

ACUMULAÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE ELEMENTOS VESTIGIAIS EM *CISTUS LADANIFER* L. DE ÁREAS MINEIRAS DA FPI PORTUGUESA

ACCUMULATION AND TRANSLOCATION OF TRACE ELEMENTS IN *CISTUS LADANIFER* L. FROM IPB PORTUGUESE MINING AREAS

M^a Manuela Abreu¹, Erika Santos^{1,2}, Eliana Fernandes², M^a João Batista³ e Mara Ferreira¹

RESUMO

Avaliou-se a capacidade de acumulação e translocação de As, Cu, Pb e Zn em populações de *Cistus ladanifer* L. que colonizam as áreas mineiras de Brancanes, São Domingos, Chança e Caveira (FPI-Portuguesa) e duas áreas controlo (Caldeirão, Pomarão). Os solos de São Domingos e Caveira apresentaram elevadas concentrações totais de As, Cu e Pb. As áreas mineiras de Brancanes e Chança podem ser consideradas em processo de atenuação natural relativamente ao impacto gerado pela actividade mineira que cessou há cerca de um século.

As plantas são acumuladoras de Zn (excepto as de Caveira). O Pb na parte aérea das plantas das áreas controlo e São Domingos excede as concentrações consideradas fitotóxicas. A concentração de elementos vestigiais nas plantas é inferior ao máximo tolerável

para animais domésticos. Esta espécie pode ser usada na fitoestabilização de outras áreas mineiras, pois as concentrações totais no solo não influenciaram o comportamento das diferentes populações.

Palavras-chave: Áreas mineiras abandonadas, *Cistus ladanifer* L., elementos vestigiais, Faixa Piritosa Ibérica

ABSTRACT

The accumulation and translocation of As, Cu, Pb and Zn in different *Cistus ladanifer* L. populations colonizing mine areas of Brancanes, São Domingos, Chança and Caveira (Portuguese Iberian Pyrite Belt) and two control areas (Caldeirão and Pomarão) was evaluated. Soils from São Domingos and Caveira presented the greatest total concen-

¹ Unidade de Investigação Química Ambiental (UIQA), Instituto Superior de Agronomia, Universidade Técnica de Lisboa (TULisbon), Tapada da Ajuda, 1399-017 Lisboa - Portugal. manuelaabreu@isa.utl.pt;

² Centro de Investigação em Ciências do Ambiente e Empresariais (CICAE), Instituto Superior Dom Afonso III, Convento Espírito Santo, 8100-641 Loulé - Portugal; ³ Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), Estrada da Portela, Apartado 7586, 2721-866, Alfragide - Portugal

trations of As, Cu and Pb. Brancanes and Chança mine areas might be considered in natural attenuation processes relatively to the past mining activity that cessed about one century ago.

Plants are, except those from Caveira mine area, Zn accumulators. The concentration of Pb in plants (aerial part) from the control and São Domingos areas are within the range considered phytotoxic. Trace elements concentrations in plants are below the domestic animal toxicity limits. *Cistus ladanifer* might be used in phytostabilization programs of other mine areas as trace elements concentrations in soils did not influence the behaviour of the different plant populations.

Key-words: Abandoned mining areas, *Cistus ladanifer* L., Iberian Pyrite Belt, trace elements.

INTRODUÇÃO

Na Faixa Piritosa Ibérica (FPI) existem áreas mineiras abandonadas em distintos períodos e que possuem, algumas delas, graves problemas ambientais. Apesar de nestas áreas ocorrerem factores de stresse para as plantas, relacionados com as características do solo e as condições meteorológicas da área, crescem aí algumas espécies arbustivas autóctones que melhoram as características do ecossistema.

O *Cistus ladanifer* L. (esteva) é um arbusto que cresce naturalmente na área mediterrânea num vasto gradiente de latitude, clima e tipos de solo (Kidd *et al.*, 2004). Esta espécie cresce em áreas sujeitas a diferentes condições de stresse, nomeadamente: elevada radiação solar e temperatura, baixos conteúdos de água e matéria orgânica no solo, elevadas concentrações de elementos vestigiais no solo e baixo pH. Esta espécie apresenta por isso elevada plasticidade tendo desenvolvido

mecanismos de tolerância aos vários factores de stresse (Nuñez-Oliveira *et al.*, 1996; Santos *et al.*, 2009). Em zonas mineiras da FPI coloniza e cresce com muita frequência onde a maioria das plantas tem dificuldade em sobreviver (Murciego *et al.*, 2007; Abreu e Magalhães, 2009). Embora apresente pequeno porte, alguns indivíduos podem atingir até 2,5 m de altura (Correia, 2002). Desde a antiguidade, a esteva tem sido usada como planta medicinal bem como para a produção de ládano e óleo essencial (Correia, 2002; Aziz *et al.*, 2006).

O *Cistus ladanifer* tem sido alvo de alguns estudos, sobretudo no âmbito de áreas mineiras (Pratas, 1996; Alvarenga *et al.*, 2004; Pratas *et al.*, 2005; Santos *et al.*, 2009) referindo-se a sua potencial utilização para a fitoestabilização de áreas contaminadas por elementos vestigiais. A esta planta tem sido reconhecida 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 (Batista, 2003; Freitas *et al.*, 2004; Lázaro *et al.*, 2006; Murciego *et al.*, 2007; Batista *et al.*, 2009; Santos *et al.*, 2009). As estevas podem contribuir para acelerar os processos de meteorização e pedogénese e melhorar as características físico-químicas dos solos incipientes (Antrossolos ou Leptossolos) das áreas mineiras. Além disso, podem também minimizar a dispersão dos elementos químicos contaminantes e ainda, porque são pioneiras, contribuir para a instalação de outras espécies vegetais (Abreu e Magalhães, 2009).

