

### Tin distribution in soils and plants, *Cistus ladanifer* L., in Neves Corvo mining area

M. J. Batista<sup>1</sup>, M. M. Abreu<sup>2</sup> & M. Serrano Pinto<sup>3</sup>

#### RESUMO

A área mineira de Neves Corvo inclui a Mina de Neves Corvo (MNC) cuja exploração teve início em 1988 para Cu e Sn e outras seis minas de Mn e Cu já abandonadas. Na região ocorrem formações geológicas do Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) hospedeiras dos sulfuretos maciços portadores das mineralizações e formações do grupo do Flysch compostas de xistos e grauvaques.

Neste trabalho, estudou-se a distribuição do estanho nos solos e a sua capacidade de absorção e translocação pelas plantas (*Cistus ladanifer* L.) na área mineira de Neves Corvo. As amostras foram colhidas em duas campanhas, entre 1971-72, cerca de 27 anos antes da laboração na MNC, e numa 2ª campanha (1998), 10 anos após o início da laboração desta mina, onde nos mesmos locais foram colhidos solos e plantas. As amostras de solos (horizonte superficial), de ambas as campanhas, e de plantas da 2ª campanha foram sujeitas a digestão com

quatro ácidos para análise total dos elementos por ICP-AES.

Os solos das duas campanhas, desenvolvidos no Flysch, apresentam as mesmas concentrações médias de Sn (2,9 mg kg<sup>-1</sup>), contrariamente ao que acontece nos solos que cobrem as formações do CVS cujas concentrações na 2ª campanha são cerca do dobro das da primeira (4,5 e 10,4 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente na 1ª e 2ª campanhas), notando-se assim a influência da actividade mineira nestas formações que são hospedeiras da mineralização de estanho. No entanto, em ambos os casos, os solos apresentam concentrações médias de Sn consideradas de fundo geoquímico.

Em geral, as plantas apresentam concentrações de Sn mais elevadas nas raízes do que na parte aérea. Os solos apresentam teores de Sn inferiores aos das plantas indicando que estas têm capacidade para acumular aquele elemento. Este facto, pode estar relacionado com a presença de estanho nos solos quase neutros, sob a forma de estanite, também observada nas mineralizações. Nas

<sup>1</sup> Dept. de Prospeção de Minérios Metálicos, INETI, Estrada da Portela, Zambujal Apartado 7586, 2721-866 Alfragide, e-mail: [joao.batista@ineti.pt](mailto:joao.batista@ineti.pt); <sup>2</sup>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>3</sup> Departamento de Geociências, Campus de Santiago, Universidade de Aveiro, 3810-193, Universidade de Aveiro, Aveiro, e-mail: [mpinto@ge.ua.pt](mailto:mpinto@ge.ua.pt)

plantas próximas da exploração da MNC, onde o pH do solo é mais ácido, os teores de Sn podem ser devidos à deposição de material particulado rico em Sn que será adsorvido via estomas.

O pH e as fases sólidas nas quais o estanho se encontra nos solos são determinantes para a sua disponibilidade no solo e capacidade para ser absorvido e translocado pelas plantas.

### ABSTRACT

The Neves Corvo mining area includes the Mina de Neves Corvo (MNC) that started exploitation in 1988 for Cu and Sn and six abandoned Mn and Cu mines.

The Volcano Sedimentary Complex (VSC) which hosts the massive sulphide deposits and the Flysch formations of schist and greywacke dominates the regional geology.

The aim of this study was to evaluate tin distribution in soils as well as the capacity to absorb and translocate this element for plants (*Cistus ladanifer* L.) growing in the MNC area. Samples were collected in two campaigns: the first, for soils, in 1971-72 before MNC existence; and the second campaign (1998), 10 years after mining exploitation began in MNC, for soils and plants in the same places sampled in the first campaign. Soil and plant samples were digested with four acids for total elements extraction and analysed by ICP-AES.

The soils developed from Flysch formations have the same average Sn concentrations in both campaigns ( $2.9 \text{ mg kg}^{-1}$ ). In contrast, the Sn concentration in soils developed on VSC in the second campaign were twice those ( $10.4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) from soils of the first campaign ( $4.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), reflecting mining. However, tin content in soils developed on both lithologies was considered as a

background concentration. Generally, plant roots have higher Sn concentrations than leaves. *C. ladanifer* plants presented highest Sn concentration than soils suggesting tin accumulation by these plants.

The soil pH and solid phases where tin was present were determinant factors for tin uptake and translocation from roots to shoots in *C. ladanifer* plants.

### INTRODUÇÃO

O estanho apresenta, geralmente, em rochas ricas em silício concentrações entre 2 a  $50 \text{ mg kg}^{-1}$  sendo a concentração média crustal de 2 a  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nos solos não contaminados ou não mineralizados, o teor de Sn não excede normalmente  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo em média de 1,1 a  $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$  os quais se encontram mais ou menos bem distribuídos nos horizontes superficiais dos solos (Bulten & Meinema, 1991). Porém, solos e sedimentos ricos em matéria orgânica podem concentrar estanho que atinge, respectivamente, valores de 80-100  $\text{mg kg}^{-1}$  e 239  $\text{mg kg}^{-1}$  (Alloway, 1995).

Em regra, o estanho apresenta fraca mobilidade no ambiente geoquímico secundário pois é fortemente adsorvido nos minerais argilosos presentes nos solos ou sedimentos. A mobilidade do estanho nesse ambiente é fundamentalmente física, sob a forma de cassiterite detrítica a qual se encontra em depósitos sedimentares, visto ser muito resistente à meteorização. Porém, quando ocorre mobilidade esta é altamente dependente do pH, acompanhando o comportamento do ferro(III) e do alumínio. A formação de complexos metilados de estanho por actividade biótica ou abiótica é uma das reacções químicas que podem ocorrer a partir das formas catiónicas ( $\text{Sn}^{2+}$  e  $\text{Sn}^{4+}$ ) (Séby *et al.*, 2001). A metilação inorgânica do estanho ocorre a  $\text{pH}=1$  (Bulten & Meinema,

1991). Este elemento tem também grande capacidade para formar complexos orgânicos solúveis e insolúveis (Kabata-Pendias & Pendias, 1985; Bulten & Meinema, 1991; Séby *et al.*, 2001).

