

Disponibilidade de Cu, Pb e Zn nas áreas mineiras de Canal Caveira e São Domingos – Faixa Piritosa Ibérica

Availability of Cu, Pb and Zn in Canal Caveira and São Domingos mine areas from Iberian Pyrite Belt

E.S. Santos¹, M.M. Abreu², M. B. Ferreira² & M.C.F. Magalhães³

RESUMO

Avaliou-se a disponibilidade do Cu, Pb e Zn nos solos das áreas mineiras de São Domingos e Canal Caveira (Faixa Piritosa Ibérica) com o objectivo de determinar a potencialidade de dispersão daqueles elementos no meio

Em ambas as áreas as concentrações totais dos elementos foram elevadas e a disponibilidade variou consoante as parcelas e, consequentemente, com as características dos solos. A fracção disponível de Pb é superior nos solos de Canal Caveira, contudo para o Zn observou-se o contrário. Em ambos os solos, a fracção de Cu disponível é <0,6 % da concentração total. Nos solos das duas minas, o Zn e Cu estão maioritariamente associados à fracção residual enquanto que o Pb está associado à fracção residual em São Domingos e à matéria orgânica em Canal Caveira. Estas áreas mineiras apresentam baixo risco ambiental relativamente ao Cu porém, o Pb e o Zn, em função da sua disponibilidade, podem afec-

tar a biodiversidade.

Palavras-chave: dispersão, disponibilidade, fases suporte, minas abandonadas.

ABSTRACT

Several mining areas are abandoned in the Iberian Pyrite Belt (IPB) leading to important points of environmental contamination. The potential and immediate environmental risk and impact on public health of hazardous elements from soil can be estimated from availability analysis. The aim of this study was to evaluate the availability of Cu, Pb and Zn in São Domingos and Canal Caveira mining areas located in the IPB.

Both mining areas had high soil elemental total concentrations. Metals availability changed with plots and, is related with soils characteristics. In Canal Caveira mine area, the Pb available fraction in soils was higher than in São

¹ Centro de Investigação em Ciências do Ambiente e Empresariais, Instituto Superior Dom Afonso III, Convento Espírito Santo, 8100-641 Loulé, e-mail: erika.santos@inuaf-studia.pt; ²Dept. Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa (TULisbon), Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa, e-mail: manuelaabreu@isa.utl.pt; marabferreira@gmail.com; ³Dep.de Química e CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, e-mail: mclara@ua.pt

Domingos soils however, the opposite was observed for Zn. The fractions of available Cu, in both mine soils, are <0.6 % of the total concentration. In both mining areas, Cu and Zn are mainly associated with the residual fraction, while Pb is associated with residual fraction in São Domingos and with organic matter in Canal Caveira soils.

Key-words: abandoned mines, availability, elements leaching, elements partitioning.

INTRODUÇÃO

A contínua actividade mineira na Faixa Piritosa Ibérica (FPI), em algumas áreas desde o período pré-romano, contribuiu para a degradação ambiental dessas áreas com a disposição no terreno de extensas escombreiras, em grande parte despidas de vegetação, que contêm concentrações elevadas de elementos contaminantes. A influência destes materiais nas águas e solos das áreas de exploração e sua envolvente traduz-se na possível contaminação destes meios. Actualmente, a maioria das minas da FPI estão abandonadas e apresentam elevados níveis de perigosidade ambiental (Oliveira *et al.*, 2002; Matos & Martins, 2006).

Embora o valor máximo admissível estabelecido, por várias organizações internacionais, para cada metal/metaloide seja baseado na concentração total do elemento no solo este, nem sempre é o mais correcto indicador da perigosidade que representam para o meio. De facto, a concentração total do elemento pode não corresponder àquela que na realidade está disponível para ser absorvida pelos organismos, não sendo por isso susceptível de provocar toxicidade e afectar a biodiversidade (Pichtel & Salt, 1998).

