

Avaliação da importância das fases-suporte na mobilidade e fixação do As e Pb nos ecossistemas naturais na envolvente da antiga zona mineira de Castromil (NW Portugal)

L.S.Pinto¹, E. Ferreira da Silva¹, C. Patinha¹, F. Rocha² & E. Cardoso Fonseca¹

1 Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências – Unidade de Investigação ELMAS Campus Universitário de Santiago 3810-193 Aveiro Portugal, lpinto@geo.ua.pt.

2 Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências – Unidade de Investigação MIA Campus Universitário de Santiago 3810-193 Aveiro Portugal, frocha@geo.ua.pt.

Abstract The Castromil Mine is located in the Paredes municipality and was one of the places where gold was exploited in Portugal. The geology of the area is characterised by the presence of black shale, coarse grain porphyritic granite and veins of silicified aplite/pegmatite mineralised in gold. In this area tailings are present and rainwater continues to leach them, turning possible the dispersion of trace elements such as As and Pb. The aim of the study was to the level of contamination in As and Pb in the soils and assess the importance the bearing phases of those elements have in the ecosystems. In total, 106 soil samples were collected, as well as 5 groundwater and 7 surface water samples. Four samples of lettuce (*Lactuca sativa*), potato (*Solanum tuberosum*) and cabbage (*Brassica oleracea*) were also collected. The results show soil samples have moderate to high concentrations of As (31 to 6909 mg/kg) and Pb (5 to 6295 mg/kg). The identified As minerals were scorodite and arsenopirite and this element is associated to Fe oxy-hydroxides. Surface waters have As concentrations between 2 and 14 µg/L while for groundwater As concentrations vary between 8 and 1032 µg/L. Maximum Pb concentration found was 2 µg/L (this element is essentially linked to silicates) while for Fe concentrations between 5 and 14057 µg/L were measured. Regarding the vegetable samples, one concluded there is an exclusion mechanism as the roots of the studied species present the highest concentrations in As and Pb.

Palavras-Chave: Castromil, arsénio, chumbo, índice de poluição, extracção química selectiva sequencial

INTRODUÇÃO Castromil é uma antiga zona mineira de exploração de ouro localizada na zona NW de Portugal a 23 km a Este da cidade do Porto, na freguesia da Sobreira, município de Paredes (Fig. 1). Sendo dormitório das cidades que a rodeiam, a freguesia da Sobreira tem tido um elevado crescimento demográfico nos últimos anos.

Geologicamente a área caracteriza-se pela presença de xistos negros, granitos porfiróides de grão grosseiro de duas micas, essencialmente biotíticos (granitos regionais) e por massas e filões aplito-pegmatíticos silicificados e mineralizados em ouro (Fig. 2).

Na antiga zona mineira existem poços e galerias não vedados, escombrelas a céu aberto que continuam a ser lixiviadas pela água das chuvas numa zona em que a topografia é favorável a fenómenos de escorrência superficial para o vale de Castromil, localizado a NE e contíguo à antiga zona de exploração.