A presença do estanho nas plantas não é essencial nem benéfica, embora estas tenham facilidade em absorver o elemento se este estiver presente na solução do solo. Porém, soluções com mais de  $40 \text{ mg L}^{-1}$  nos solos são consideradas tóxicas para a germinação das sementes (Bulten & Meinema, 1991). Kabata-Pendias & Pendias (1985) referem valores médios de estanho em plantas numa amplitude entre 20 e  $30 \text{ mg kg}^{-1}$ , sendo os valores mais baixos registados nas florestas da América Central, variando estes entre  $<0,04$  e  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em plantas desenvolvidas em solos mineralizados as concentrações de estanho podem variar entre 80 e  $300 \text{ mg kg}^{-1}$ . No entanto, em solos não contaminados, os vários autores referem que a maior parte do estanho se concentra nas raízes e, em zonas mineralizadas as plantas, os musgos e os líquenes em particular, podem acumular grandes quantidades do elemento. A assimilação do estanho pelas plantas pode ser superior em áreas onde este se encontra em forma de sulfuretos como a estanite, pois que estes minerais, quando sujeitos a oxidação, libertam o Sn que fica assim disponível para as plantas. Quando há ocorrência de cassiterite, este mineral, ao contrário da estanite, é muito estável não disponibilizando por isso facilmente o Sn (Alloway, 1995).

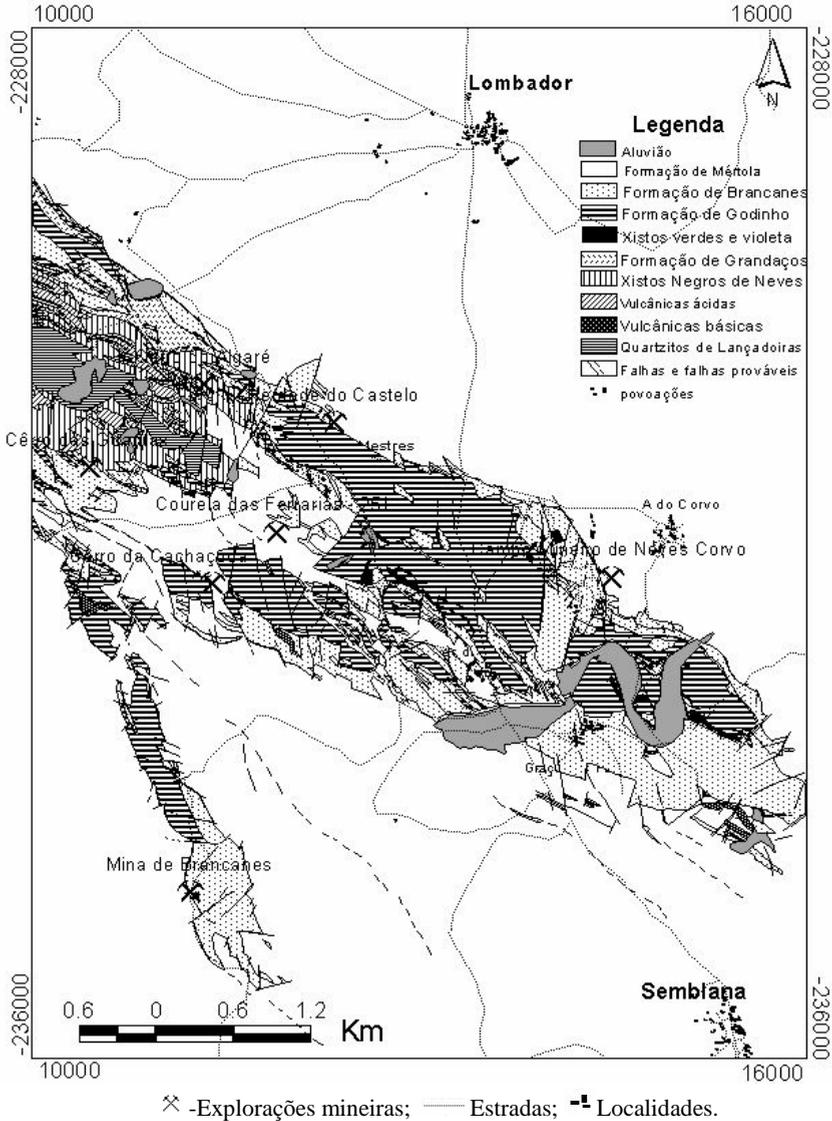
O objectivo deste trabalho foi o estudo da absorção e translocação do estanho nas plantas (*Cistus ladanifer* L.) desenvolvidas nos solos da área mineira de Neves Corvo, que inclui a mina de Neves Corvo, ainda em actividade e cuja exploração para Cu e Sn teve início em 1988, e seis outras minas abandonadas de Mn, Cu e pirite.

## ENQUADRAMENTO BIOFÍSICO DA ÁREA EM ESTUDO

A área de estudo situa-se na região mineira que inclui a mina de Neves Corvo (MNC), actualmente em actividade, e seis antigas minas: Brancanes, explorada para Cu; Courela das Ferrarias, Cêro da Cachaçuda, Herdade do Castelo e Cêro das Guaritas exploradas para Mn; e Cêro do Algaré explorada para Cu e pirite. A região em estudo situa-se no concelho de Castro Verde sendo limitada a norte pela povoação do Lombador e a sul pela de Semblana.

Geologicamente a MNC encontra-se na extremidade de um dos dois mais importantes anticlinais da Faixa Piritosa Ibérica, ou seja, o Anticlinal Neves Corvo-Rosário cuja orientação é NW-SE com vergência para SE, parte do qual (extremidade SE) está representado na Figura 1.