Este estudo teve como objectivo avaliar a capacidade de acumulação e translocação de As, Cu, Pb e Zn de diferentes populações de *Cistus ladanifer* que crescem espontaneamente em quatro áreas mineiras abandonadas da FPI Portuguesa (Brancanes, São Domingos, Chança e Caveira) onde as concentrações de elementos vestigiais são relativamente variáveis. Comparam-se estas populações com as que crescem em duas áreas não con-

taminadas do Pomarão e Caldeirão. Pretende-se também avaliar a capacidade desta espécie para fitoestabilização de outras áreas mineiras com características semelhantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Caracterização das áreas de estudo

Para este estudo seleccionaram-se quatro áreas mineiras abandonadas da FPI Portuguesa (Brancanes, Caveira, Chança e São Domingos) e duas áreas não contaminadas com elementos vestigiais (Caldeirão e Pomarão).

A área mineira de Brancanes localiza-se no concelho de Castro Verde, a sudoeste da mina de Neves Corvo em formações geológicas do Complexo Vulcano Sedimentar, e a formação aflorante é a Formação de Mértola, de idade Carbónica, composta por turbiditos de origem marinha (Carvalho e Ferreira, 1993). A mina de Brancanes foi explorada para Cu, em lavra subterrânea, até final do século XIX em filão quartzoso no subsector Pomarão-Castro Verde.

A área mineira do Chança está localizada na região do Baixo Alentejo, Concelho de Mértola a cerca de 5 km a SE da Mina de São Domingos. Esta mina, abandonada no princípio do século XX, consistia de uma pequena jazida de pirite maciça acompanhada de rara calcopirite e blenda, que apresentava à superfície um *gossan* constituído por hematite, goethite, sílica e possível cuprite (Alvarenga *et al.*, 2002). A exploração do minério ocorreu exclusivamente em lavra subterrânea.

A área mineira de São Domingos situa-se também no concelho de Mértola. Nesta área, a exploração mineira iniciou-se nos tempos pré-romanos, tendo conhecido na era romana uma forte exploração, a partir do *gossan*, testemunhada pela quantidade importante de

escórias datadas dessa época. Na mina de São Domingos foi extraído Au, Ag, Cu e S cessando a sua exploração nos anos 60 do século XX. Nos séculos XIX e XX, a exploração teve maior incidência nos sulfuretos maciços de Cu com teores elevados de As, Zn e Pb, tendo ocorrido em lavra subterrânea (Quental *et al.*, 2002).

A mina de Caveira pertence ao concelho de Grândola e situa-se a NO da mina de São Domingos. A exploração da mina remonta à época romana e nos tempos modernos, de 1854 até 1919, realizou-se de uma forma irregular na parte superficial das massas de sulfuretos. Posteriormente, entre 1936 e a década de mil novecentos e setenta, quando ocorreu o seu encerramento, a exploração da mina, em lavra subterrânea baseou-se na produção de S e H₂SO₄ (Matos e Martins, 2006).

Os dois locais de referência para este estudo situam-se no Pomarão e na Serra do Caldeirão. O Pomarão está localizado na margem direita do rio Guadiana, a 18 km da mina de São Domingos (Concelho de Mértola), tendo sido o porto a partir do qual o minério proveniente de São Domingos era exportado para Inglaterra. O substrato litológico é constituído por xistos e grauvaques incluídos na Formação de Mértola, do Grupo do Flysh do Baixo Alentejo (Oliveira *et al.*, 1990). A Serra do Caldeirão localiza-se no Sul de Portugal, no sotavento Algarvio. A litologia da área estudada insere-se, fundamentalmente, no complexo de xistos argilosos e grauvaques incluídos na Formação de Mira, do Grupo do Flysh do Baixo Alentejo (Oliveira *et al.*, 1992).

O clima nas áreas de Chança, São Domingos e Pomarão é tipicamente mediterrâneo, caracterizando-se por verões longos, quentes e secos e por invernos moderadamente frios e húmidos. A precipitação média anual é de 456 mm (INMG, 1990) e ocorre maioritariamente no inverno e de uma forma irregu-

lar. Nas áreas de Brancanes e Caveira, o clima é também do tipo mediterrâneo com precipitações médias anuais, respectivamente, de 432 e 500 mm (INMG, 1990). Na Serra do Caldeirão, embora o clima seja igualmente do tipo mediterrâneo, as temperaturas são mais amenas no verão, pois está situada a 475 m de altitude, e a precipitação média anual é de 991 mm (INMG, 1990).

