

Distribuição do urânio nas várias fases-suporte em solos da área mineira da Cunha Baixa (Portugal)

Uranium distribution in the solid phases of soils from Cunha Baixa mining site (Portugal)

O. Neves¹, M.M. Abreu² & M.J. Matias¹

RESUMO

A extracção de elementos radioactivos, como o urânio, a partir das suas mineralizações leva à dispersão de contaminantes químicos e radiológicos para a água superficial/subterrânea e para o solo das áreas envolventes. Para avaliar a distribuição do urânio por diferentes fases orgânicas e inorgânicas, em solos da área mineira de Cunha Baixa submeteram-se várias amostras a extracção química parcial, em modo paralelo, com o objectivo de conhecer o risco ambiental que representam. No horizonte superficial dos solos estudados, o urânio com concentrações totais entre 9,8-362 mg/kg, encontra-se preferencialmente ligado aos óxidos de ferro não cristalinos (17-59% do total de U), que é uma das fases que representa menor risco ambiental. Para além da água de rega contaminada (>100 µg U/L), o complexo de troca dos solos mais ácidos (pH <5), funciona como uma reserva disponível do elemento para as culturas e representa, nestes solos, até 30% da concen-

tração total de urânio.

A transferência de urânio no sistema solo-água-planta, pode constituir um factor de risco para a população da área mineira da Cunha Baixa por ingestão dos alimentos de natureza vegetal, que apresentem capacidade de acumulação do elemento.

ABSTRACT

The present study concerns the application of partial chemical extraction, in a parallel procedure, to evaluate the uranium distribution in different solid phases constituents of the soils in the vicinity of Cunha Baixa mining area in order to assess its environmental risk. In the surface horizon of the soils, uranium that reached total concentrations between 9.8 to 362 mg/kg was preferential bound to non-crystalline iron oxides. These phases represent a small environmental risk. The contaminated irrigation water (>100 µg U/L) and the exchangeable complex of the acidic soils (pH <5), are im-

¹ Centro de Petrologia e Geoquímica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa (TULisbon), Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa, e-mail: orquidia.neves@mail.ist.utl.pt; mjmatias@mail.ist.utl.pt; ²Dept. Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa (TULisbon), Tapada da Ajuda 1399-017 Lisboa, Portugal, e-mail: manuelabreu@isa.utl.pt

portant sources for the available fraction of uranium for crops (up to 30% of total U). The transference of uranium into the soil-water-plant system could be a factor of risk for Cunha Baixa population through the ingestion of vegetal foodstuffs, due to its possible uranium bioaccumulation capacity.

INTRODUÇÃO

Os processos de degradação do solo constituem um grave problema a nível mundial, com consequências ambientais, sociais e económicas. A contaminação pontual associada a fontes confinadas, como sejam as explorações mineiras, pode representar riscos para as regiões onde se exerceu ou exerce esta actividade.

A extracção de elementos radioactivos, como o urânio, a partir das mineralizações leva à dispersão de contaminantes químicos e radiológicos para a água superficial/subterrânea e para o solo das áreas envolventes. A importância do urânio no ambiente, prende-se com o facto de que a exposição ao elemento pode criar efeitos biológicos, que resultam da sua toxicidade química e/ou radiológica. Além disso, a transferência do urânio, do solo para o Homem através de alimentos de natureza vegetal e animal, constitui uma importante via de exposição interna. De acordo com os estudos realizados sobre os efeitos toxicológicos do urânio, em mamíferos, tem-se verificado que os ossos são o principal alvo radiológico, enquanto que os rins são o principal alvo químico (ATSDR, 1999). Em 1998, a Organização Mundial de Saúde propôs para o Limite Tolerável Diário de ingestão de urânio pelo Homem, o valor de 0,6 µg/kg de peso corporal ou um limite anual de 15,3 mg (Diehl, 2003).