A sequência estratigráfica observável à superfície, é constituída da base para o topo por um conjunto de formações a seguir descritas. O Complexo Filito-Quartzítico (PQ) composto por xistos negros, quartzitos e calcários com conodontes está representado à superfície pelos Quartzitos de Lançadoiras a NW do anticlinal no mapa geológico da Figura 1. Por cima do PQ encontra-se uma unidade "Tufo-Brechóide" de xistos indiferenciados de composição filitosa, com um nível de quartzitos impuros no topo com calcários lenticulares associados. Superiormente à unidade "Tufo-Brechóide" encontram-se as formações da Sequência Autóctone do Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS). As estruturas que compõem o CVS dividem-se essencialmente em duas grandes sequências tectono-estratigráficas: a Sequência Autóctone e a Sequência Alóctone (Oliveira *et al.*, 1997).



**Figura 1** – Mapa Geológico da Região de Neves Corvo. Digitalizado a partir de LECA *et al.* (1983).

A Sequência Autóctone do CVS é constituída por três unidades tufo-brechóides compostas por xistos indiferenciados com nódulos carbonatados, possuindo essas unidades intercalações de rochas vulcânicas

ácidas (Carvalho & Ferreira, 1993; Oliveira *et al.*, 1997). Por cima destas unidades encontra-se a Formação de Neves composta por xistos negros com representação à superfície no sector NW do anticlinal (Figu-

ra 1). No topo desta Sequência Autóctone encontram-se os sulfuretos maciços em *stockwork*, o *rubané* e os sulfuretos em brecha. Por cima desta Sequência Autóctone, na coluna estratigráfica, encontra-se a Formação de Mértola (FM) do Grupo do Flysch do Baixo Alentejo caracterizada essencialmente por xistos e grauvaques.

A Sequência Alóctone que se segue é caracterizada na base por uma unidade de xistos cinzentos siliciosos e xistos negros grafitosos e piritosos com nódulos fosfático-siliciosos, rochas vulcânicas ácidas e sulfuretos maciços. A Sequência Alóctone é ainda constituída por duas unidades tectónicas compostas por formações do CVS onde as formações se repetem. Assim, estas unidades são compostas pelas seguintes formações: Formação de Grandãos representada por xistos siliciosos com nódulos carbonatados; Formação de Xistos Verdes e Violeta constituída pelos xistos verdes e violeta; Formação de Godinho composta por xistos siliciosos e tufitos; Formação de Brancanes constituída por xistos negros piritosos e grafitosos. As formações da Sequência Alóctone têm representação à superfície a SE do anticlinal no mapa geológico da Figura. 1. No topo encontra-se a Formação de Mértola composta por xistos e grauvaques pertencendo esta última ao Grupo do Flysch do Baixo Alentejo com maior representação no mapa geológico da Figura 1 (Leca *et al.*, 1983; Oliveira *et al.*, 1997).

A MNC tem sido explorada desde 1988 até a actualidade para cobre e estanho em calcopirite e cassiterite sendo também rica em outros metais como As, Pb e Zn além dos metais preciosos Au e Ag. O jazigo de Neves Corvo contém 3,6 Mt de minérios de estanho com teores neste metal compreendidos entre 17,7% e 1,49%. A mineralização estanífera principal é a cassiterite, no entanto, encontram-se concentrações de estanho em outros minerais presentes nestes

jazigos em especial sulfuretos de estanho como estanite e kesterite que ocorre, por vezes, parcialmente substituída por calcopirite e, pensa-se que, embora aparentemente a mineralização estanífera seja anterior à cuprífera, a formação dos sulfuretos de estanho estão na sua maior parte ligados às mineralizações de cobre (Gaspar, 1991; Relvas, 2000).

O clima da região é segundo a classificação de Thornthwaite D B'2 d a', isto é, semiárido, mesotérmico, com nulo ou pequeno excesso de água e pequena eficiência térmica na estação quente. O clima da região é influenciado tanto por massas de ar marinhas como continentais e mostra forte variação sazonal com frio no Inverno e temperaturas elevadas no Verão (Anónimo, 1994).

Os solos na maior parte da área de Neves Corvo foram classificados como Litossolos de Xistos ou Grauvaques, ocorrendo ainda Solos Mediterrâneos Pardos de Xistos e Grauvaques e Aluviossolos Modernos de Textura Ligeira a Mediana que correspondem aos solos envolventes da Ribeira de Oeiras (Carta de Solos de Portugal, 1964).

A vegetação natural da região é dominada por quatro tipos principais, dos quais três foram em tempos a vegetação dominante e que hoje se encontram em processo de degradação. O primeiro tipo constitui a Floresta Mediterrânea que é dominada pela família *Fagaceae*. O segundo tipo, Arbustos *Cistus*, cobre uma grande parte da planície Alentejana e é dominado pela família *Cistaceae* a mais comum, sendo essa a razão pela qual a planta utilizada neste estudo (*Cistus ladanifer* L.) pertence àquela família. A Estepe faz actualmente parte da vegetação mais comum da região e é composta por ervas rasteiras que servem muitas vezes de pasto. A Vegetação Ribeirinha é caracterizada por espécies submersas (Alves *et al.*, 1994; Richards, 1995).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo foram escolhidas do arquivo do ex-Instituto Geológico e Mineiro 187 amostras do horizonte superficial de solos colhidos nos anos 1971-72 do século XX e designados como solos da 1ª campanha. Colheram-se também em 1998 e em 218 locais, amostras do horizonte superficial de solos e de estevas (apenas em 19 locais sendo amostradas as componentes raízes e folhas) nestes desenvolvidas, respeitando a malha de amostragem previamente escolhida para a primeira campanha. Estes solos são aqui designados como solos da 2ª campanha. A esteva (*Cistus ladanifer L.*) foi escolhida para este estudo, por ser a planta do tipo arbusto com melhor distribuição, embora heterogênea, na região, além de, como já foi referido, pertencer à família *Cistaceae* que domina a planície Alentejana. Determinaram-se os teores totais de Sn nas raízes e folhas das estevas, após lavagem abundante em água corrente e destilada, e na fracção <0,18 mm das amostras dos solos, por ICP-AES após digestão das amostras por quatro ácidos ( $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ ). Foi ainda determinado o pH dos solos da 2ª campanha numa suspensão solo/água na proporção de 1/2,5 (p/p).