No solo os elementos distribuem-se pelas diferentes fases constituintes; fase líquida (em solução), ou associados à fase sólida através de vários mecanismos, tais como adsorção (específica e/ou não específica), co-precipitação e complexação (Navas & Lindhorfer, 2003; Adriano *et al.*, 2004). Os elementos vestigiais podem estar presentes no solo sob formas disponíveis para as plantas: solúveis na solução do solo e em posição de troca associados a colóides inorgânicos e orgânicos (Alloway, 1990; Tavares *et al.*, 2003). Porém, uma fracção importante da concentração total dos elementos pode estar, a curto ou médio prazo, numa forma não mobilizável, associada a fases sólidas (óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, etc.), formando complexos de superfície de esfera interna, ou sob forma quelatada, associados à matéria orgânica, ou ainda co-precipitados em fases sólidas pouco solúveis (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Adriano *et al.*, 2004).

As extracções simples ou sequenciais dos elementos químicos nos solos usando soluções extractantes específicas é essencial para avaliar a distribuição dos mesmos nas várias fracções do solo (solúvel, complexo de troca, associada à matéria orgânica, aos óxidos de Fe e Mn e à fracção residual). Indirectamente, avalia-se o tipo de ligações químicas estabelecidas e consequentemente a potencial mobilidade e disponibilidade dos elementos em relação ao conteúdo total dos mesmos no solo (Armienta *et al.*, 1996). Assim, a identificação das fases às quais os elementos no solo estão associados permite um melhor conhecimento dos processos geoquímicos envolvidos para a avaliação da sua potencial disponibilidade e indução de riscos no ambiente e na saúde pública (Kaasalainen & Yli-Halla, 2003; Kabata-Pendias, 2004; Adriano *et al.*, 2004).

O presente trabalho teve como objectivo avaliar a disponibilidade e a distribuição do

Cu, Pb e Zn pelas diferentes fases suporte em solos das áreas mineiras de São Domingos e Canal Caveira, ambas na FPI.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Amostragem e Materiais

As minas de São Domingos (concelho de Mértola) e Canal Caveira (concelho de Grândola), actualmente abandonadas, situam-se na FPI e foram exploradas desde os tempos pré-romanos e romanos. Na primeira, a actividade mineira iniciou-se com a extracção de Ag, Au e Cu a partir do gossan. Posteriormente, nos séculos XIX e XX, a exploração incidiu nos sulfuretos maciços de cobre com teores elevados de As, Zn e Pb (Quental et al., 2002). Na mina de Canal Caveira, a exploração mais recente ocorreu, de forma irregular, de 1854 a 1919, na parte superficial das massas de sulfuretos. Posteriormente, entre 1936 e 1970, a exploração baseou-se na produção de enxofre e ácido sulfúrico (Matos & Martins, 2006).

Devido à variabilidade dos materiais de escombreira seleccionaram-se duas áreas de amostragem na mina de São Domingos e uma área de amostragem na mina de Canal Caveira. Estas áreas foram subdivididas em três parcelas mais ou menos contíguas. Em cada parcela colheram-se amostras compostas de solo (~ 20 cm de profundidade). Uma das áreas de São Domingos (parcelas SD1, SD2 e SD3) situa-se numa escombreira constituída fundamentalmente por materiais de gossan e de rochas encaixantes. Os solos, colhidos na Primavera, são incipientes e desenvolveram-se sobre os materiais da escombreira. Nas outras parcelas de São Domingos (SD4, SD5 e SD6) colheram-se, no Outono, amostras de solos, também incipientes que se desenvolveram sobre materiais heterogéneos compostos por escórias,

cinzas de pirite e materiais do gossan. As parcelas da mina de Canal Caveira (C1, C2 e C3) foram amostradas no Outono numa área com solos incipientes de granulometria muito grosseira e essencialmente desenvolvidos sobre escórias modernas.

