidas ou à própria espécie. De uma maneira geral, a parte aérea analisada de ambas as espécies de *Cistus* apresentaram valores de Pb considerados como fitotóxicos (30-300 mg kg⁻¹) por Kabata-Pendias & Pendias (1992). Observou-se também que os teores de Pb nas plantas de *Cistus ladanifer* provenientes de São Domingos foram maiores que os obtidos, para a mesma espécie, na mina de Aljustrel (Alvarenga *et al.*, 2004) e na mina de Neves Corvo (Batista, 2003).

A amostra de *Cistus inflatus* colhida no Outono apresentou a menor concentração de Pb quando comparada com as plantas da mesma espécie colhidas na Primavera (Quadro 2), embora o solo correspondente

apresente o teor total de Pb mais elevado, dos solos do Braçal, e também um maior valor de Pb disponível (respectivamente, 13400 e 1628 mg kg⁻¹; Quadro 2). Tal facto, pode dever-se à planta ter sido colhida no Outono demonstrando assim um comportamento sazonal.

Nas plantas, os valores mais baixos de Pb correspondem, em ambas as áreas, aos solos com concentração em Pb total e disponível mais alta. A época de colheita do material vegetal pode ser determinante em termos de avaliação da sua concentração nos vários elementos e em particular nos metais pesados. Para o *C. ladanifer* os dados existentes (Santos, 2007) indicam que no Verão a planta tem tendência a acumular o Pb nas folhas, pois as mesmas plantas apresentavam nessa época de colheita teores do elemento superiores aos da Primavera. Embora não se disponham dos mesmos dados para o *C. inflatus*, a amostra colhida no fim do Outono apresentava a concentração mais baixa em Pb o que poderá indicar um possível comportamento diferenciado do *C. ladanifer*. Tal como já referido, os trabalhos de âmbito ambiental para aquela espécie são quase inexistentes pelo que o estudo que aqui se apresenta deverá ser continuado com colheitas de material em outras estações do ano.

Uma forma de avaliar o comportamento de acumulação do chumbo nas plantas é através do índice folhas/solo proposto por Farago & Merha (1991). Este índice é calculado através da razão entre a concentração de um elemento nas folhas e a concentração total desse mesmo elemento no solo. No entanto, a fracção disponível de um elemento no solo corresponderá, mais do que o teor total, à concentração mais próxima do elemento que a planta tem capacidade de absorver a partir do solo e posteriormente translocar, acumulando-o na sua parte aérea. Assim, neste trabalho calcularam-se os

QUADRO 3 – Índice de acumulação do Pb nas plantas de *Cistus inflatus* e *Cistus ladanifer* para cada ponto de amostragem, provenientes, respectivamente, da mina do Braçal e da mina de São Domingos

Áreas de amostragem	Época do ano	Amostra	Espécie de <i>Cistus</i>	Índice de acumulação*
Mina do Braçal	Outono	B1S	<i>C. inflatus</i>	0,03
		Primavera		B4S
		B5S		0,44
		B10S		0,09
		B11S		0,02
Mina de São Domingos	Primavera	SD1	<i>C. ladanifer</i>	0,69
		SD2		0,90
		SD3		4,88

*Índice de acumulação = [Pb] Parte aérea da planta / [Pb] Disponível no solo

índices de acumulação do Pb nas duas espécies de *Cistus* através da razão entre as concentrações do Pb na planta e na fracção disponível do solo (Quadro 3).

Na mina de São Domingos as plantas de *Cistus ladanifer* apresentaram dois comportamentos antagónicos, não acumuladoras e acumuladoras, já que o índice de acumulação calculado variou entre maior e menor que um. Comportamento similar, de plantas não acumuladoras, também foi observado em plantas da mesma espécie na mina de Aljustrel por Alvarenga *et al.* (2004). É de salientar que o local onde as plantas de *Cistus ladanifer* se comportaram como acumuladoras apresentou o menor teor de Pb disponível no solo ($8,28 \text{ mg kg}^{-1}$) o que em princípio parece ser uma situação anómala. Assim, se esta amostra for excluída verifica-se que o índice de acumulação de Pb nas duas espécies de *Cistus* está correlacionado com a fracção de Pb disponível ($r^2 = 0,90$) (Figura 2) mas não com o teor total de Pb no solo.

As plantas de *Cistus inflatus* revelaram

uma variação maior nos valores obtidos para o índice de acumulação, contudo nenhuma das amostras apresentou um índice de acumulação superior a um. Além disso, as variações observadas parecem sugerir que as plantas do género *Cistus* possuem comportamentos e adaptações que variam consoante o nível de contaminação e teor da fracção disponível de Pb existente no local onde se desenvolvem.