O controlo de qualidade dos resultados foi baseado num padrão interno do laboratório repetido sete vezes para determinar o erro instrumental e de análise. Foi assim determinado o rigor analítico que foi considerado elevado no caso do Sn. Com amostras duplicadas no campo foi feita a análise de variância que se constatou muito superior ao valor crítico e portanto os erros de amostragem e análise foram considerados pouco significativos. Após a preparação física foram ainda separadas réplicas analíticas que permitiram testar a reprodutibilidade analítica, considerada média no caso do Sn. Estas determinações dos erros basearam-se

em procedimentos indicados por Garrett (1969), Michie & Garrett (1972), Ramsey *et al.* (1992) e Thompson (1992). Os duplicados são utilizados neste estudo apenas para controlo de qualidade, assim os cálculos estatísticos não resultam da média entre as amostras duplicadas num determinado local.

Foi calculado o Coeficiente de Absorção Biológica (CAB) como descrito no trabalho de Kovalevskii (1979) e que corresponde à razão entre a concentração de Sn total na planta e a concentração de Sn total no solo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro 1 apresentam-se os resultados obtidos para os solos e plantas da área mineira de Neves Corvo. Nos solos da 2ª campanha, observam-se teores máximos muito mais elevados de estanho do que nos solos colhidos na 1ª campanha, teores estes que ocorrem em amostras mais próximas da MNC devido à sua exploração a partir dos jazigos de Neves Corvo. Em termos da média geométrica, os teores de estanho dos solos colhidos na 2ª campanha são semelhantes aos teores na 1ª campanha (3,2 e 3,3  $\text{mg kg}^{-1}$  respectivamente; Quadro 1).

Os teores médios mundiais das concentrações totais de estanho variam entre 1 e 10  $\text{mg kg}^{-1}$ , verificando-se assim que, as concentrações de Sn nas amostras de solos colhidas em ambas as campanhas apresentam níveis médios considerados de fundo geoquímico (Bulten & Meinema, 1991).

No horizonte superficial dos solos da 1ª campanha as concentrações de Sn variam entre 1 e 13  $\text{mg kg}^{-1}$  ocorrendo as mais elevadas nos solos correspondentes ao alinhamento litológico NW-SE, mais precisamente a NW, na região de Lançadouras onde os solos se desenvolveram a partir das rochas vulcânicas ácidas do CVS

**QUADRO 1 - Concentração do Sn total ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) e pH no horizonte superficial de um conjunto de solos e de um conjunto de estevas nas componentes folha e raiz e dados estatísticos básicos para o total de solos da 1ª e 2ª campanhas. Coeficientes de absorção biológica (CAB) das estevas.**

Solo/planta (2ª campanha)	Litologia	Solo		Planta		CAB
		pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Total*	Folhas	Raiz	
11A	FF	6,2	3	2,9	7,6	3,5
42A	FF	6,4	3	11,0	7,9	6,3
77A	XNN	6,2	2	2,5	4,7	3,6
79A	TA	6,4	4	15,7	82,7	24,6
82A	XNN	6,3	10	1,8	38,1	4,0
83A	XNN	5,0	3	5,1	8,9	4,6
87A	FF	6,4	5	11,9	9,4	4,2
111A	FF	5,2	18	8,4	11,4	1,1
112A	XB	5,9	7	3,0	6,5	1,4
113A	XB	5,0	73	20,2	9,2	0,4
114A	FF	5,6	6	11,0	3,4	2,4
115A	FF	5,7	41	18,8	9,8	0,7
145A	AA	3,5	178	13,2	36,3	0,3
146A	AA	4,0	99	14,7	10,0	0,2
174A	FF	6,0	2	2,7	10,3	6,5
175A	FF	5,3	3	3,6	8,5	4,0
176A	FF	5,8	5	2,5	4,8	1,5
187A	FF	5,4	3	4,2	6,9	3,7
190A	FF	5,5	3	2,7	8,6	3,8
Solos 1ªCamp.	Mínimo	Máximo	M.geo	Med CVS	Med Flysch	
187 amost	1	13	3,3	4,5	2,9	
Solos 2ªCamp	Mínimo	Máximo	M.geo	Med CVS	Med Flysch	
218 amost	1	178	3,2	10,4	2,9	

\* Fração  $<0,18$  mm; FF-Formação do Flysch; XNN-Xistos Negros de Neves; TA-Tufos ácidos; XB-Xistos de Brancanes, AA-Aluvião; amost-amostras; Camp-campanha; M. geo-média geométrica; Med CVS-média nos solos das formações do CVS; Med Flysch-média nos solos das formações do Flysch