Materiais

Para este estudo colheram-se, nas quatro áreas mineiras e nas duas áreas não contaminadas, amostras compósitas (um mínimo de três subamostras) de solos (0-15/20 cm de profundidade) e plantas de *Cistus ladanifer* (parte aérea e, com excepção de São Domingos, Pomarão e Caldeirão, também a parte radicular) nos mesmos locais de colheita dos solos. Cada amostra de plantas resultou de uma mistura homogénea de 15 indivíduos nas áreas do Caldeirão, Pomarão e São Domingos e nas restantes áreas de pelo menos três indivíduos, por cada amostra compósita de solo. Os solos são incipientes (Antrossolos e Leptossolos) e desenvolveram-se sobre diferentes substratos. A área de amostragem em São Domingos, onde foram colhidas amostras em três subáreas situadas na zona envolvente da corta da mina, mais precisamente a NNE desta, faz parte de uma grande escombreira constituída fundamentalmente por materiais resultantes da exploração do chapéu de ferro (*gossan*) e rochas encaixantes. Os solos de Caveira (duas amostras) desenvolveram-se sobre escórias modernas, e no Chança desenvolveram-se sobre materiais de *gossan* (três amostras) e sobre britados de pirite e rocha encaixante (três amostras). A área de amostragem na Serra do Caldeirão situa-se na aldeia do Barranco do Velho, e a do Pomarão a cerca de 2 km do porto do

Pomarão e a 25 m da antiga linha-férrea por onde era transportado o minério, sendo os solos (três amostras em cada área) provenientes de rochas do complexo xisto grauváquico. Os solos da área mineira de Brancanes (cinco amostras) também se desenvolveram sobre formações de xisto.

Métodos

Após secagem à temperatura ambiente, os solos foram homogeneizados e crivados. A fracção <2 mm dos solos foi caracterizada física e quimicamente (Póvoas e Barral, 1992): pH em água (1:2,5 m/v); análise granulométrica; C orgânico por oxidação por via húmida; capacidade de troca catiónica (CTC) e catiões de troca (método do acetato de amónio a pH 7); N total (método de Kjeldahl) e P e K extraíveis (método de Egner-Riehm).

A análise química total de As, Cu, Pb e Zn nos solos (fracção <2 mm) foi realizada por análise instrumental por activação de neutrões (INAA) ou espectrofotometria de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente (ICP-EAS) após digestão ácida com HF+HClO₄+HNO₃+HCl (ActLabs, 2010a).

O material vegetal foi lavado abundantemente em água corrente, seguida de água destilada, seco a 40 °C e finamente moído. A parte aérea das estevas (folhas) colhidas em São Domingos, Caldeirão e Pomarão foi analisada por espectrofotometria de absorção atómica em chama (F-AAS), espectrofotometria de absorção atómica em câmara de grafite (GF-AAS) e com geração de hidretos (GH-AAS) após extracção através de digestão ácida com HNO₃ concentrado sob pressão. As amostras da parte aérea e raiz colhidas nas restantes áreas (Brancanes, Caveira e Chança) foram reduzidas a cinzas (475 °C) e posteriormente sujeitas a digestão ácida com HNO₃,

sendo em seguida quantificados os elementos químicos por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, ICP-MS (ActLabs, 2010b).

Calcularam-se os coeficientes de transferência solo-planta ($CT = [\text{elemento na parte aérea da planta}]/[\text{total do elemento no solo}]$) e os coeficientes de translocação ($[\text{elemento na parte aérea}]/[\text{elemento na raiz}]$). Uma espécie é considerada acumuladora de um elemento químico quando apresenta um coeficiente de transferência >1 . O coeficiente de translocação indica a mobilidade do elemento entre a parte radicular e a parte aérea. Plantas que concentram os elementos vestigiais na parte aérea não são aconselháveis para recuperação ambiental em termos de fitoestabilização, pois constituem uma possível fonte de transferência de elementos químicos tóxicos na cadeia trófica.

Os dados foram analisados através da comparação de grupos de médias “1-Way ANOVA”. Comparam-se médias das concentrações dos elementos químicos, através do teste de Tukey, no solo, raiz ou parte aérea entre pares de todos os grupos de áreas mineiras, com o objectivo de avaliar, entre estes, quais tinham média significativamente diferente ($p < 0,05$). Considerando que também foram estudados dois grupos de controlo (Pomarão e Caldeirão), foi ainda utilizado o teste de Dunnett no sentido de comparar os grupos de áreas mineiras com cada grupo de controlo. O uso dos dois testes foi necessário, por o número de indivíduos ser diferente em cada área e, por nos grupos de controlo não terem sido analisadas as raízes das plantas. É ainda de salientar que alguns dos pares não foram validados porque o nível de significância era muito baixo (este nível depende do número de graus de liberdade, directamente ligado ao número de indivíduos).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As características dos solos amostrados nas áreas mineiras e áreas de controlo constam do Quadro 1. Os solos apresentam uma variabilidade relativamente ampla em relação ao pH (3,7 a 6,2), em função dos materiais que lhes deram origem, e podem classificar-se desde muito ácidos a pouco ácidos.

A capacidade de troca catiónica é média-baixa a baixa na maioria dos solos, porém os solos da área de Caveira apresentam valores de CTC elevados ($22 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$). Tendo em conta que a textura dos solos de Caveira é grosseira (franco-arenosa) e que a matéria orgânica apresenta também valores baixos ($8,5\text{-}11 \text{ g kg}^{-1}$), estes valores de CTC devem estar relacionados com o tipo de minerais argilosos desses solos. As concentrações mais elevadas de C orgânico foram determinadas nos solos colhidos nas áreas mais húmidas como o Caldeirão e algumas zonas na área mineira do Chança em solos desenvolvidos sobre materiais de *gossan*. A concentração de K extraível é variável, mas na maioria dos solos pode considerar-se alta e está dependente do tipo dos materiais de substrato. Os valores do N total são também muito variáveis, porém em todos os solos a concentração em P extraível é muito baixa ($<10 \text{ mg kg}^{-1}$) apesar disso, as plantas de *Cistus ladanifer* colhidas nas diferentes áreas não evidenciavam sinais exteriores de carências.