Métodos

Os solos (fracção <2 mm) foram caracterizados física e quimicamente, usando as metodologias descritas em Póvoas & Barral (1992): pH em água na proporção 1:2,5 (m/v); análise granulométrica por crivagem e sedimentação de acordo com a Lei de Stokes; 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; azoto total pelo método de Kjeldahl; P e K assimiláveis pelo método de Egner-Riehm. Os óxidos de Fe e de Mn foram determinados, respectivamente, pelos métodos de De Endredy (1963) e de Chao (1972).

A determinação do Cu, Pb e Zn total dos solos (fracção <2 mm) foi realizada nos Laboratórios Actlabs no Canadá (Activation Laboratories, 2006), por espectrofotometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente (ICP-EAS) após digestão ácida com HF, HClO₄, HNO₃ e HCl. A fracção disponível dos mesmos metais (solúvel em água e a fracção associada ao complexo de troca do solo) foi extraída com acetato de amónio 1 M (Schollenberger *et al.*, 1945; Kabata-Pendias, 2004). Para determinar a fracção dos metais associada aos óxidos de Mn, óxidos de Fe e matéria orgânica realizou-se uma extracção química parcial, em modo paralelo ou também designada por extracção simples, respectivamente com cloridrato de hidroxilamina (Chao, 1972), reagente Tamm, sob radiação U.V. (De Endredy, 1963) e pirofosfato de sódio (Gommy, 1997). A fracção residual

foi obtida por diferença entre o teor total dos metais e o somatório das respectivas concentrações nas fases suporte anteriormente descritas. As soluções resultantes das extracções realizadas nas amostras SD1, SD2 e SD3 foram posteriormente analisadas por espectrofotometria de absorção atómica em chama (F-AAS) e em câmara de grafite (GF-AAS) enquanto que, as das restantes amostras foram analisadas por espectrofotometria de emissão por plasma induzido acoplado a espectrometria de massa (ICP-MS).

A análise estatística dos resultados, nomeadamente as correlações bivariadas de Pearson para $p < 0,05$ entre as várias fracções dos elementos químicos e as características físico-químicas dos solos, foi realizada no programa SPSS 16.0 para o Windows.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características dos solos de São Domingos e Canal Caveira constam do Quadro 1.

Os solos amostrados em São Domingos apresentam maior heterogeneidade que os de Canal Caveira, devido à diversidade dos materiais originários dos solos. Relativamente ao pH, em São Domingos observaram-se valores baixos ($\text{pH} < 5$), devido a serem solos desenvolvidos sobre materiais que resultaram da oxidação da mineralização (gossan) ou de britados de pirite, contudo o solo da parcela SD4 apresentou pH neutro. Este facto pode estar associado à existência, nesta parcela, de cinzas e escórias que fazem parte dos materiais de

Quadro 1 – Caracterização dos solos nas diferentes parcelas provenientes das áreas mineiras de São Domingos (SD) e de Canal Caveira (C).

	Parcelas								
	São Domingos						Canal Caveira		
	SD1	SD2	SD3	SD4	SD5	SD6	C1	C2	C3
pH (H ₂ O)	4,5	4,3	4,7	6,9	4,4	4,7	6,1	5,3	5,2
CTC (cmol. kg ⁻¹)	10,7	8,7	8,5	47,4	17,0	9,5	28,8	22,2	22,1
Catiões de troca (cmol. kg ⁻¹)									
Ca	2,1	1,4	1,8	41,4	1,4	3,3	14,3	6,0	5,4
Mg	1,0	0,7	0,8	2,1	0,1	0,1	4,9	2,3	2,4
K	0,2	0,2	0,2	0,04	0,2	0,2	0,7	0,5	0,3
Na	0,08	0,08	0,06	0,06	0,04	0,01	0,1	0,1	0,1
C orgânico (g kg ⁻¹)	21,2	12	17,4	20,1	12,5	2,3	7,7	6,4	4,9
N total (mg kg ⁻¹)	55,3	39,9	53,2	14,1	14,5	11,6	26,4	37,6	8,7
K assimilável (mg kg ⁻¹)	123,4	83,2	110,7	464,8	65,6	34,9	323,7	215,8	194,4
P assimilável (mg kg ⁻¹)	2,4	1,3	2,7	182,4	0,2	<ld	74,2	7,0	2,6
Fe livre* (g kg ⁻¹)	75,8	74,3	83,7	12,3	11,3	13,4	14,7	13,5	14,1
Mn livre* (mg kg ⁻¹)	3,9	3,0	5,3	304	34,2	68,1	1631	760	955
Areia (g kg ⁻¹)	441	478	483	698	729	690	594	640	528
Limo (g/kg)	248	228	225	134	123	157	220	164	245
Argila (g/kg)	311	294	293	168	148	153	186	196	227