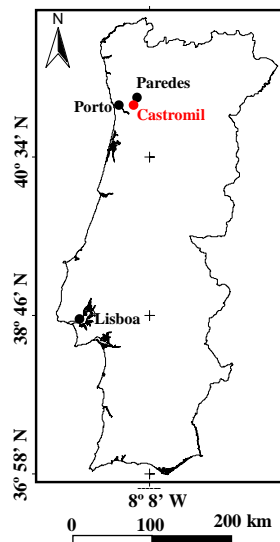


Figura 1. Localização da área de estudo

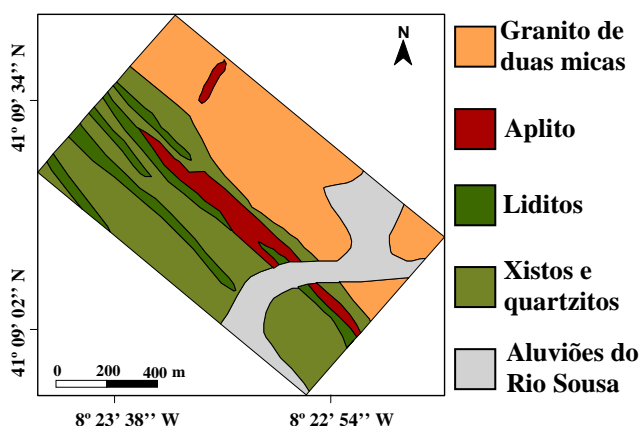


Figura 2. Enquadramento geológico simplificado

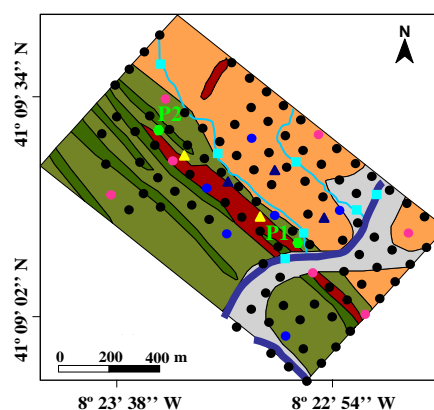
Para além disso, a presença do rio Sousa (a SE) e de dois cursos de água no vale de Castromil, originam um fluxo de águas que poderá ser importante em termos de dispersão de elementos vestigiais.

A maior parte, se não a totalidade, dos campos de cultivo existentes no vale de Castromil poderá ser afectada pela escorrência superficial proveniente do antigo campo de exploração já que poços de grande diâmetro podem ser influenciados por esta escorrência. Pretende-se com este trabalho quantificar o nível de contaminação em As e Pb nos solos, bem como avaliar a importância das fases suporte desses dois elementos nos diferentes ecossistemas.

MÉTODOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE Para a realização deste estudo, procedeu-se à colheita de 106 amostras de solos, 5 amostras de águas subterrâneas, 7 de águas superficiais e ainda 2 amostras de 3 espécies vegetais mais comuns na região (alface – *Lactuca sativa*, batata – *Solanum tuberosum* e couve – *Brassica oleracea*) e que são cultivadas nos campos agrícolas localizados no vale de Castromil (Fig. 3).

As amostras de solo foram colhidas a uma profundidade de 20 cm de acordo com uma rede de amostragem de 100 x 100 m, tendo sido secas em estufa a uma temperatura inferior a 40°C, quarteadas e peneiradas a uma fracção <0,177 mm. Após uma decomposição com água-régia a 95°C durante uma hora, foram analisadas por ICP – ES.

Com a finalidade de se caracterizar do ponto de vista mineralógico e químico as amostras de solo, tendo em consideração os elementos As e Pb, das 106 amostras de solo foram escolhidas 13 (pertencentes às diferentes litologias e com uma variada gama de concentrações em As e Pb) para serem submetidas a análise por Difrakção de raios-X (DRX) e Extracção Química Selectiva Sequencial (EQSS).



- Amostras de solo com análise de geoquímica total
- Amostras de solo com análise de geoquímica total + DRX
- Amostras de solo com análise de geoquímica total + DRX + EQSS
- Amostras de água superficial
- ▲ Amostras de água subterrânea (furos)
- ▲ Amostras de água subterrânea (poços)
- Amostras de espécies vegetais

Figura 3. Localização dos diferentes meios amostrais.

Para a análise de DRX, as amostras foram lavadas com água desmineralizada e as fracções siltosa e argilosa foram separadas através de peneiramento por via húmida. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a 40°C e gentilmente desagregadas com a ajuda de um almofariz de porcelana. A metodologia utilizada para a DRX foi a proposta por Rocha (1993) e as amostras foram analisadas num difractor Philips PW3040/60.