Em Portugal, a indústria extractiva urano-radífera foi economicamente muito impor-

tante, particularmente, durante as três primeiras décadas do século XX, assumindo papel relevante a nível mundial por volta dos anos 30 quando se desenvolveu uma metodologia de extracção do rádio mais económica e de maior recuperação que as então até aí usadas, o que permitiu lançar rádio no mercado a preços altamente competitivos. Este período áureo viria a terminar com a suspensão quase total da extracção por volta de 1941. O interesse pelos jazigos urano-radíferos portugueses ressurgiu no fim dos anos 40, com o advento da energia atómica, mas tendo agora como principal objectivo a recuperação do urânio, iniciando-se acções intensas de prospecção, pesquisa e avaliação dos recursos uraníferos do País. As mais importantes jazidas uraníferas, das cerca de uma centena, situam-se nas regiões das Beiras. A actividade mineira com o recurso ao processo extractivo por lixiviação *in situ*, efectuado desde 1969, gerou problemas ambientais de várias ordens e que ainda hoje, apesar de toda a actividade ter cessado, se fazem sentir. Tal é o caso da Urgeiriça, encerrada em 1990 e da mina da Cunha Baixa que cessou a sua actividade em 1993 (Neves, 2002).

Para obter dados sobre o efeito potencial da contaminação do solo por um elemento químico é necessário identificar e quantificar as diferentes espécies e as formas ou fases, denominadas fases-suporte, às quais o elemento se encontra associado. Consoante essas formas ou fases, assim o elemento se encontra disponível para os organismos ou para migrar para as águas. Contudo, esta informação não pode ser obtida apenas através do conhecimento do teor total do elemento (Tessier *et al.*, 1979; Gommy 1997). Assim, o estudo das fases-suporte é uma mais valia em termos de avaliação ambiental e a sua importância prende-se com o facto de que a associação dos elementos a fases dotadas de menor estabilidade química lhes

pode conferir uma certa perigosidade. Deste modo, quando o elemento forma complexos de esfera externa com as fases sólidas pode, através de equilíbrios químicos estabelecidos entre a fase sólida e a solução do solo, assumir formas solúveis em água e ser facilmente absorvido pelos organismos vivos ou migrar para as águas subterrâneas.

As metodologias de extração química sequencial e parcial têm sido amplamente utilizadas para avaliar a especiação química dos elementos. Porém, algumas críticas têm sido feitas a estas metodologias (Sheppard & Stephenson, 1995), nomeadamente, à extração química sequencial e que estão relacionadas 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). A extração química em modo paralelo tem sido defendida por alguns autores (Calvet *et al.*, 1990; Gupta *et al.*, 1990; Gommy, 1997) embora, tal como a metodologia sequencial, possa também não traduzir a realidade de sistemas tão complexos como o solo.

No ambiente superficial, a mobilidade e dispersão do urânio é controlada pelo seu estado de oxidação, pela tendência para formar complexos ou ser adsorvido pela matéria orgânica, minerais argilosos e óxidos-hidróxidos de Fe e Mn (Finch & Murakami, 1999). Nos solos, a especiação do urânio está relacionada com as suas propriedades, em especial o pH (Ebbs *et al.*, 1998). Em condições ácidas (pH <5) e oxidantes predomina (80-90%) sob a forma de ião uranilo (UO_2^{2+}), enquanto sob condições próximas da neutralidade se encontra, normalmente, complexado com vários ligandos assumindo as seguintes espécies solúveis: UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH}_2)^{2+}$ e $\text{UO}_2(\text{HPO}_4)_2^{2-}$. Para pH mais elevado predominam vários complexos carbonatados (ex. $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$,

$\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), muito solúveis (Langmuir, 1978).

Em relação à distribuição do urânio no solo pelas várias fases suporte, os vários trabalhos desenvolvidos e baseados na extração química, indicam ligações preferenciais às fracções carbonatada, orgânica e óxidos de ferro não cristalinos (Gueniot *et al.*, 1983; Bolle *et al.*, 1988; Ribera *et al.*, 1996; Dhoum & Evans, 1998)

Neste trabalho avalia-se a distribuição do urânio pelas diferentes fases orgânicas e inorgânicas, em solos da área mineira de Cunha Baixa com o objectivo de conhecer o seu risco ambiental.