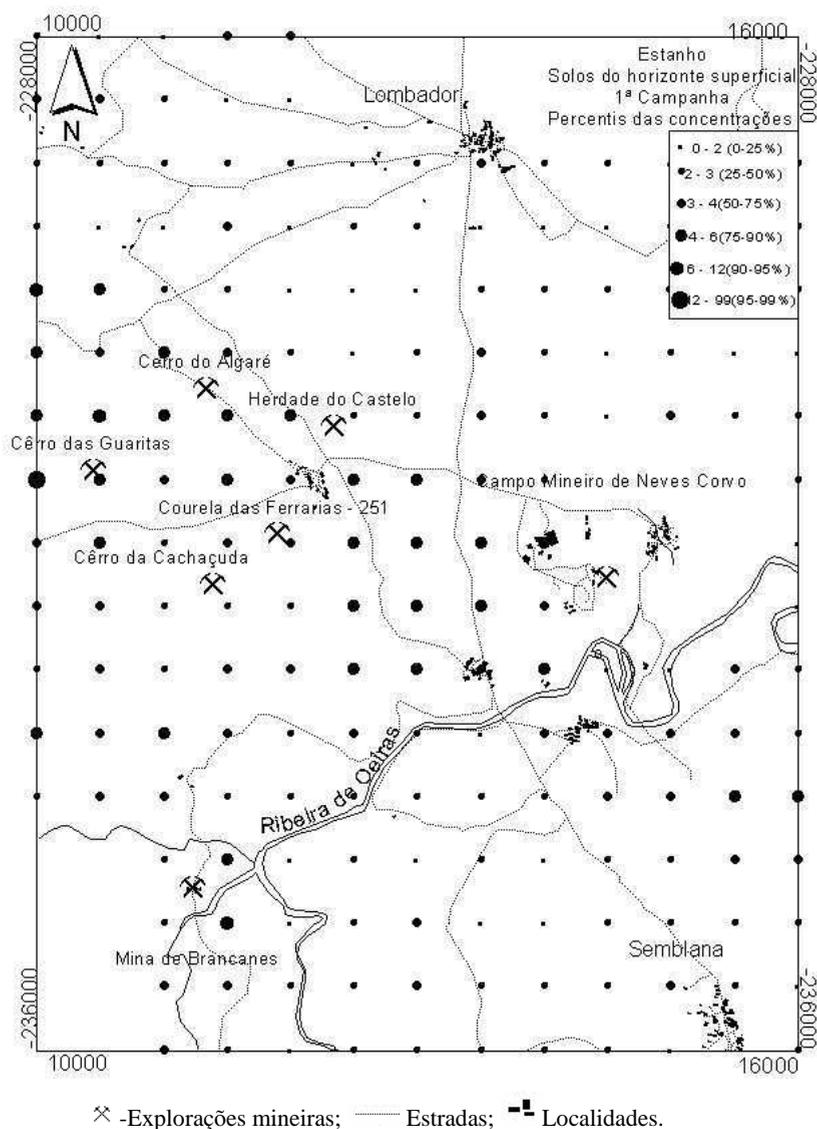
(Figuras 1 e 2). De facto, as formações do CVS são, no geral, mais ricas em Sn do que as formações do Flysch.

Relativamente aos solos da 2ª campanha os teores de Sn variam no horizonte superficial dos solos entre 1 e 178  $\text{mg kg}^{-1}$  sendo os mais elevados junto à mina de Neves Corvo e a sul desta, junto à Ribeira de Oeiras, isto é, claramente influenciados pela exploração mineira actual (Figura 3).

Os solos desenvolvidos no Flysch em ambas as campanhas apresentam as mesmas concentrações médias de Sn ( $2,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ), contrariamente ao que acontece nos solos que cobrem as formações do CVS cujos teores na 2ª campanha são cerca do dobro dos da primeira campanha (10,4 e  $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente) (Figura 3).

Relativamente às plantas as concentrações de Sn são mais elevadas nas raízes do que nas folhas, estando estes resultados de acordo com os obtidos por autores como Kabata-Pendias & Pendias (1985), Adriano (1986) e Alloway (1995) que referem que, em condições de solos não poluídos o estanho fica principalmente retido na raiz da planta.

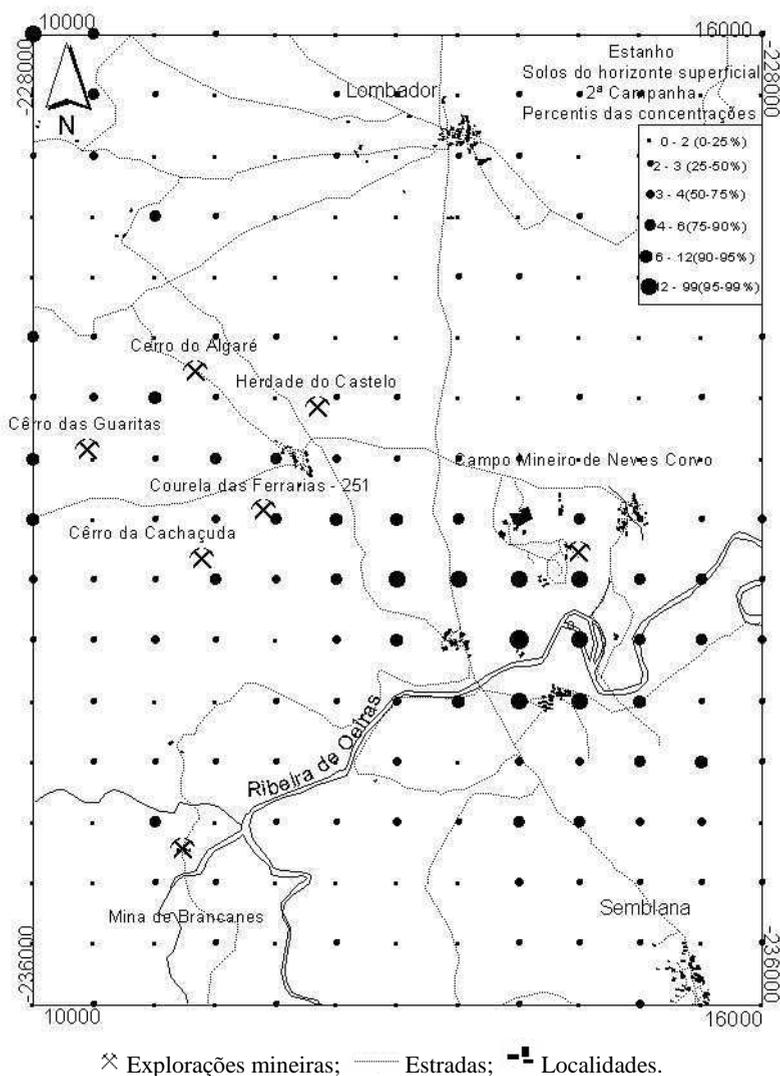
Alguns locais amostrados para solo e planta apresentaram resultados que revelaram comportamento interessante. Assim, a amostra 79A, cujo solo desenvolvido a partir de rochas vulcânicas ácidas (tufos), com pH igual a 6,4 contém apenas  $4 \text{ mg kg}^{-1}$  de Sn. Porém, a planta colhida no mesmo local apresenta teores elevados de Sn nas raízes ( $82,68 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e nas folhas ( $15,65 \text{ mg kg}^{-1}$ )



**Figura 2** – Mapa de concentrações de estanho ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no horizonte superficial na 1ª Campanha dos solos (1971-1972) da região mineira de Neves Corvo.