Os solos das áreas mineiras apresentam valores bastante diferentes para as concentrações totais de As, Cu, Pb e Zn. Considerando a legislação da Comunidade Autónoma do País Basco (Urzelai *et al.*, 2000) para protecção dos ecossistemas, com excepção do Zn, as concentrações dos elementos nas áreas mineiras de Caveira, Chança e São Domingos ultrapassam, em geral, os valores máximos admitidos (35 mg As kg^{-1} ; $250 \text{ mg Cu kg}^{-1}$; $330 \text{ mg Pb kg}^{-1}$; $840 \text{ mg Zn kg}^{-1}$).

Na área de Brancanes apenas uma amostra de solo apresenta concentração em As acima do limite máximo. Relativamente ao Cu, no Chança apenas os solos desenvolvidos sobre britados de pirite apresentam concentrações acima dos valores máximos admitidos pela Comunidade Autónoma do País Basco (Urzelai *et al.*, 2000) e em São Domingos estão mesmo ligeiramente abaixo destes valores, embora de acordo com a legislação portuguesa (Decreto-Lei n.º 276/2009) ultrapassem o máximo admissível (50 mg Cu kg⁻¹). No Chança, o Pb está dentro dos valores admitidos para efeitos de protecção do ambiente.

As menores concentrações dos elementos químicos observadas nos solos do Chança e Brancanes, em particular do As e Pb, mas

também do Cu, podem relacionar-se com a existência de uma atenuação natural já que estas minas se encontram abandonadas há cerca de um século.

A Figura 1 permite comparar o comportamento do *C. ladanifer*, em termos de concentração do As e dos metais na parte aérea e raiz, face às concentrações dos mesmos elementos no solo. Por outro lado, no quadro 2 apresentam-se as diferenças significativas obtidas através da comparação das médias das concentrações. Apesar das concentrações de As nos solos de São Domingos e Caveira serem diferentes, embora só significativamente diferentes em relação às áreas controlo, as populações de esteva não apresentam, de uma maneira geral, variação na

Quadro 1 – Concentração total (mg kg⁻¹) de As, Cu, Pb e Zn e características físico-químicas dos solos das áreas mineiras de Brancanes, Caveira, Chança e São Domingos e das áreas de controlo do Caldeirão e Pomarão (não contaminadas). (Os valores indicam o intervalo entre o mínimo e o máximo)

| | Áreas mineiras | | | | Áreas de controlo | |
|--|----------------|-------------|-----------|--------------|-------------------|-----------|
| | Brancanes | Caveira | Chança | São Domingos | Caldeirão | Pomarão |
| pH (H ₂ O) | 5,4-6,2 | 5,2-5,3 | 3,7-5,6 | 4,3-4,7 | 5,4-5,7 | 5,9-6,0 |
| CTC (cmol _c kg ⁻¹) | - | 22,1-22,2 | 7,2-18,5 | 8,5-10,7 | 14,5-16,2 | 7,5-8,2 |
| C orgânico (g kg ⁻¹) | 7,9-35,5 | 4,9-6,4 | 13,8-33,6 | 12,0-21,2 | 38,2-43,1 | 9,3-14,9 |
| N total (mg kg ⁻¹) | - | 8,7-37,6 | - | 39,9-55,3 | 138,6-163,1 | 56,7-62,3 |
| K extraível (mg kg ⁻¹) | - | 194,4-215,8 | 49,6-93,6 | 83,2-123,4 | 143,1-168,3 | 79,7-82,8 |
| P extraível (mg kg ⁻¹) | - | 2,6-7,0 | 2,1-13,0 | 1,3-2,7 | 3,6-6,3 | 1,4-1,7 |
| Textura | FL | FS | FL | FAL | FL | FL |
| As | 12-45 | 666-1280 | 63-141 | 1940-3030 | 18-20 | 15-16 |
| Cu | 28-67 | 339-382 | 30-504 | 210-237 | 43-87 | 99-171 |
| Pb | 12-38 | 5550-7790 | 48-119 | 5280-9210 | 37-67 | 36-55 |
| Zn | 32-59 | 193-363 | 32-121 | 36-57 | 43-93 | 63-93 |

FL=Franco-limoso; FS= Franco-arenoso; FAL= Franco-argilo-limoso.