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA MINEIRA

Na província uranífera das Beiras, a 20 km de Viseu (Portugal) localiza-se a mina da Cunha Baixa (Figura 1), que foi explorada entre 1970 e 1993. O minério, constituído principalmente por fosfatos secundários de urânio (Autunite e Torbernite), em veios de quartzo brechificado nas zonas graníticas, foi extraído através de lavra subterrânea. Nas formações metassedimentares, o desmonte a céu-aberto facilitou a exploração das zonas de concentração superficial do tipo bolsadas de disseminação. Entre 1984 e 1993, o processo de lixiviação ácida permitiu recuperar urânio contido no minério considerado pobre (0,02-0,05% U_3O_8). O método baseou-se na dissolução do urânio contido no minério depositado em pilhas, através de soluções aciduladas com ácido sulfúrico e que circulavam desde o topo até à base da pilha. Os licores resultantes, nos quais predominavam complexos sulfatados de urânio, eram bombeados para a superfície e o urânio extraído por meio de resinas permutadoras de iões. A concentração do urânio, proveniente da Cunha Baixa

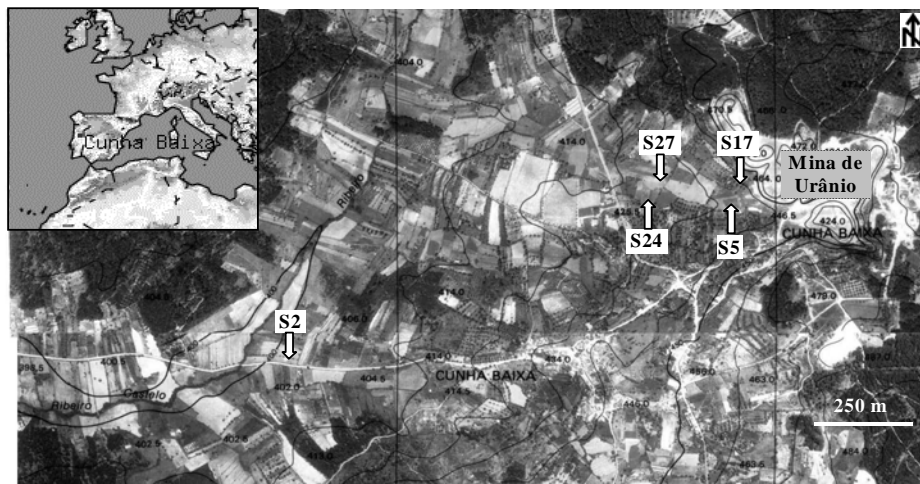


Figura 1- Localização da área mineira da Cunha Baixa e dos solos estudados

e das restantes minas exploradas na região das Beiras, era realizada na Estação de Tratamento Químico da Urgeiriça (Canas de Senhorim) onde se obtinha o elemento sob a forma de óxido (*yellow cake*), para ser exportado (Neves, 2002).

Assim, nas fases de exploração e beneficiação dos minérios, geraram-se grandes volumes de resíduos sólidos e líquidos, os quais se não forem convenientemente tratados e armazenados, constituem um risco para o ambiente. As repercussões ambientais desta actividade, desenvolvida durante cerca de 20 anos na mina da Cunha Baixa, e o seu posterior abandono traduzem-se na água dos poços de rega e nos solos que têm utilização agrícola por parte da população (Neves, 2002).