A EQSS foi aplicada a 7 das 13 amostras previamente seleccionadas. Para cada amostra foi pesado 1g de acordo com o procedimento proposto por Cardoso Fonseca & Ferreira da Silva (1998). Os reagentes utilizados nas diferentes etapas de extracção foram os seguintes: Etapa 1 – Acetato de amónio (1M NH_4Ac , pH 4,5); Etapa 2 – Hidroxilamina (0,1M NH_4OHHCl , pH 2); Etapa 3 – Oxalato de amónio no escuro (0,175M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 0,1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3,2); Etapa 4 – Peróxido de hidrogénio (H_2O_2 a 35%); Etapa 5 – Oxalato de amónio sob radiação ultravioleta (0,175M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 0,1M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, pH 3,3); Etapa 6 – Decomposição com mistura triácida ($\text{HCl}_{\text{conc.}}$ + $\text{HNO}_{3\text{conc.}}$ + $\text{HF}_{\text{conc.}}$) gentilmente aquecida até evaporação total (Cardoso Fonseca 1982, Cardoso Fonseca & Martin 1986). A solução resultante de cada

etapa foi analisada por Espectrofotometria de Absorção Atômica.

As amostras de água superficial (5 localizadas nas linhas de águas no vale de Castromil afluentes do rio Sousa e 2 no rio Sousa) e as de água subterrânea (3 pertencentes a poços de grande diâmetro e 2 pertencentes a outros tantos furos existentes no antigo campo de exploração), foram colhidas em frascos de polietileno e em cada local de amostragem colheu-se uma segunda amostra que foi acidificada com HNO_3 a 65%. Os parâmetros pH, temperatura, condutividade e a alcalinidade sob a forma de HCO_3^- foram medidos quando da amostragem. O pH foi medido com um aparelho *Crison – Hanna* (HI 8014) calibrado com soluções padrão com valores de pH 4,0 e 7,2. A determinação da temperatura foi efectuada simultaneamente à determinação de pH, uma vez que o medidor possui uma sonda de temperatura incorporada, enquanto que a determinação da condutividade foi efectuada com um condutímetro *Cole – Parmer* (modelo 1481 – 50), após calibração com uma solução padronizada de KCl a uma temperatura de 25°C. A alcalinidade foi determinada potenciometricamente. A análise dos cátions foi realizada sobre a amostra acidificada por ICP – MS enquanto que os cátions foram analisados por cromatografia de troca iônica na amostra não acidificada.

Relativamente às espécies vegetais, a única preocupação durante a colheita foi a de não danificar as diferentes partes constituintes na altura de as retirar do solo. As amostras foram lavadas com água desmineralizada para evitar contaminação proveniente do solo agarrado às plantas, secas em estufa a temperatura inferior a 40°C e seccionadas nas suas diferentes partes constituintes (raízes, tubérculo, caule e folhas). Água-régia foi novamente utilizada para o ataque das amostras que posteriormente foram analisadas por espectrometria de absorção atômica.

Foi implementado um rigoroso controlo de qualidade, onde se incluíram reagentes brancos, amostras duplicadas e materiais de referência internacionalmente certificados. A precisão e a reprodutibilidade das análises foram sempre superiores a 90% para todos os elementos. Para as amostras de águas o balanço iónico foi sempre inferior a 10%.

RESULTADOS Solos Os resultados da geoquímica total permitiram elaborar cartas de superfície relativamente aos teores de As e Pb nos solos (Figs. 4a, b), bem como calcular e cartografar os valores do índice de poluição (IP) (Fig. 5), frequentemente associado a um conjunto de elementos poluidores e calculado como sendo o somatório das razões entre a

concentração total dos elementos e o valor tolerável para as plantas, divididos pelo número total de elementos responsáveis pelo cálculo do índice. Os valores toleráveis ($\text{Ag}-10 \text{ mg.kg}^{-1}$, $\text{As}-20 \text{ mg.kg}^{-1}$, $\text{Cu}-100 \text{ mg.kg}^{-1}$, $\text{Mo}-50 \text{ mg.kg}^{-1}$, $\text{Pb}-100 \text{ mg.kg}^{-1}$, $\text{Sb}-150 \text{ mg.kg}^{-1}$, $\text{V}-10 \text{ mg.kg}^{-1}$, e $\text{Zn}-300 \text{ mg.kg}^{-1}$) derivam do patamar acima do qual existe fitotoxicidade (Kabata-Pendias & Pendias 1984). Um IP superior a 1, indica que as concentrações dos elementos utilizados no cálculo encontram-se acima do limite de tolerância para as plantas.