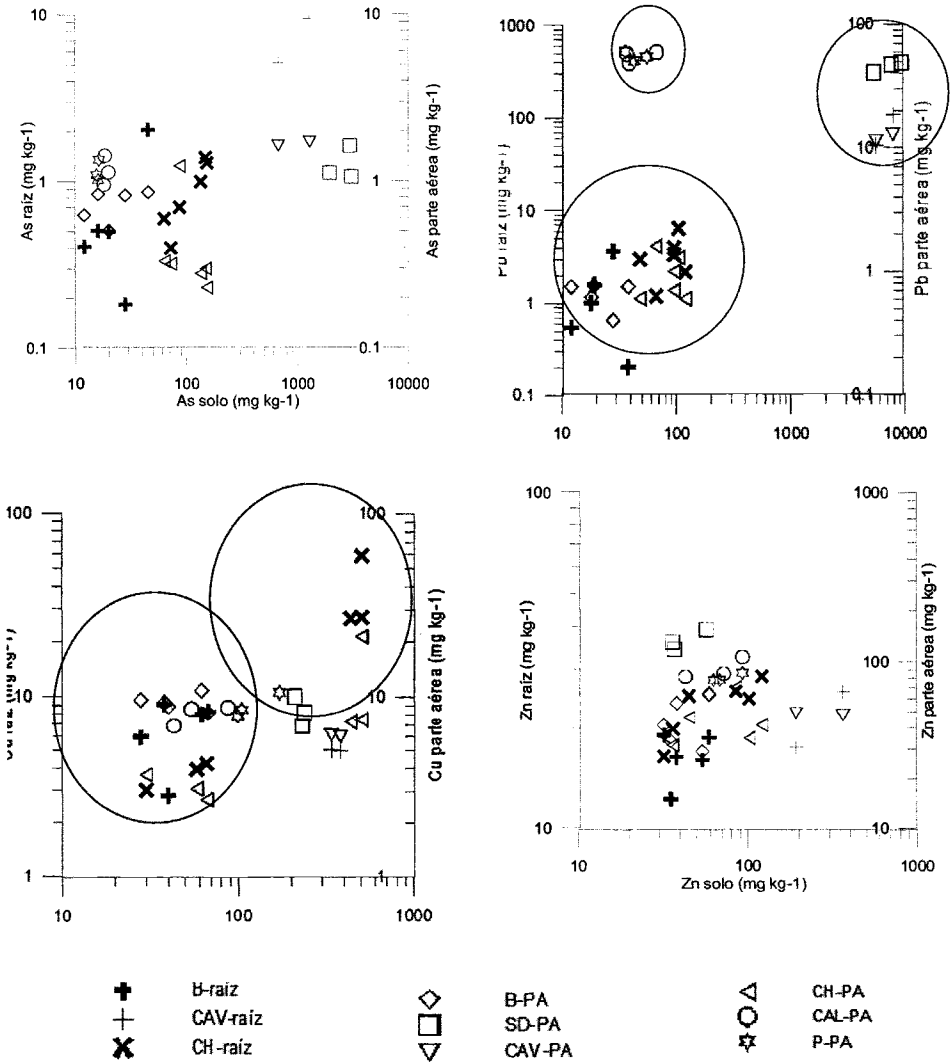


Figura 1 – Comparação das concentrações de As, Pb, Cu e Zn no *Cistus ladanifer* (parte aérea-PA e raiz) e nos solos das áreas mineiras de Brançanes (B), Caveira (CAV), Chança (CH) e São Domingos (SD) e nas áreas controlo de Caldeirão (CAL) e Pomarão (P).

concentração deste elemento na parte aérea (<1,7 mg As kg⁻¹). No entanto, ao nível da raiz, as plantas de Caveira apresentam concentrações mais elevadas do que as de Brançanes (Figura 1 e Quadro 2).

A concentração de Cu na parte aérea (6-11 mg kg⁻¹, excepção de uma amostra no Chança com 21 mg kg⁻¹) e na raiz (3-9 mg kg⁻¹, excepção de três amostras no Chança com 27 e 58 mg kg⁻¹) das estevas é, em geral, muito

semelhante nas várias áreas, apesar da heterogeneidade das concentrações deste elemento nos solos (28-504 mg kg⁻¹). Este facto, pode estar associado a diferenças na concentração da fracção disponível do elemento no solo ou, ao nível da planta, à distinta absorção do elemento químico, transporte no xilema e acumulação nas células das folhas (Clemens *et al.*, 2002).

Relativamente ao Pb, o *C. ladanifer* tem um comportamento algo aleatório, pois nas áreas controlo a concentração deste elemento químico na parte aérea das plantas é superior ao obtido para as áreas mineiras independentemente da concentração total do elemento no solo (Figura 1). Assim, as plantas colhidas nas áreas não contaminadas contêm entre 48 e 60 mg Pb kg⁻¹, o que corresponde a cerca de quatro vezes mais Pb do que o contido nas plantas de Caveira, e concentrações relativamente próximas das de São Domingos (máximo de 49 mg Pb kg⁻¹). No entanto, os solos destas áreas mineiras apresentam concentrações em Pb da mesma ordem de grandeza e significativamente superiores (100 a 200 vezes) às das áreas controlo (Quadros 1 e 2). Embora os solos colhidos no Chança e em Brancanes apresentem concentrações de Pb

semelhantes aos do Pomarão e Caldeirão, as plantas destas áreas não contaminadas também apresentam concentrações de Pb superiores (cerca de 50 a 60 vezes) às das áreas mineiras. É ainda de salientar que as plantas de Caveira apresentam maior concentração de Pb nas raízes (entre 8 e 500 vezes mais) que a população do Chança (Figura 1 e Quadro 2). Todos estes factos podem sugerir a existência de distintas formas de Pb no solo que condicionam as taxas de absorção, retenção nas raízes e transporte para a parte aérea (Yang *et al.*, 1993; Sharma e Dubey, 2005) bem como, diferentes concentrações do elemento na fracção disponível no solo.

A concentração de Pb nas plantas de São Domingos e das áreas controlo atingiu valores considerados tóxicos para as plantas (30-300 mg Pb kg⁻¹; Kabata Pendias e Pendias, 2001), no entanto estas não apresentavam quaisquer sinais visíveis de toxicidade sugerindo uma elevada tolerância da espécie a este elemento.