ld: limite de detecção; * Fe e Mn, respectivamente, nos óxidos de ferro e de manganés

substrato do solo. Em Canal Caveira, os valores de pH dos solos (5,1 – 6,2) são relativamente superiores aos da maioria de São Domingos pois, os materiais originários foram fundamentalmente escórias e eventualmente cinzas.

A capacidade de troca catiónica é média-baixa na maioria das parcelas de São Domingos (8,5 – 17,0 cmol_c kg⁻¹) e relativamente alta na parcela SD4 e em Canal Caveira (SD4: 47,4 cmol_c kg⁻¹; C: 22,1 – 28,8 cmol_c kg⁻¹) (Anónimo, 2000). Os valores mais altos de CTC devem estar relacionados com a mineralogia da fracção argilosa que será uma consequência dos materiais originários que, conforme referido, são muito semelhantes na parcela SD4 e em Canal Caveira. Estes materiais, essencialmente escórias e cinzas são também responsáveis pelos valores elevados do Ca e Mg de troca nestes solos.

Nutricionalmente os solos de ambas as áreas mineiras são pobres, com excepção dos solos da parcela SD4 e das parcelas de Canal Caveira relativamente ao P e K assimiláveis (Anónimo, 2000), no entanto as plantas que aí crescem, fundamentalmente dos géneros *Cistus* e *Erica* não evidenciavam sinais exteriores de carências. Os solos de São Domingos apresentam concentrações elevadas de Fe, na forma de óxidos, em particular os desenvolvidos sobre materiais de *gossan*, o que está de acordo com os materiais de origem (produtos de oxidação dos sulfuretos da mineralização). As concentrações de óxidos de Fe nas restantes parcelas de São Domingos e nas de Canal Caveira são relativamente semelhantes, variando entre 11,3 e 14,7 mg kg⁻¹. Os solos de São Domingos são relativamente mais pobres em óxidos de Mn do que os de Canal Caveira (SD: 3 – 304 mg Mn kg⁻¹; C: 760 – 1631 mg Mn kg⁻¹). Na Mina de São Domingos, e ainda em relação aos óxidos de Mn, os solos desenvolvidos sobre *gossan*

(SD1 a SD3) apresentaram os teores mais baixos (<5,3 mg Mn kg⁻¹), porém o solo da parcela SD4 apresenta um comportamento que se aproxima do dos solos de Canal Caveira. Quanto à textura, os solos desenvolvidos sobre *gossan* (SD1 – SD3) apresentam textura franco-argilosa, sendo os restantes solos da área de São Domingos de textura franco-arenosa. Os solos de Canal Caveira apresentam textura franca. De uma maneira geral, as diferenças existentes entre os solos das diferentes parcelas são resultantes dos materiais que lhes deram origem.

No Quadro 2 apresentam-se as concentrações totais e da fracção disponível do Cu, Pb e Zn nos solos das duas áreas mineiras e na Figura 1 estão representadas as percentagens relativamente ao total dos mesmos metais distribuídos pelas várias fracções do solo. Os solos apresentam teores totais em Cu, Pb e Zn elevados que ultrapassam, em regra, os valores máximos admissíveis pela legislação portuguesa (Quadro 2). São particularmente elevados os valores de Pb em todas as amostras e os de Cu nos solos desenvolvidos sobre escórias ou cinzas de pirite (C1 – C3 e SD4 – SD6). Estes valores indicam a necessidade de intervenção nestas áreas com o objectivo da sua remediação.