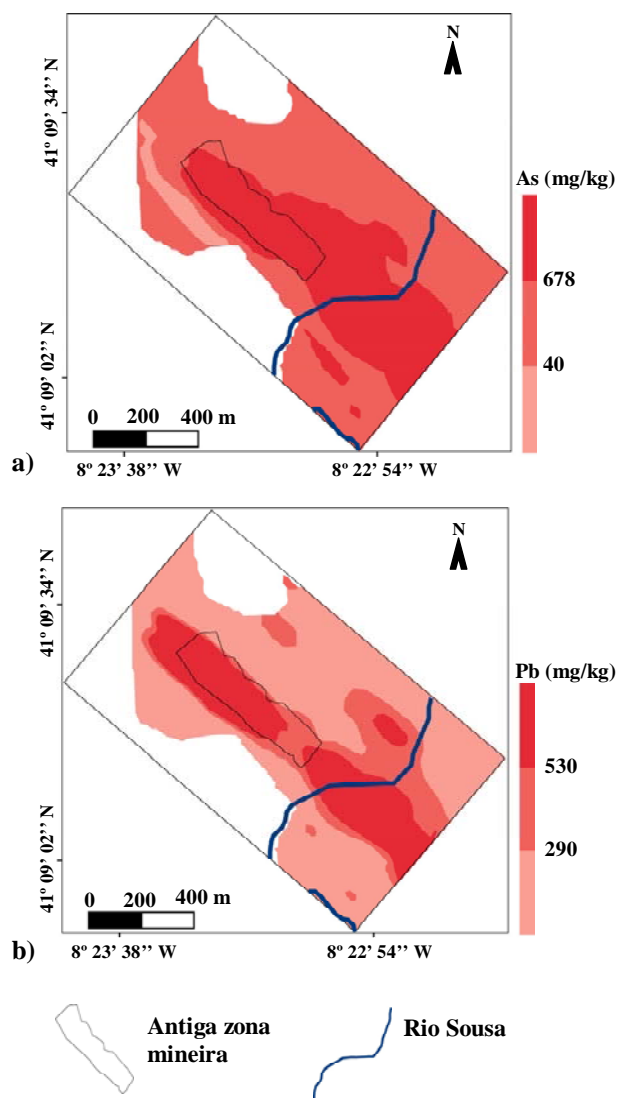


Figura 4. Cartografia dos teores de As (a) e Pb (b) nos solos

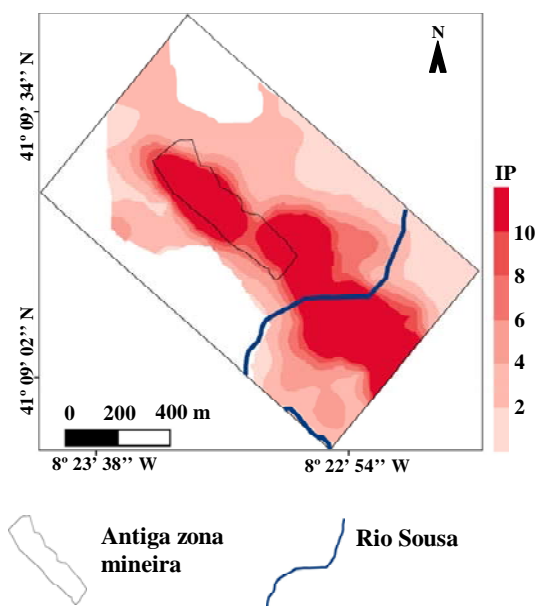


Figura 5. Cartografia do índice de poluição

Observando as figuras 4 e 5, conclui-se que as imagens são bastante semelhantes, o que significa que os dois elementos em causa têm um peso muito elevado no cálculo do IP. Conclui-se ainda que a área com um IP superior a 1 é bastante extensa e que valores superiores a 10 não se restringem somente à antiga zona mineira.