(Quadro 1 e Figura 4). Uma tão grande diferença entre as concentrações de Sn na planta e no solo pode dever-se, possivelmente, às formas de Sn mais disponíveis neste solo, e por isso facilmente absorvidas

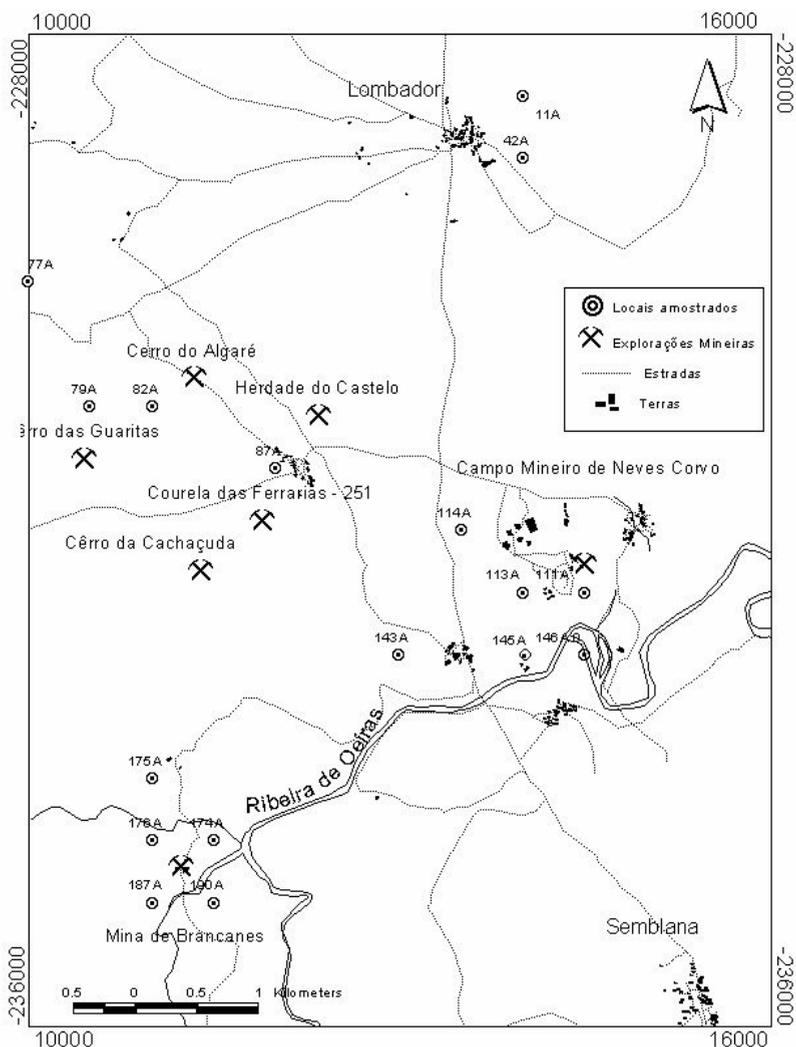
pelas plantas. A biodisponibilidade do Sn é, segundo Rüdell (2003), maior em solos com pH neutro ou até alcalino o que se comprova no presente trabalho onde as concentrações mais elevadas nas raízes



**Figura 3** - Mapa de concentrações de estanho ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) no horizonte superficial na 2ª Campanha dos solos (1998) da região mineira de Neves Corvo.

ocorrem em plantas desenvolvidas em solos de pH quase neutro, à excepção da amostra 145A (Quadro 1). Por outro lado, observaram-se nas amostras dos solos 145A e 146A as concentrações mais elevadas de Sn, embora estas amostras, colhidas junto à Ribeira de Oeiras a sul da MNC

(Figura 4) apresentem valores de pH, respectivamente, de 3,5 e 4,0. Além disso, nestes dois locais próximos da MNC os teores de Sn nas estevas são bastante baixos comparativamente aos teores totais nos solos (Quadro 1). De facto, os valores de CAB são respectivamente de 0,3 e 0,2 para



**Figura 4** – Mapa de localização das explorações mineiras e das amostras de esteva.

as amostras 145A e 146A. Neste caso, as fases minerais onde se encontra o Sn poderão ter influenciado a baixa disponibilidade do Sn e, conseqüente, a absorção por parte da planta, pois que na MNC o principal mineral onde o Sn se encontra é a cassiterite, mineral muito resistente à meteorização e que por isso não liberta facilmente o Sn para o meio.

A origem do estanho nos solos da área está essencialmente relacionada com as rochas a partir das quais estes solos se formaram e mineralizações nelas contidas. Os solos da 2ª campanha podem ter sido enriquecidos em Sn tanto pela actividade mineira, por remoção dos materiais provenientes da mineralização, como pelo processo de beneficiação do minério de

estanho que, altamente concentrado e de pequenas dimensões, pode facilmente ser transportado por via aérea sob forma particulada vindo a depositar-se na superfície dos solos e/ou das folhas das plantas. A presença de sulfuretos estaníferos junto das outras minas abandonadas da área em estudo pode justificar as elevadas concentrações encontradas nos solos da 1ª campanha junto destas explorações. Por outro lado, a retenção do estanho nos óxidos de manganês e de ferro e nos minerais argilosos pode justificar ainda os valores actuais de Sn encontrados nestes solos superficiais, que por esse facto não foram lixiviados.