Na região da Cunha Baixa os solos desenvolveram-se a partir de granitos monzoníticos de grão médio a grosseiro, de duas micas com tendência porfiróide e de formações pelíticas parcialmente metamorfizadas (micaxistos e xistos quartzosos) atribuídas ao Complexo xisto-grauváquico ante-Ordovícico (Matos Dias & Costa, 1972). Os

solos são predominantemente do tipo Litólico, Não Húmico, Pouco insaturado, Normal e derivados de granitos (informação cedida pelo Instituto de Hidráulica, Engenharia Rural e Ambiente - HIERA). Na Carta dos Solos de Portugal (<http://www.ambiente.pt/atlas/est/index.jsp>), os solos da Cunha Baixa incluem-se na unidade pedológica classificada como Cambissolos.

O uso dos solos é, na região, fundamentalmente para a agricultura com produção de culturas hortícolas e de cereais, como o milho, usados para consumo pela população local e para alimentação animal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo, colheram-se, a jusante da mina da Cunha Baixa, amostras compostas do horizonte superficial de cinco solos: S2, S5, S17, S24 e S27 (Figura 1). As águas usadas para rega destes solos, foram colhidas durante a estação seca em poços de grande diâmetro e pouco profundos (<10 m), que captam água do aquífero superficial.

QUADRO 1 - Metodologia seguida na extração química parcial, realizada em modo paralelo

	Reagentes (tempo de extração)	Principais fases extraídas	Metodologia
1 (1 h)	Acetato de amónio a pH 7	Catiões em posição de troca	Schollenberger & Simon (1945)
2 (1 h)	Peróxido de hidrogénio (30 %) e retoma com acetato de NH_4^+	Matéria orgânica e sulfuretos	Cardoso Fonseca (1982)
3 (6 h)	Cloridrato de hidroxilamina 0,05 M	Óxidos-hidróxidos de manganês	Chao (1972)
4 (4 h)	Reagente Tamm na obscuridade	Óxidos de ferro não cristalinos	Schwertmann (1964)
5 (4 h)	Reagente Tamm sob radiação U.V.	Óxidos de ferro totais	De Endredry (1963)

As amostras de água, depois de filtradas, foram aciduladas com ácido nítrico (pH <2) e mantidas a 4° C até posterior determinação do urânio dissolvido. Para a caracterização das amostras de solo procedeu-se, na fracção terra fina (<2 mm), à determinação de: pH em água (1:2,5 solo:água); carbono orgânico total por combustão por via seca (Ströhlein); análise granulométrica por crivagem e pipetagem aplicando a lei de Stokes; capacidade de troca catiónica (CTC) pelo método do acetato de amónio a pH 7 (Póvoas & Barral, 1992).

Para avaliar a distribuição do urânio pelas diferentes fases suporte do solo, submetem-se as amostras a extração química parcial, em modo paralelo segundo metodologias que têm sido propostas por vários autores (Quadro 1). Este tipo de extração que consiste em aplicar separadamente os reagentes utilizados, para a dissolução das várias fases suporte do elemento em análise, em diferentes sub-amostras da amostra inicial, tem sido por vezes utilizada (Calvet *et al.*, 1990; Gupta *et al.*, 1990; Gommy, 1997) em alternativa à extração química sequencial.

Os teores de urânio extraídos pelos vários reagentes e o total, após dissolução triácida (HCl, HNO_3 , HF), assim como o dissolvido nas águas de rega foram doseados por fluorimetria no *Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales e Tecnológicas de Madrid* (CIEMAT).

Porque alguns reagentes podem extrair parcialmente outras formas de urânio, foi adoptada uma metodologia de cálculo, de acordo com o proposto por Gommy (1997), de modo a estimar o urânio nas diferentes fases-suporte como se segue:

MA+MO (complexo de troca: minerais argilosos-MA e matéria orgânica-MO) = extraído pelo reagente 1

MO(q) (quelatada pela matéria orgânica) = extraído pelo reagente 2 – extraído pelo reagente 1

Mn (ligada aos óxidos-hidróxidos de Mn) = extraído pelo reagente 3

Fe não cristalino (ligado aos óxidos de ferro não cristalinos) = extraído pelo reagente 4 - extraído pelo reagente 1

Fe cristalino (ligado aos óxidos de ferro cristalinos) = extraído pelo reagente 5 - extraído pelo reagente 4.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro 2 apresentam-se as características físico-químicas dos solos e o teor de urânio total dissolvido na água usada na rega destes solos.