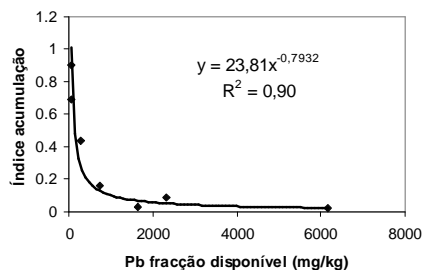


Figura 2 – Correlação entre o índice de acumulação de Pb nas plantas (5 amostras compostas de *C. inflatus* e 2 amostras compostas de *C. ladanifer*) e a fracção de Pb disponível no solo.

O teste estatístico de Mann-Whitney-Wilcoxon, aplicado aos valores do índice de acumulação, indica que há uma diferença significativa, com 95% de confiança (P -value=0,034), entre os resultados para o *Cistus inflatus* e o *Cistus ladanifer*.

CONCLUSÕES

Embora os solos da mina do Braçal e da mina de São Domingos apresentem elevados teores totais em Pb, que evidenciam a necessidade de remediação destas áreas, a fracção disponível variou com as características dos solos. Deste modo, os solos de São Domingos apresentaram menor fracção disponível de Pb que os solos da mina do Braçal. Este facto, pode ser a explicação para as diferenças entre os teores de Pb na parte aérea das duas espécies de *Cistus*. Assim, os teores de Pb nas plantas de *Cistus inflatus* eram maiores do que nas plantas de *Cistus ladanifer*. Além disso, também factores relacionados com as condições climáticas mais húmidas do Braçal e diferenças associadas à espécie podem ser responsáveis pelas diferenças observadas nas plantas das duas áreas mineiras. Por outro lado, verificou-se que de uma maneira geral na Primavera, tanto as plantas de *Cistus ladanifer* como as de *Cistus inflatus*, se comportaram como não acumuladoras de Pb, contudo são capazes de absorver parte do chumbo disponível e de o translocar para a sua parte aérea. Nas plantas de *Cistus ladanifer* foi ainda observado que o comportamento de acumulação variou consoante o teor de Pb disponível sendo que, em locais com menor teor de Pb disponível, as plantas desta espécie se comportaram como acumuladoras e em locais com maior teor de Pb como plantas não acumuladoras.

As plantas do género *Cistus*, em particular o *C. ladanifer* e o *C. inflatus*, pelo seu baixo

grau de exigência nutricional, capacidades excepcionais para colonizar áreas degradadas e capacidade para absorver elevados teores de Pb podem ser uma boa aposta para a estabilização física e química de áreas mineiras ricas em Pb. Pelo desenvolvimento que atingem, estas plantas asseguram uma boa cobertura do terreno, diminuindo drasticamente a erosão hídrica e eólica dessas áreas degradadas e criam, ao mesmo tempo, condições edáficas propícias ao desenvolvimento de outras espécies o que permite contribuir para a biodiversidade. São pois espécies que podem contribuir para o processo de remediação de áreas mineiras abandonadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração do Departamento de Gestão Ambiental, Instituto Superior Dom Afonso III – INUAF e La Sabina, Lda.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Activation Laboratories, 2006 (a). *Code 1H – Au + 48*. [Online] (Atualizado em 2006) Disponível em: http://www.actlabs.com/methsub_code1h.htm [Acedido em 21 de Maio de 2007]
- Activation Laboratories, 2006 (b). *Code 2D – Vegetation Ash – ICP-MS*. [Online] (Atualizado em 2006) Disponível em: http://www.actlabs.com/methsub_code2d.htm [Acedido em 21 de Maio de 2007]
- Almeida, F.E.R. 1993. *Técnicas tripotenciais e efeitos de orientação em polarização induzida*. Dissertação de Doutoramento, Universidade de Aveiro.