O *C. ladanifer* apresenta nas áreas de estudo um comportamento variável relativamente ao Zn; concentrações mais altas na parte aérea das plantas provenientes das áreas controlo e em São Domingos, embora não se

Quadro 2 – Diferenças significativas obtidas através da comparação das médias das concentrações de As, Cu, Pb e Zn dos grupos das populações de *Cistus ladanifer* e solos das áreas mineiras (Brancanes, Caveira, Chança e São Domingos; teste de Tukey $p < 0,05$), e destas com cada uma das áreas controlo (Caldeirão e Pomarão; teste Dunnett $p < 0,05$)

| | Brancanes | Chança | Caveira | São Domingos |
|---------------------|-------------------------------------|--|---|---|
| Brancanes | | | | |
| Chanca | Zn _R * | | | |
| Caveira | As _R * | Pb _R * | | |
| São Domingos | (a) | (a) | (a) | |
| Caldeirão | Pb _{PA} , Zn _{PA} | Pb _{PA} , Zn _{PA} , As _{PA} | Pb _{PA} , Zn _S , Zn _{PA} , As _S | Pb _{PA} , Zn _{PA} As _S , Pb _S |
| Pomarão | Pb _{PA} , Zn _{PA} | Pb _{PA} , Zn _{PA} , As _{PA} | Pb _{PA} , Zn _{PA} , As _S , Pb _S | Pb _{PA} , Zn _{PA} , As _S , Pb _S |

*Teste de Tukey; PA: parte aérea das plantas; R: raiz das plantas; S: solo; (a) Não foram determinadas diferenças significativas entre pares em nenhum dos testes.

observem diferenças significativas entre as concentrações daquele elemento nos solos. As concentrações de Zn nas raízes das plantas de Brancanes e Chança foram diferentes entre si, independentemente de uma variação significativa entre os pares relativos às concentrações no solo (Figura 1 e Quadro 2). Estes resultados podem relacionar-se com a existência de diferentes concentrações na fracção disponível de Zn no solo das diferentes áreas e ainda da sua capacidade de translocação para a parte aérea.

As plantas de São Domingos foram as únicas que apresentaram na parte aérea valores de Zn considerados fitotóxicos (100-400 mg Zn kg⁻¹; Kabata Pendias e Pendias, 2001), porém estas plantas não mostravam sinais visíveis de toxicidade sugerindo uma elevada tolerância ao Zn.

A variabilidade das concentrações dos elementos químicos estudados nesta espécie pode também ser influenciada pela coexistência, absorção e/ou translocação de outros elementos vestigiais na planta, bem como pelas condições ambientais existentes em cada local (Kabata Pendias e Pendias, 2001).

Quando se comparam as médias dos grupos das populações de *C. ladanifer* colhidas em áreas mineiras e em áreas controlo (Quadro 2) observa-se uma clara distinção entre os grupos de controlo e os grupos das áreas mineiras, relativamente à concentração na parte aérea das estevas do As, Pb e Zn. De uma maneira geral, o desvio das áreas de Brancanes e Chança das outras áreas mineiras, embora com baixo nível de significância entre os pares, pode sugerir a ocorrência de uma estabilização química natural (atenuação natural) da contaminação em elementos vestigiais nos solos das áreas onde a exploração mineira terminou, no caso de Brancanes no final do século XIX e no Chança nos anos trinta do século XX. Esta atenuação natural terá sido, em parte, devido à instalação da

vegetação da qual o *C. ladanifer* é uma das espécies dominantes.

As concentrações dos elementos químicos estudados nas plantas não ultrapassam o limite de toxicidade para animais domésticos (30 mg As kg⁻¹; 40 mg Cu kg⁻¹; 100 mg Pb kg⁻¹ e 500 mg Zn kg⁻¹; Mendez e Maier, 2008) o que permite a utilização desta espécie em programas de fitoestabilização de solos contaminados nestes metais.

Os valores do coeficiente de transferência dos elementos solo-planta e do coeficiente de translocação dos elementos químicos para a parte aérea da planta constam do Quadro 3.

As plantas de *C. ladanifer* apresentaram variações dentro de cada população relativamente à capacidade de transferência dos elementos químicos do solo para a planta, contudo de uma maneira geral, tiveram um comportamento semelhante de não acumuladoras de As (CT <1). O *C. ladanifer* não é, em nenhuma das áreas amostradas, uma espécie acumuladora de Cu e nas áreas mineiras também não é acumuladora de Pb apesar dos valores das concentrações totais do elemento nos solos de Caveira e São Domingos serem bastante elevadas (5 a 9 g Pb kg⁻¹ de solo). Os estudos realizados por Alvarenga *et al.* (2004) e Chopin e Alloway (2007) nas áreas mineiras de Aljustrel, Tharsis e Rio Tinto também indicaram que as estevas apresentavam um comportamento de não acumuladoras de As, Cu e Pb. Contudo, nas duas minas da FPI espanhola também foi referido que algumas estevas eram acumuladoras de Pb (Chopin e Alloway, 2007). Esta diferenciação de comportamentos pode relacionar-se com a existência de variações na capacidade de adaptação das plantas face aos factores de stresse e concentração da fracção disponível dos elementos vestigiais nos solos.