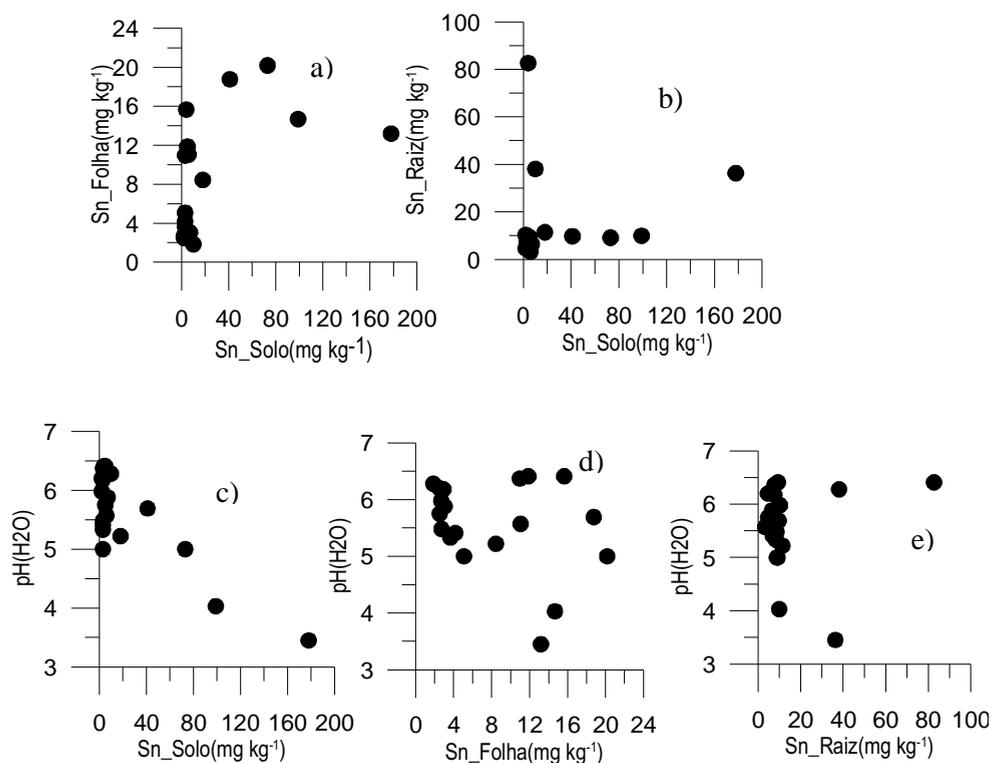
Segundo vários autores, entre os quais se citam Kabata-Pendias & Pendias (1985), Bulten *et al.* (1991) e Séby *et al.* (2001), quantidades significativas de matéria orgânica podem também reter o Sn presente nos solos. No entanto, de acordo com o conteúdo em carbono orgânico determinado no solo 82A ( $35,5 \text{ g kg}^{-1}$ ) representativo dos solos da região e dos respectivos valores em matéria orgânica e ainda, a classificação dos solos e o clima desta região, este parâmetro não terá um papel significativo na retenção do Sn nestes solos.

As concentrações de Sn nas estevas são, em aproximadamente 80% das plantas estudadas, superiores às dos solos (Quadro 1). Além disso, o elemento acumula-se na raiz pois apresenta aí concentrações médias superiores às dos solos onde essas estevas se desenvolveram. Os resultados obtidos neste estudo para as estevas são opostos aos relatados para espécies vegetais (*Quercus* e *Bétulas*) colhidas em áreas mineralizadas em Sn e Cu do Sudoeste de Inglaterra (Millman, 1957). De facto, na área mineira de Wheal Jane onde aquelas plantas foram utilizadas como indicador de prospecção mineral de Sn verificou-se

que o elemento foi translocado da raiz para as folhas e frutos. Porém, comparando os teores de Sn nos solos e nas plantas concluiu-se que as plantas apresentavam valores muito baixos de Sn quando comparados com os teores presentes no solo (Millman, 1957). A presença de Sn no solo nesta região mineira do Sudoeste de Inglaterra sob a forma de cassiterite, mineral pouco solúvel, é a razão invocada por Millman (1957) para as altas concentrações de Sn nos solos e baixas nas plantas. A existência de cassiterite na mineralização estanífera pode também explicar algumas situações semelhantes observadas na área da MNC.

Os diagramas da Figura 5 mostram que a relação entre as concentrações de Sn nas folhas (a) e nas raízes (b) das estevas com as concentrações de Sn nos solos não é muito nítida, havendo no entanto uma tendência para que as concentrações em Sn mais elevadas nos solos correspondam às mais elevadas nas folhas. Para as raízes esta relação é um pouco diferente pois, aparentemente, as raízes apresentam dois comportamentos distintos.

A Figura 5 representa ainda a relação das concentrações de Sn no solo (c) nas folhas (d) e raízes (e) da esteva com o pH do solo. Nos diagramas que relacionam o solo (c), a folha (d) e a raiz (e) da planta com o pH do solo, conclui-se que na maior parte das amostras destas três matrizes, aos valores de pH mais altos correspondem concentrações de Sn mais baixas. Ocorrem, no entanto, excepções como é o caso das raízes onde a concentrações mais altas de Sn correspondem valores de pH elevados e, no caso das folhas, onde concentrações elevadas de Sn ocorrem tanto para pH mais baixo como para pH mais elevado. Assim, as plantas que se encontram em solos mais acidificados, o que acontece mais próximo da MNC, poderão ter absorvido Sn por via aérea devido à



**Figura 5** - Representação da relação do Sn respectivamente no solo-folha (a) e solo-raíz (b). Representação da relação: Sn-solo e pH no solo (c); Sn-folha e pH no solo (d); Sn-raíz e pH no solo (e)

actividade mineira e assim apresentar maiores concentrações nas folhas, em solos com pH mais baixo. Por outro lado, as maiores concentrações de Sn nas raízes ocorrem em solos quase neutros, menos influenciados pela actividade mineira actual, mas nos quais o estanho se pode encontrar sob formas mais disponíveis para as plantas o que estará de acordo com os resultados obtidos por Millman (1957), Séby *et al.* (2001) e Rüdél (2003) que afirmam estar o Sn mais disponível em solos com pH neutro ou até um pouco alcalino.

Estas observações são reforçadas pelos valores de CAB (Quadro 1) que são mais baixos para as plantas colhidas em solos que apresentam as mais elevadas concentrações

de Sn, tais como os solos próximos da MNC cujos teores de Sn se devem à presença de cassiterite devida à actividade mineira e nas plantas, essencialmente nas folhas, à deposição de material particulado rico em Sn que poderá ser absorvido através dos estomas. Os valores de CAB mais elevados foram calculados em áreas não afectadas pela actividade mineira actual o que pode ser resultado da presença do estanho em fases mais disponíveis e móveis nos solos, apresentando, por isso, as plantas destas áreas teores de Sn mais elevados. Em geral, a concentração de Sn nas estevas é mais elevada do que nos solos, sugerindo a acumulação do elemento por parte destas plantas.