A EQSS permitiu definir as diferentes fases-suporte para as amostras de solo seleccionadas. Nas figuras 5 a 7 podem observar-se as diferentes percentagens de extracção para os 6 reagentes utilizados.

As amostras de solo pertencentes aos metassedimentos apresentam um comportamento semelhante no que se refere às percentagens de extracção dos três elementos em causa.

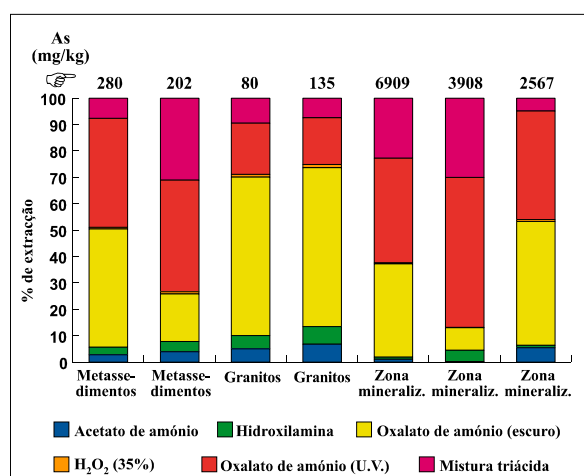


Figura 6. Percentagens de extracção para o As

Para o As, as percentagens de extracção mais elevadas verificam-se quando é utilizado oxalato de amónio no escuro (45%) e sob radiação ultravioleta (40%), concluindo-se que a maioria do As existente nas amostras está ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe.

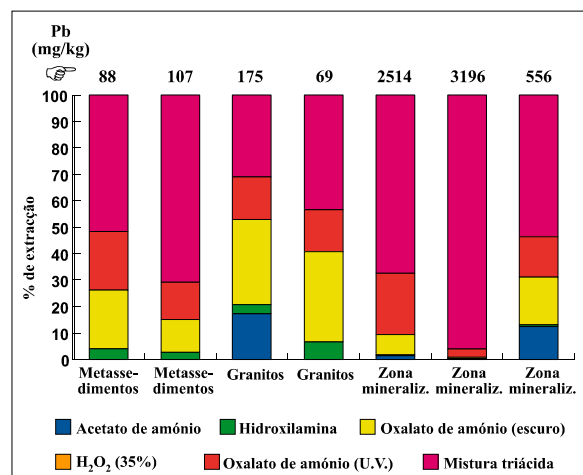


Figura 7. Percentagens de extracção para o Pb

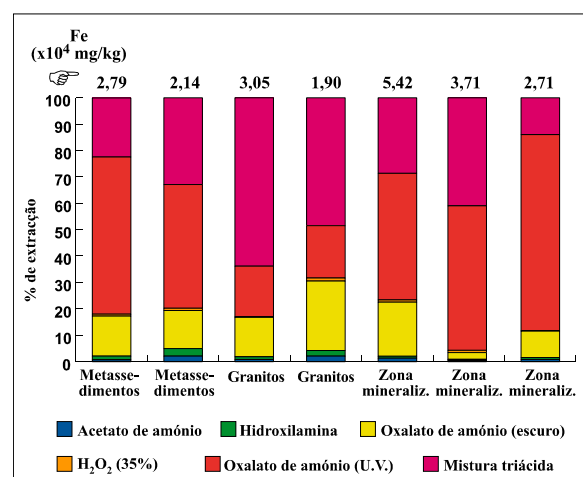


Figura 8. Percentagens de extracção para o Fe

Não obstante, a amostra que se encontra mais próxima dos granitos apresenta maiores concentrações de As ligado aos silicatos (percentagem de extracção mais elevada para a mistura triácida). A DRX mostrou a possível presença de hematite, goetite, pirrotite e fases criptocristalinas. Como se sabe, os óxidos e hidróxidos de Fe têm a capacidade de adsorver As à sua superfície (Bose & Sharma 2002). Relativamente às mesmas amostras mas para o caso do Pb, verifica-se que este elemento apresenta maiores percentagens de extracção para a mistura triácida (Pb ligado a fases muito resistentes – silicatos) e uma vez mais a amostra mais próxima dos granitos foi aquela que apresentou uma maior concentração de Pb ligada a essas mesmas fases.