O horizonte superficial dos solos da Cunha Baixa apresenta reacção ácida (pH <5,5), textura predominantemente franco-arenosa e baixa CTC, o que lhe confere fraco poder tamponizante. Esta propriedade está relacionada com o baixo teor de carbono orgânico e baixa proporção da fracção argilosa, onde predomina a caulinite sobre a ilite (Neves, 2002).

O teor total de urânio detectado nas amostras (9,8-362 mg/kg) excede, quer o valor médio (3 mg/kg), quer o limite superior de variação (5 mg/kg) indicados para os solos (Ribera *et al.*, 1996). As concentrações de urânio nos solos reflectem a localização destes numa região uranífera e a sua proximidade ou afastamento em relação à área mineira onde a exploração era efectuada. Os solos mais próximos da mina (S5 e S17; Figura 1) apresentam um enriquecimento de urânio 20 vezes superior ao do solo mais afastado (S2; Figura 1).

Com excepção de S2 e S24 (Quadro 2), todos os solos são regados com água considerada contaminada em urânio (>100 µg/L; ANZECC, 2000). O uso continuado desta

água pode ter contribuído, também, para elevar o teor de urânio no horizonte superficial dos solos, particularmente se o elemento tiver formado precipitados de baixa solubilidade ou complexos orgânicos ou inorgânicos de esfera interna, o que não favoreceria a mobilização do urânio para níveis mais profundos.

No Quadro 3 e na Figura 2, apresenta-se a distribuição do urânio pelas várias fases orgânicas e inorgânicas do solo.

O urânio apresenta tendência para uma ligação preferencial aos óxidos de ferro não cristalinos e aos óxidos-hidróxidos de manganês (Quadro 3 e Figura 2). A adsorção do ião uranilo (UO_2^{2+}) por estes óxidos, mas também pelos minerais argilosos e pela matéria orgânica tem sido apontada como uma das causas prováveis para a diminuição das anomalias de urânio nas águas superficiais (Rose, 1994).

Nos solos S2, S24 e S27, a matéria orgânica através da formação de quelatos desempenha um papel importante na indisponibilização do urânio para os organismos. A complexação pelos ácidos húmicos tem sido indicada por vários autores (Dall'Aglio, 1971; Borovek *et al.*, 1979; Gueniot *et al.*, 1983) como um meio de fixação deste elemento nos solos. Segundo Rose (1994) a ligação do urânio aos ácidos húmicos e fúlvicos é elevada para valores de pH superiores

QUADRO 2 – Características físico-químicas e teor de urânio total dos solos e urânio total dissolvido na respectiva água de rega

Solo	pH (H ₂ O)	C orgânico g/kg	Argila g/kg	Textura	CTC cmol _c /kg	U total mg/kg	U total na água de rega µg/L
S2	5,14	7,7	96	F. arenoso	2,36	9,8	2 - 3
S24	5,10	20,3	95	F. arenoso	4,68	27,0	27 - 31
S5	4,40	19,0	157	F.	6,38	362,0	2300 - 3300
S17	4,27	16,0	36	Areno F.	4,14	302,0	2800 - 3500
S27	6,26	12,3	109	F. arenoso	4,21	56,0	2300 - 3500

F.: Franco; CTC: capacidade de troca catiónica

a 4, condição que se verifica no horizonte superficial destes solos. Assim, se o processo de quelatação conduzir à formação de complexos organometálicos insolúveis, contribuirá para reduzir a concentração do elemento na solução do solo e, consequentemente, diminuir a biodisponibilidade e o risco de contaminação das águas.