Existem possivelmente outros factores

não contemplados neste estudo relacionados com a própria planta e com as características dos solos que podem condicionar a disponibilidade do estanho no solo, a capacidade de absorção do elemento pelas estevas e a sua translocação da raiz para as folhas.

## CONCLUSÕES

As concentrações médias de Sn nos solos de ambas as campanhas são semelhantes entre si e às concentrações médias para a generalidade dos solos não contaminados.

As concentrações mais elevadas de Sn nos solos da 2ª campanha referem-se a amostras colhidas junto à área de exploração de Neves Corvo, e parecem estar relacionadas com a exploração das mineralizações. Também nos solos da 1ª campanha os teores mais altos do elemento, embora mais baixos do que os da 2ª campanha, estão associados à presença de sulfuretos estaníferos junto às antigas explorações mineiras. Nos solos desenvolvidos nas formações litológicas encaixantes da mineralização os teores em Sn não são significativos embora sejam mais elevados do que nos solos desenvolvidos nas formações do grupo do Flysch.

As plantas colhidas nas proximidades da MNC apresentam os teores mais elevados de Sn nas folhas em consequência, possivelmente, da absorção foliar a partir do material particulado transportado por via aérea. Ao nível da raiz, as plantas com maior teor em Sn foram colhidas na área de Lançadoiras onde os solos com pH próximo da neutralidade se desenvolveram nas formações autóctones do CVS que contêm estanite. Este mineral liberta por oxidação o estanho que, sob formas solúveis terá sido facilmente absorvido pelas plantas e imobilizado nas raízes. A

presença de estanho nas estevas, elemento considerado pouco solúvel, em quantidades relativamente elevadas, particularmente nas raízes, poderá também dever-se à existência nos solos de espécies orgânicas solúveis de Sn ou a processos de metilação do elemento.

As estevas parecem ser plantas acumuladoras de Sn pois os teores do elemento são, em aproximadamente 80% das plantas estudadas, superiores aos que se encontram nos solos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à empresa SOMINCOR a disponibilização de informação bem como as facilidades de acesso à área em estudo para recolha das amostras. O primeiro autor beneficiou de uma bolsa para doutoramento do Programa PRAXIS XXI.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adriano, D. C. 1986. *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. Springer-Verlag New York Inc.
- Alloway, B. J. 1995. *Heavy metals in soils*. Blackie Academic e Professional, Sec ed.
- Alves, A.M.; Sarmento, P.; Rosário, L.; Cruz, S.C.; Branquinho, C.; Catarino, F.; Jones, M.; Graça, M.; Santos, L. & Coimbra, C.N. 1994. Habitats e comunidades Naturais do Campo Branco, elencos riquezas e situações sensíveis. *Relatório produzido para o Departamento de Ambiente da Empresa SOMINCOR*.
- Anónimo 1994. Actualização do Plano de Lavra da Mina de Neves Corvo SOMINCOR *Arquivo do Instituto Geológico e Mineiro*.

- Bulten, E. J. & Meinema H. A. 1991. Tin. In: E Merian (ed) *Metals and Their Compounds in the Environment: Occurrence, Analysis and Biological Relevance* pp. 1243-1256. VCH. The Netherlands.
- Carta de Solos de Portugal 1964. *Classificação e caracterização dos solos de Portugal - Região a Sul do Rio Tejo*. Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Agricultura, Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário.
- Carvalho, P. & Ferreira, A. 1993. Geologia de Neves Corvo: Estado Actual do Conhecimento. *Simpósio de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica, APIMINERAL, Évora, Portugal Mineral*, **33**: 1.11-1 - 1.11-21.
- Garrett, R.G. 1969. The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Economic Geology*, **64**: 568-574.
- Gaspar, O. 1991. Paragenesis of the Neves-Corvo volcanogenic massive sulphides. *Comun. Serv. Geol. Portuga*, **77**: 27-52.
- Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. 1985. *Trace elements in soils and plants*. 1st edition, CRC Press, Inc.
- Kovalevskii, A L. 1979. *Biogeochemical Exploration for Mineral Deposits*. Oxonian Press PVT, Nova Deli.
- Leca, X., Ribeiro, A., Oliveira, J. T., Brandão Silva, J., Albouy, L.; Carvalho, P. & Merino, H. 1983. Cadre Geologique des Mineralisations de Neves Corvo, Baixo-Alentejo, Portugal, Litostratigraphie, Paleogeographie et Tectonique. *Mémoire du B. R. G. M.*, **121**.
- Michie, U. M. & Garrett, R. G. 1972. Discussions: The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. *Economic Geology*, **68**: 281-284.
- Millman, A.P. 1957. Biogeochemical investigations in areas of copper-tin mineralizations in south-west England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **12**: 85-93.
- Oliveira, J.T.; Carvalho, P.; Pereira, Z.; Pacheco, N.; Fernandes, J. P. & Korn, D. 1997. Stratigraphy of the Neves Corvo Mine Region. *SEG Neves Corvo Field Conference Abstracts*, pp. 86-87. Lisboa.
- Ramsey, M.H.; Thompson, M.; Hale, M. 1992. Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance. *Journal of Geochemical Exploration*, **44**: 23-36.
- Relvas, J.M.R.S. 2000. *Geology and Metallogenesis at the Neves Corvo Deposit, Portugal*. Tese de Doutoramento pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- Richards, D.G. 1995. *Environmental Geochemistry of Heavy Metals in a Portuguese River Basin*. M. Phil. Thesis, University of Liverpool.
- Rüdel, H. 2003. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **56**:180-189.
- Séby, F.; Potin-Gautier, M.; Giffaut, & Donars, F. X. 2001. A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65 (18)**: 3041-3053.
- Thompson, M. 1992. Data quality in applied geochemistry: the requirements, and how to achieve them. *Journal of Geochemical Exploration*, **44**:2-22.