- Alvarenga, P.M.; Araújo, M.F. & Silva, J.A.L. 2004. Elemental uptake and root-leaves transfer in *Cistus ladanifer* L. growing in a contaminated pyrite mining area (Aljustrel-Portugal). *Water, Air, and Soil Pollution*, **152**: 81-96.
- Aziz, M.; Tab, N.; Karim, A.; Mekhfi, H.; Bnouham, M.; Ziyat, A.; Melhaoui, A. & Legssyer, A. 2006. Relaxant effect of aqueous extract of *Cistus ladaniferus* on rodent intestinal contractions. *Fitoterapia*, **77**: 425-428.
- Batista, M.J. 2003. *Comportamento de Elementos Químicos no Sistema Rocha-solo-sedimento-planta na Área Mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais*. Tese de Doutoramento do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro.
- Berti, W.R.; Cunningham, S.D. & Jacobs, L.W. 1997. Sequential chemical extraction of trace elements: development and use in remediating contaminated soils. In: R. Prost (ed.) *Contaminated Soils*, pp. 121-131. Les colloques 85, INRA, Paris.
- CCDRC, Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Centro 1999. *Plano da Bacia Hidrográfica do Rio Vouga*. <http://www.ccdrc.pt/regiao/bacias-hidrograficas/vouga> (consultado em Novembro de 2006).
- Cerveira, A.M. 1966. O aproveitamento dos valores minerais de Portugal continental. *Boletim de Minas*, **3** (3): 107-118.
- Chao, T.T. 1972. Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride. *Soil Science Society America Journal*, **47**: 225-232.
- Correia, O. 2002. Os Cistus: as espécies do futuro?. In: K. A. Loução (eds) *Fragmentos de Ecologia*, pp.97-119. Escolar Editora, Lisboa, Portugal.
- Decreto-Lei nº 236/98. Diário da República, I Série-A nº 176/98 de 1 de Agosto de 1998: 3676-3721.
- 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.
- Demoly, J. P. 1997. Identify of *Cistus psilosepalus*. (Cistaceae). *Acta Botanica Gallica*, **144**: 35-44.
- Frago, M.E. & Merha, A. 1991. Uptake of elements by copper-tolerant plant *Armeria maritime*, metal compounds in environment and life – interrelation between chemistry and biology. *Proceedings of the fourth Hans Wolfgang Nürnberg Memorial Workshop*.
- Freitas, H.; Prasad, M.N.V. & Pratas, J. 2004a. Analysis of serpentinophytes from north-east of Portugal for trace metal accumulation – relevance to the management of mine environment. *Chemosphere*, **54**: 1625-1642.
- Freitas, H.; Prasad, M.N.V. & Pratas, J. 2004b. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environment implications. *Environment International*, **30**: 65-72.
- Galán, E.; Gómez, A.J.L.; González, I.; Fernández-Caliani, J.C.; Morales, E. & Giráldez, I. 2003. Heavy metal partitioning in river sediments severely polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt. *Applied Geochemistry*, **18**: 409-421.
- Gaspar, O. 1998. História da mineração dos depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos da faixa piritosa portuguesa. *Boletim de Minas*, **35** (4): 401-414. <http://www.meteo.pt> (consultado em Novembro de 2006).
- Kabata-Pendias, A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements-an environmental is-

- sue. *Geoderma*, **122**: 143-149.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. 1992. *Trace Elements in Soils and Plants*. 2^a ed. RCR Press, Boca Raton Ann Arbor, Londres, U. K.
- Kidd, P.S.; Díez, J. & Martínez, C.M. 2004. Tolerance and bioaccumulation of heavy metals in five populations of *Cistus ladanifer* L. subsp. *ladanifer*. *Plant and Soil*, **258**: 189-2059.
- Lázaro, J.D.; Kidd, P.S. & Martínez, C.M. 2006. A phytogeochemical study of the Trás-os-Montes region (NE Portugal): possible species for plant-based soil remediation technologies. *Science of the Total Environment*, **354**: 265-277.
- Lindsay, W.L. 1979. *Chemical Equilibria in Soils*. John Wiley & Sons, New York, USA.
- Murciego, A.M.; Sánchez, A.G.; González, M.A.R.; Gil, E.P.; Gordillo, C.T.; Fernández, J.C. & Triguero, T.B. 2007. Antimony distribution and mobility in topsoils and plants (*Cytisus striatus*, *Cistus ladanifer* and *Dittrichia viscosa*) from polluted Sb-mining areas in Extremadura (Spain). *Environmental Pollution*, **145**: 15-21.
- Pitchel, J. & Salt, C.A. 1998. Vegetative growth and trace metal accumulation on metalliferous wastes. *Journal of Environmental Quality*, **27**: 618-624.
- Póvoas, I. & Barral, M.F. 1992. Métodos de análise de solos. *Comunicações do Instituto de Investigação Científica Tropical, Série de Ciências Agrárias, Nº 10*. Ministério do Planeamento e da Administração do Território, Secretaria de Estado da Ciência e Tecnologia, Lisboa.
- Pratas, J. 1996. *Aplicações de Prospecção Biogeoquímica-Seleção de Espécies Bioindicadoras em Algumas Áreas Mineiras de Portugal*. Tese de doutoramento, Universidade de Coimbra.
- Pratas, J.; Prasad, M.N.V.; Freitas, H. & Conde, L. 2005. Plants growing in abandoned mines of Portugal are useful for biogeochemical exploration of arsenic, antimony, tungsten and mine reclamation. *Journal of Geochemical Exploration*, **85**: 99-107.
- Rocha, F.; Almeida, F. & Gomes, C. 1996. Argilização em filões mineralizados com Pb e Ag das minas do Braçal: Aspectos mineralógicos e geoquímicos. *Geociências*, **10 (2)**: 25-30.
- Santos, E. 2007. *Potencial de utilização de Cistus ladanifer na vegetação de áreas mineiras*. Tese de Mestrado em Gestão e Conservação da Natureza, Universidade do Algarve.
- Taylor, R.W.; Ibeabuchi, I.O.; Sistani, K.R. & Shuford, J.W. 1992. Accumulation of some metals by legumes and their extractability from acid mine spoils. *Journal of Environmental Quality*, **21**: 176-180.
- Zang, P. & Ryan J.A. 1998. Formation of pyromorphite in anglesite – hydroxyapatite suspensions under varying pH conditions. *Environmental Science and Technology*, **32**: 3318-3324.