QUADRO 3 - Distribuição do urânio (mg/kg) por várias fases-suporte, no horizonte superficial dos solos da Cunha Baixa

Solo	MA+MO	MO(q)	Mn	Fe _{nc}	Fe _c
S2	1,0	1,3	0,8	1,7	1,1
S24	1,8	5,6	2,1	12,5	3,3
S5	128,0	74,5	117,5	172,0	nd
S17	142,0	15,5	135,0	178,0	nd
S27	7,5	22,5	10,8	27,1	0,9

Fe_{nc}- Óxidos de Fe não cristalinos; Fe_c- Óxidos de Fe cristalinos; MA+MO - complexo de troca: minerais argilosos (MA) e matéria orgânica (MO) e MO(q) - quelatada pela matéria orgânica

Os minerais argilosos e a matéria orgânica retêm, também, uma fracção importante de

urânio em posição de troca (até 30 %), principalmente nos solos mais ácidos (S5 e S17; Figuras 2 e 3). O pH do solo influencia fortemente a adsorção (não específica) do urânio, em posição de troca, na fracção orgânica. De facto, nos solos com pH >5 (S2, S24 e S27), o urânio disponível para as plantas, inferido a partir desta fracção é inferior (<15 % do total) ao disponível nos solos mais ácidos, mesmo para o solo S27 que é regado com água com teor elevado de urânio e para o solo S24 que apresenta o valor mais elevado de carbono orgânico (20,3 g/kg) (Quadro 2 e Figuras 2 e 3). Os solos mais ácidos podem pois constituir uma fonte adicional de contaminação de urânio para as águas subterrâneas e para as plantas.

A informação acerca dos níveis de urânio em culturas desenvolvidas em locais contaminados é limitada (ATSDR, 1999). Estudos realizados com plantas de milho cultivadas nos solos da Cunha Baixa, sob condições não controladas, indicaram enriquecimento em U (20-120 mg/kg peso seco) ao nível das raízes e translocação do elemento para as folhas, entre a fase jovem e a fase madura (0,6-1,2 mg/kg peso seco). Estes

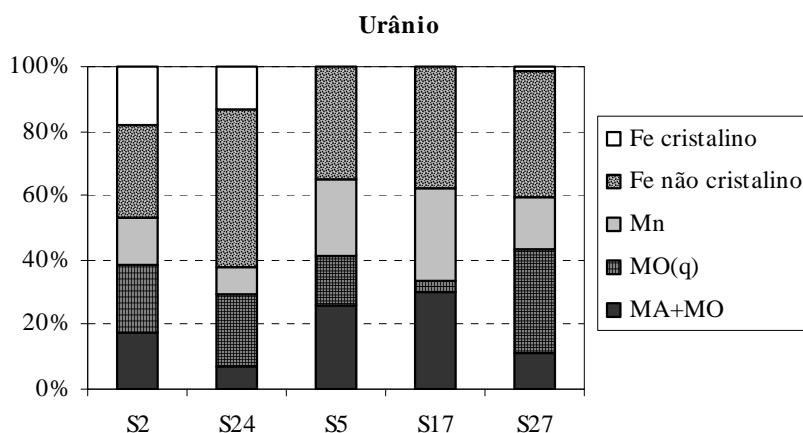


Figura 2 - Distribuição percentual do urânio por diferentes fases-suporte no horizonte superficial dos solos da Cunha Baixa