A fracção disponível de Cu nos solos de ambas as minas não está correlacionada com o teor total e representa menos de 0,6 % da concentração total, estando este metal associado maioritariamente à fracção residual (~50 % do total). Na parcela SD4, a distribuição do Cu pelas fases suporte do solo é diferente e indica, a médio prazo, maior risco ambiental, embora só 0,02 % do total esteja disponível. Isto deve-se ao facto de 37 % do total de Cu estar associado à matéria orgânica (MO), não representando risco imediato para os organismos, porém a mineralização da MO pode criar condições que levam à disponibilidade do elemento.

Quadro 2 – Concentrações totais e da fracção disponível (mg kg^{-1} de peso seco) de Cu, Pb e Zn nos solos das diferentes parcelas das áreas mineiras de São Domingos (SD) e de Canal Caveira (C).

	Parcelas									VMA* pelo Dec-Lei 118/06
	São Domingos						Canal Caveira			
	SD1	SD2	SD3	SD4	SD5	SD6	C1	C2	C3	
	Total									
Cu	237	231	210	1750	1310	743	500	382	339	50 (pH<5,5) 100 (5,5<pH<7,0)
Pb	7540	9210	5280	1940	5260	7360	8900	7799	5550	50 (pH<5,5) 300 (5,5<pH<7,0)
Zn	37	36	57	1010	464	342	514	193	363	150 (pH<5,5) 300 (5,5<pH<7,0)
	Fracção disponível (extraída com acetato de amónio)									
Cu	1,48	0,33	0,73	0,38	0,06	0,24	0,47	1,94	0,48	---
Pb	19,9	12,9	4,32	416,4	0,60	0,37	268,1	3,07	246,7	---
Zn	2,72	2,40	2,68	2,24	0,71	1,37	3,84	11,01	5,33	---

*VMA: Valor máximo admissível

A fracção disponível de Pb nos solos de São Domingos ($0,37 - 19,98 \text{ mg kg}^{-1}$), excepto na parcela SD4, é menor que nos de Canal Caveira porém, para ambas as áreas não existe correlação com o teor total do elemento. De maneira geral, parece existir baixo risco ambiental para o Pb em São Domingos devido à baixa disponibilidade do metal no solo relativamente ao teor total (<0,2 %). Contudo, o mesmo não se verifica na parcela SD4 (~21 % do Pb total) e em duas das parcelas de Canal Caveira (3 – 4,5 % do Pb total). Em São Domingos este metal está maioritariamente associado à fracção residual (61 – 85 % do teor total) contudo, em Canal Caveira cerca de 60 % do teor total do Pb está associado à MO, o que pode traduzir um potencial risco para o ecossistema aquando da decomposição da mesma. De facto, a variabilidade observada na associação do Pb à MO nas duas áreas mineiras (<1,68 % do teor total para São Domingos e ~60 % para Canal Caveira) parece relacionar-se com o conteúdo em MO (SD: $r=0,45$; C: $r=0,88$), podendo no caso de Canal Caveira ser uma fonte de dispersão para o ambiente. Para ambas as áreas, a contribuição dos óxidos de Fe para

a adsorção do Pb foi maior que a dos óxidos de Mn (14 – 34 % do teor total nos Ox. Fe; 0,05 - 10 % do teor total nos Ox. Mn), o que contraria Mckenzie (1980) quando refere que o Pb é mais adsorvido nos óxidos de Mn do que nos óxidos de Fe.