Com excepção das áreas mineiras de Brancanes e de Caveira (na qual só foram analisadas duas amostras compósitas de

Quadro 3 – Coeficientes de transferência ([elemento na parte aérea da planta]/[total do elemento no solo]) e de translocação ([elemento na parte aérea]/[elemento na raiz]) de As, Cu, Pb e Zn, calculados para as plantas nas áreas mineiras e de controlo

| | As | Cu | Pb | Zn |
|-------------------------------------|-------------|-------------|-----------|-----------|
| Coeficiente de transferência | | | | |
| Brancanes | 0,02-0,05 | 0,12-0,35 | 0,01-0,06 | 0,54-1,50 |
| Caveira | 0,001-0,002 | 0,016-0,018 | 0,002 | 0,13-0,26 |
| Chança | 0,002-0,014 | 0,01-0,12 | 0,01-0,02 | 0,34-1,12 |
| São Domingos | 0,000-0,001 | 0,03-0,05 | 0,01 | 2,72-3,64 |
| Caldeirão | 0,05-0,08 | 0,10-0,16 | 0,89-1,56 | 1,15-1,90 |
| Pomarão | 0,06-0,08 | 0,06-0,08 | 0,99-1,67 | 1,15-1,90 |
| Coeficiente de translocação | | | | |
| Brancanes | 0,4-4,4 | 1,0-3,2 | 0,1-3,7 | 1,8-3,5 |
| Caveira | 0,2-0,3 | 1,2-1,3 | 0,1-0,2 | 1,9-2,9 |
| Chança | 0,2-1,8 | 0,3-1,2 | 0,2-1,3 | 1,4-2,7 |
| São Domingos | Nd | Nd | Nd | Nd |
| Caldeirão | Nd | Nd | Nd | Nd |
| Pomarão | Nd | Nd | Nd | Nd |

Nd – não determinado

plantas), as plantas amostradas em todas as outras áreas são acumuladoras de Zn, apesar da concentração deste elemento químico nos solos ser relativamente baixa (Quadro 1). No Chanca, apenas as estevas que crescem nos solos derivados de *gossan* são acumuladoras de Zn. Esta diferença relativamente à outra área de amostragem, na mesma zona mineira, onde os solos se desenvolvem sobre britados de pirite e rocha encaixante poderá estar, eventualmente, relacionada com a maior disponibilidade do Zn nesses solos. Diferenças no carácter acumulador de Zn entre plantas desta espécie crescendo em substratos diferentes foram também referidas por Alvarenga *et al.* (2004). Ao contrário do observado nas áreas em estudo, nas áreas mineiras de Aljustrel, Tharsis e Rio Tinto as estevas apresentaram, em geral, comportamento de não acumuladoras de Zn (Alvarenga *et al.*, 2004; Chopin e Alloway, 2007).

O Cu e o Zn são, em todas as áreas, translocados facilmente para a parte aérea das estevas (coeficiente de translocação: 1,0-3,5; Quadro 3) enquanto que o As e o Pb são preferencialmente retidos na raiz. Esta imobilização dos elementos não-essenciais ao nível da raiz pode sugerir um mecanismo de tolerância e protecção das partes da planta fotosinteticamente activas. As plantas colhidas na área mineira do Chança apresentam comportamento diferente consoante os solos onde se desenvolveram; as plantas colhidas nos solos desenvolvidos sobre britados de pirite e rocha encaixante translocam para a parte aérea mais As e menos Cu, Pb e Zn.

CONCLUSÕES

Os solos das áreas mineiras de Brancanes e Chança são semelhantes aos solos das áreas

controlo, não contaminadas de Caldeirão e Pomarão relativamente à concentração de As, Zn e Pb. Aquelas áreas mineiras poderão ser consideradas áreas em processo de atenuação natural relativamente ao impacto gerado pela actividade mineira que cessou há cerca de um século atrás.

A concentração de As e dos elementos metálicos no *Cistus ladanifer* parece ser independente da concentração total dos mesmos elementos nos solos das diferentes áreas. Esta espécie é, no geral, acumuladora de Zn com excepção das plantas colhidas na área mineira de Caveira. Dos elementos químicos estudados, apenas o Pb na parte aérea das plantas das áreas controlo e São Domingos excede as concentrações consideradas fitotóxicas. Porém, as plantas não apresentam sintomas visíveis de toxicidade. A concentração de As e metais na parte aérea do *C. ladanifer* é inferior ao máximo tolerável para os animais domésticos.

O *C. ladanifer* pode ser usado na fitoestabilização de outras áreas mineiras da Faixa Piritosa Ibérica, pois os teores totais dos elementos analisados no solo não influenciam o comportamento das diferentes populações.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abreu, M.M. e Magalhães, M.C.F. (2009) - Phytostabilization of Soils in Mining Areas. Case Studies from Portugal. In: Aachen, L. e Eichmann, P. (Eds) *Soil Remediation*. NY, Nova Science Publishers Inc., p. 297-344.
- ActLabs (2010a) - *Code 1H, Total Digestion, ICP, INAA* (em linha). Ontario, Activation Laboratories Ltd., 1 p. (Acesso em 2010.05.21). Disponível em: <<http://www.actlabs.com/page.aspx?page=506&app=226&cat1=549&tp=12&lk=no&menu=64&print=yes>>.
- ActLabs (2010b) - *Code 2D, Vegetation Ash, ICP/MS* (em linha). Ontario, Activation Laboratories Ltd., 1 p. (Acesso em 2010.05.02). Disponível em: <<http://www.actlabs.com/page.aspx?page=538&app=226&cat1=549&tp=12&lk=no&menu=64&print=yes>>.
- Alvarenga, P.M.; Matos, J.X. e Fernandes, R.M. (2002) - Avaliação do impacto das minas de Chança e Vuelta Falsa (Faixa Piritosa Ibérica) nas águas superficiais da bacia hidrográfica do Rio Chança. In: *Actas do Congresso Internacional Sobre o Património Geológico e Mineiro*. Beja, Instituto Geológico e Mineiro, SEDPGYM, p. 611-620.
- Alvarenga, P.M.; Araújo, M.F. e 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. e 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*. Dissertação de Doutoramento. Aveiro, Universidade de Aveiro, 393 p.
- Batista, M.J.; Abreu, M.M. e Serrano-Pinto, M. (2009) - Distribuição de estanho em solos e em estevas da área envolvente das minas de Neves Corvo. *Revista de Ciências Agrárias*, 31, 1: 141-154.
- Carvalho, P.E. e Ferreira, A. (1993) - Geologia de Neves Corvo: Estado actual do conhecimento. In: *Simpósio de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica*. Évora, APIMINERAL, *Portugal Mineral* 33, p. 1.11-1B 1.11-21.