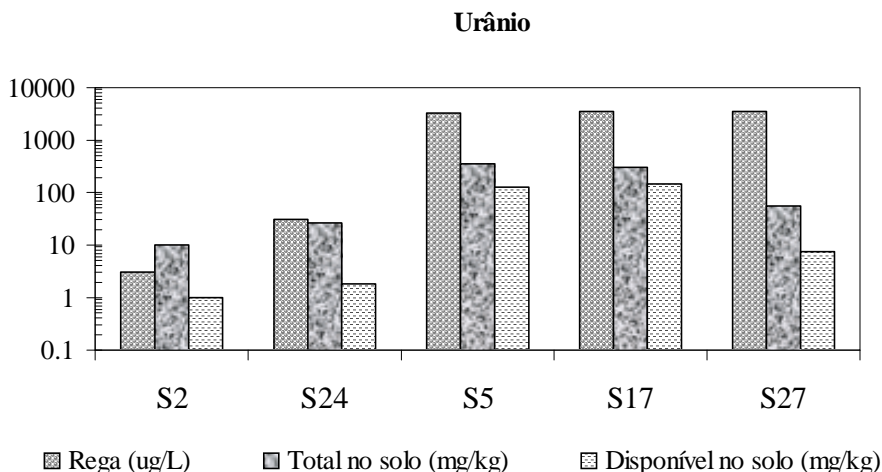


Figura 3 - Teores total e disponível (MA+MO) de urânio, no horizonte superficial dos solos da Cunha Baixa e na respectiva água de rega

teores poderão representar risco quer para os animais quer para os solos, quando as plantas são usadas, respectivamente como fonte de alimento e fertilizante orgânico (Neves, 2002; Neves *et al.*, 2003). As estimativas realizadas nos Estados Unidos e Reino Unido (Wrenn *et al.*, 1987) apontam para uma ingestão diária de 1-2 μg de urânio, a partir dos alimentos, sendo a concentração nos cereais, frutos e vegetais maior do que a detectada na carne ou no leite. Níveis desta ordem encontram-se muito provavelmente, em culturas que se desenvolvem em solos, onde se aplicam fertilizantes fosfatados (Wrenn *et al.*, 1987).

Assim, atendendo aos valores de urânio nas águas e solos e ainda no milho cultivado na Cunha Baixa, a transferência de urânio no sistema solo-água-planta, poderá constituir um factor de risco para a população daquela antiga área mineira, através da ingestão de alimentos de natureza vegetal.

CONCLUSÕES

No horizonte superficial dos solos da Cunha Baixa, o urânio encontra-se preferencialmente ligado aos óxidos de ferro não cristalinos, fases que representam um menor risco ambiental. No entanto, nos solos mais ácidos existe um perigo potencial adicional devido ao aumento da disponibilidade do urânio para as culturas. O urânio encontra-se não só em concentração elevada na água de rega (100-3500 $\mu\text{g}/\text{L}$) mas também, associado ao complexo de troca do solo que funciona como uma reserva disponível para as plantas.

A presença do urânio disponível, nos solos e nas águas de rega, com capacidade para ser absorvido pelos vegetais cultivados e destinados ao consumo pela população da Cunha Baixa pode constituir um sério problema de saúde pública, pelo que, está a ser alvo de investigação no âmbito do projecto POCI/ECM/ /59188/2004.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pelo projecto PRA-XIS/2/2.1/CTA/235/94 e POCI/ECM/59188/2004 através do Programa POCI 2010, e o apoio dado pelo Centro de Petrologia e Geoquímica do Instituto Superior Técnico e Departamento de Ciências do Ambiente do Instituto Superior de Agronomia, da Universidade Técnica de Lisboa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANZECC - Australian and New Zealand Environment and Conservation Council 2000. *Water Quality Guidelines*. The Guidelines. Vol. 1. <http://www.mfe.govt.nz/issues/water/ANZECC/about.html>.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry 1999. Public Health Statment for Uranium. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/phs150.html>.
- 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.
- Bolle, J.N., Martin, H., Sondag, F. & Cardoso Fonseca, E. 1988. Evolution de la minéralogie de U dans les fractions granulométriques de sols et de sédiments de ruisseau dans l'environnement de la minéralisation uranifère de Horta da Vilarica (NE Portugal). *Geociências*, **3** (1-2): 303-312.
- Borovek, Z., Kríbek, B. & Tolar, V. 1979. Sorption of uranyl by humic acids. *Chemical Geology*, **27**: 39-46.
- 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.
- Cardoso Fonseca, E. 1982. Emploi de l'extraction chimique sélective séquentielle et détermination des phases-support du Pb et du Zn en milieu silico-alumineux lors de altération supergène: exemple du prospect de Sanguinheiro (SE Aveiro-Portugal). *Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal*, **62**: 335-359.
- 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.
- Dall' Aglio, M. 1971. A study of the circulation of uranium in the supergene environment in the Italian Alpine Range. *Geochimica Cosmochimica Acta*, **35**: 47-59.
- 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.
- Diehl, P. 2003. Uranium Mining and Milling Wastes: An Introduction. <http://www.antenna.nl/~wise/uranium/uwai.html>.
- Dhoum, R.T. & Evans, G.J. 1998. Evaluation of uranium and arsenic retention by soil from a low level radioactive waste management site using sequential extraction. *Applied Geochemistry*, **13** (4): 415-420.
- Ebbs, S.D., Brady D.J. & Kochian, L.V. 1998. Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *Journal Experimental Botany*, **49** (324):1183-1190.
- Finch, R. & Murakami, T. 1999. Systematics and Paragenesis of Uranium Minerals. In P.C. Burns & R. Finch (eds) *Uranium. Mineralogy, Geochemistry and the Environment. Reviews in Mineralogy*, Vol.