Embora os solos de São Domingos sejam muito heterogéneos em termos de concentração total de Zn este não se relaciona com a fracção disponível. No entanto, em Canal Caveira verificou-se uma forte correlação negativa entre esta fracção e o teor total ($r=-0,96$). A fracção disponível de Zn nos solos de São Domingos é menor que nos de Canal Caveira (São Domingos: $0,71-2,72 \text{ mg kg}^{-1}$; Canal Caveira: $3,84-11,01 \text{ mg kg}^{-1}$). O Zn está maioritariamente associado à fracção residual (42 – 74 % do teor total) em ambas as áreas mineiras, excepto para a parcela SD4. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Maskalland & Thornton (1998) e Kashem *et al.* (2007), para solos contaminados com Zn. Na parcela SD4 da mina de São Domingos, as fracções associadas aos óxidos de Fe e à matéria orgânica atingem cada uma cerca de 40 % do teor total de Zn. Tal facto estará provavelmente relacionado com o tipo de matéria

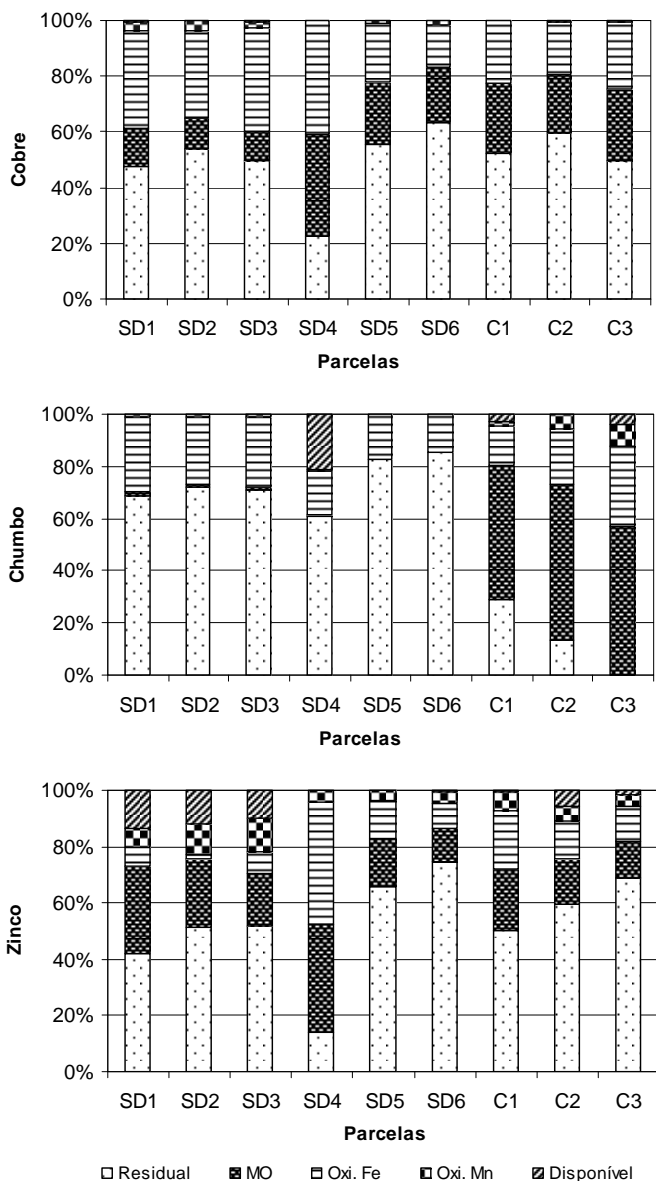


Figura 1 – Distribuição do Cu, Pb e Zn pelas fases suporte dos solos (residual, MO-matéria orgânica, Ox. Fe-óxidos de ferro, Ox. Mn-óxidos de manganês e disponível) da mina de São Domingos (SD) e de Canal Caveira (C).

orgânica presente neste solo e a consequente formação de complexos organo-metálicos

com o Zn (Kashem *et al.*, 2007). Esta fração orgânica pode, como já foi referido, ser

mineralizada e libertar, a curto prazo os elementos metálicos para o meio (Zhang *et al.*, 1997). Nos solos destas áreas mineiras, a fracção de Zn associada à matéria orgânica e aos óxidos de Mn relaciona-se ($r \sim 0,9$) com as concentrações respectivas de matéria orgânica e óxidos de Mn.