- Chopin, E.I.B. e Alloway, B.J. (2007) - Distribution and mobility of trace elements in soils and vegetation around the mining and smelting areas of Tharsis, Riotinto and Huelva, Iberian pyrite belt, SW Spain. *Water Air Soil Pollution*, 182: 245-261.
- Clemens, S.; Bloss, T., Vess, C.; Neumann, D.; Nies, D.H. e zur Nieden, U. (2002) - A transporter in the endoplasmic reticulum of *Schizosaccharomyces pombe* cells mediates zinc storage and differentially affects transition metal tolerance. *The Journal of Biological Chemistry*, 277: 18215-18221.
- Correia, O. (2002) - Os Cistus: as espécies do futuro?. In: Loução, K.A. (Ed.) *Fragmentos de Ecologia*. Lisboa, Escolar Editora, p. 97-119.
- Decreto-Lei n.º 276/2009 de 2 de Outubro. *Diário da República*, I Série-A, 192: 7154-7165.
- Freitas, H.; Prasad, M.N.V. e Pratas, J. (2004) - Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environment implications. *Environment Internacional*, 30: 65-72.
- INMG (1990) - *O clima de Portugal. Normas climatológicas da região de "Alentejo e Algarve" correspondentes a 1951-1980*. Lisboa, Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica, 98 p. (Fascículo XLIX, Vol 4 – 4ª Região).
- Kabata-Pendias A. e Pendias, H. (2001) - *Trace Elements in Soils and Plants*. 3rd ed.. Boca Raton, CRC Press, 413 p.
- Kidd, P.S.; Díez, J. e Martínez, C.M. (2004) - Tolerance and bioaccumulation of heavy metals in five populations of *Cistus ladanifer* L. subsp. *ladanifer*. *Plant and Soil*, 258: 189-209.
- Lázaro, J.D.; Kidd, P.S. e 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.
- Matos, J.X. e 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.
- Mendez, M.O. e Maier, R.M. (2008) - Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments – An emerging remediation technology. *Environmental Health Perspectives*, 116: 278-283.
- Murciego, A.M.; Sánchez, A.G.; González, M.A.R.; Gil, E.P.; Gordillo, C.T.; Fernández, J.C. e 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.
- Núñez-Olivera, E.; Martínez-Abaigar, J. e Escudero, J.C. (1996) - Adaptability of leaves of *Cistus ladanifer* to widely varying environmental conditions. *Functional Ecology*, 10: 636-646.
- Oliveira, J.T.; Brandão Silva, J.; Romão, J.A.; Carvalho, D.; Van den Boogaard, M. e Ribeiro, A. (1990) - *Carta Geológica de Portugal na escala de 1:50 000, Folha 46-D-Mértola*. Lisboa, Serviços Geológicos de Portugal.
- Oliveira, J.T.; Pereira, E.; Ramalho, M.; Antunes, M.T. e Monteiro, J.H. (1992) - *5ª Edição da Carta Geológica de Portugal na escala de 1:500 000*. Lisboa, Serviços Geológicos de Portugal.
- Póvoas, I. e Barral, M.F. (1992) - *Métodos de análise de solos*. Lisboa, Instituto de Investigação Científica Tropical, Ministério do Planeamento e da Administração do Território. 61 p. (Comunicações do IICT, Série de Ciências Agrárias, Nº 10).

- Pratas, J. (1996) - *Aplicações de prospecção biogeoquímica - Seleção de espécies bioindicadoras em algumas áreas mineiras de Portugal*. Dissertação de doutoramento. Coimbra, Universidade de Coimbra. 1064 p.
- Pratas, J.; Prasad, M.N.V.; Freitas, H. e 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.
- Quental, L.; Bourguignon, A.; Sousa, A.J.; Batista, M.J.; Brito, M.G.; Tavares, T.; Abreu, M.M.; Vairinho, M. e Cottard, F. (2002) - *MINEO Southern Europe environment test site, contamination impact mapping and modeling, Final Report*. Lisboa, Instituto Geológico e Mineiro, 131 p. (IST-1999-10337).
- Santos, E.S.; Abreu, M.M.; Nabais, C. e Saraiva, J. (2009) - Trace elements and activity of antioxidative enzymes in *Cistus ladanifer* L. growing on an abandoned mine area. *Ecotoxicology*, 18: 860-868.
- Sharma, P. e Dubey, R.S. (2005) - Lead toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 17: 35-52.
- Urzelai, A.; Veja, M. e Angulo, E. (2000) - Deriving ecological risk-based soil quality values in the Basque Country. *The Science of the Total Environment*, 247: 279-284.
- Yang, J.R.; Bao, Z.P. e Zhang, S.Q. (1993) - The distribution and binding of Cd and Pb in plant cell. *China Environmental Science*, 13: 263-268.
- Yoon J.; Cao X.; Zhou Q. e Ma L.Q. (2006) - Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368: 456-464.