- 38, pp 92-179. Mineralogical Society of America, Washington.
- Gomny, C. 1997. *Optimisation d'un schéma de spéciation des métaux Pb, Zn, Cd et Cu: application a des sols pollues du Nord de la France*. Thèse de Doctorat Université Technologie de Compiègne, France.
- Gueniot, B., Munier-Lamy, C., Berthelin, J., Guillet, B. & Souchier, B. 1983. Comportement de l'uranium dans les pédogènes tempérées. *Scientifique Géologiques Mémoires*, **73**: 133-142.
- 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.
- <http://www.iambiente.pt/atlas/est/index.jsp>
Carta dos solos de Portugal. Unidades pedológicas, segundo o esquema da FAO para a carta dos solos da Europa, escala 1: 1 000 000.
- Langmuir, D. 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimical Cosmochimica Acta*, **42**: 547-569.
- Matos Dias, J.M & Costa, C.V.B. 1972. A região uranífera da Cunha Baixa-Quinta do Bispo. *Memórias e Notícias*, Publicações Museu Laboratório Mineralogia Geologia, Universidade Coimbra, **73**: 26-47.
- Neves, O. 2002. *Minas desactivadas e impactos geoquímicos ambientais. O caso da mina de urânio da Cunha Baixa (Viseu)*. Tese de Doutoramento em Engenharia de Minas. Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal.
- Neves, O., Abreu, M.M. & Matias, M.J. 2003. Comportamento do urânio, alumínio e manganês no milho cultivado em solos na área da mina de urânio da Cunha Baixa. *Memórias e Notícias*. Publicações Departamento Ciências Terra Museu Mineralógico Geológico, Universidade Coimbra, **nº2** (Nova Série): 265-278.
- 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.
- Ribera, D., Labrot, F., Tisnerat, G. & Narbonne, J.F. 1996. Uranium in the Environment: Occurrence, Transfer and Biological Effects. *Reviews Environmental Contamination Toxicology*, **146**: 53-80.
- Rose, A.W. 1994. Drainage geochemistry in uranium exploration. In M. Hale & J.A. Plant (eds) *Handbook of Exploration Geochemistry*, vol. 6, pp 559-599. Elsevier Science, Amsterdam.
- Schollenberger, C.J. & Simon, R.H. 1945. Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method. *Soil Science*, **59**: 13-24.
- Schwertmann, U. 1964. Differenzierung der Eisenoxide des Bodens. *Z., Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkund*, **105** (3): 194-202.
- Sheppard, M.I. & Stephenson, M. 1995. Critical evaluation of selective extraction methods for soils and sediments. In: R. Prost (ed.) *Contaminated Soils*, pp. 69-97. Les colloques 85, INRA, Paris.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C. & Bisson, M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, **51**: 844-851.
- Wrenn, M.D.E., Durbin, P.W., Willis, D.L. & Singh, N.P. 1987. The potential toxicity of uranium in water. *American Water Works Association Journal*, **79** (4): 177-184.