CONCLUSÕES

O conhecimento da disponibilidade dos elementos químicos vestigiais para os organismos é o primeiro passo para uma implementação eficiente de um programa de remediação de áreas contaminadas e da avaliação do potencial de dispersão desses elementos no meio. Os solos das áreas mineiras de São Domingos e Canal Caveira apresentam, de uma maneira geral, teores totais em Cu, Pb e Zn elevados que ultrapassam os valores máximos admissíveis pela legislação portuguesa. Contudo, nestes solos o Cu e o Zn apresentam baixo risco ambiental (possível lixiviação e absorção pelos organismos vivos) pois que estes elementos estão maioritariamente associados à fracção residual. Relativamente ao Pb apenas os solos de Canal Caveira podem, eventualmente, apresentar risco ambiental pois este elemento está essencialmente associado à matéria orgânica. Uma das parcelas de São Domingos (SD4) tem, para os três elementos químicos, comportamento diferente de todos os outros solos. As diferenças observadas na fracção disponível das áreas de amostragem parecem estar relacionadas com as características de cada solo e a consequente distribuição dos elementos pelas diferentes fases suporte.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Activation Laboratories, 2006. Code 1H –

Au + 48. Disponível em: http://www.actlabs.com/methsub_code1_h.htm [Acedido em 21 de Maio de 2007].

- Adriano, D.C., Wenzel, W.W., Vangronsveld, J. & Bolan, N.S. 2004. Role of assisted natural attenuation in environmental cleanup. *Geoderma*, 122: 121-142.
- Alloway, B. J. 1990. *Heavy metals in soils*. Blackie Press, Londres, U.K..
- Anónimo, 2000. *Manual de Fertilização das Culturas*. Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, INIA, Lisboa.
- 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.
- 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.
- Decreto-Lei nº 118/2006. *Diário da República*, I Série-A nº 118/06 de 21 de Junho de 2006: 4380-4388.
- 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.
- Gommy, 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.
- 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.
- Kashem, M.A., Sinfh, B.R. & Kawai, S. 2007. Mobility and distribution of cadmium, nickel and zinc in contaminated soil profiles from Bangladesh. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 77: 187-198.
- Maskall, J.E. & Thorntom, I. 1998. Chemical portioning of heavy metals in soils, clays and rocks at historical lead smelting sites. *Water Air and Soil Pollution*, 108: 391-409.
- 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. *Boletín Geológico y Minero*, 117: 289-304.
- McKenzie, R.M. 1980. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Australian Journal of Soil Research*, 18: 61-73.
- Navas, A. & Lindhorfer, H. 2003. Geochemical speciation of heavy metals in semiarid soils of Central Ebro Valley (Spain). *Environmental International*, 29: 61-68.
- Oliveira, J.S., Farinha, J., Matos, J.X., Ávila, P., Rosa, C., Machado, M., Daniel, F., Martins, L. & Leite, M. 2002. Diagnóstico ambiental das principais áreas mineiras degradadas do país. *Boletim de Minas do IGM*, 39(2): 67-85.
- 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.
- 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. Assessing and Monitoring the environmental impact of mining activities in Europe using advanced Earth Observation Techniques (MINEO) 5th FP-IST-1999-10337.
- Schollenberger, C.J. & Simon, R.H. 1945. Determination of exchange capacity and exchangeable bases in soil-ammonium acetate method. *Soil Science*, 59: 13-24.
- 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.
- Zhang, M., Alva, A.K., Li, Y.C. & Calvert, D.V. 1997. Chemical association of Cu, Zn, Mn and Pb in the selected sandy citrus soils. *Soil Science*, 162: 181-188.