No caso das amostras com uma natureza granítica, as maiores percentagens de As são extraídas com oxalato de amónio no escuro (As ligado aos óxidos de Fe amorfo). A contribuição da extracção com oxalato de amónio sob radiação U.V. (As ligado aos óxidos de Fe cristalino) é menor, aproximando-se dos 20%. Os estudos de DRX não evidenciaram minerais de As, facto compreensível devido às baixas concentrações neste elemento (100-200 mg/kg). O Pb existente nas amostras em questão apresenta um comportamento semelhante ao Pb existente nas amostras dos metassedimentos, significando que a fase mineralógica suporte deste elemento é o resíduo silicatado. Há, no entanto, algum Pb extraído pelo oxalato de amónio no escuro e sob radiação U.V., indicando que parte deste elemento está ligada aos óxidos e hidróxidos de Fe amorfo e cristalino. A justificação dada para a não determinação de As pela DRX pode também ser aplicada para o caso do Pb.

As três amostras representativas da zona mineralizada são aquelas que apresentam maiores teores totais em As e Pb. Da comparação dos resultados da EQSS conclui-se que o As e o Fe apresentam comportamentos semelhantes para os diferentes reagentes. Como o esperado, as maiores percentagens de extracção foram obtidas durante a extracção com oxalato de amónio (no escuro e sob radiação U.V.), sugerindo que o As está ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe amorfo e cristalino. Apesar deste facto, algum As e Fe estão ligados a fases mais resistentes. Relativamente ao As, chama-se a atenção para o facto de apesar de as percentagens de extracção serem bastantes baixas com o acetato de amónio (5% de As extraído com acetato de amónio, que representa As ligado aos iões solúveis em água e aos catiões de troca), o elevado teor total nalgumas amostras pode originar concentrações deste elemento, nas águas superficiais e subterrâneas, superiores ao limite máximo admitido para águas de consumo humano (10 µg/L). Para o caso da amostra de solo com 2567 mg/kg de As, 5% representa 128 mg/kg de As que podem estar disponíveis nos ecossistemas. Os estudos de DRX indicaram a possibilidade de existência de minerais portadores de As e Fe, tais como a scorodite e a goetite. O comportamento do Pb é variável. Se numa das amostras a quase totalidade do Pb está ligado às fases mais resistentes (silicatos), em algumas das amostras este elemento é extraído com oxalato de amónio no escuro e sob radiação ultravioleta e com mistura triácida (Pb ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe amorfo e cristalino e aos resíduo silicatado, respectivamente). Uma vez mais, é importante realçar o facto de poder haver elevadas concentrações de Pb no meio ambiente. No caso da amostra com 2514 mg/kg de Pb, cerca de 30% do Pb (cerca de 750

mg/kg) está ligado aos óxidos e hidróxidos de Fe amorfo e cristalino que podem ser disponibilizados para os diferentes ecossistemas – o valor de referência em águas é de 15 µg/L (Swartjes 1998). A análise por DRX permitiu identificar a presença de plumbogumite como a possível fase-suporte responsável pela presença de Pb nos solos.

Águas Para maior facilidade de interpretação dos resultados, as 12 amostras de água foram divididas em três grupos diferentes: furos, poços e linhas de água. Na Tabela 1 pode observar-se os teores em As, Fe e Pb determinados nas amostras de águas subterrâneas e superficiais.

Elementos	Furos	Poços	Linhas de água
As (µg/L)	245 – 1032	2 – 14	8 – 26
Fe (mg/L)	1,85 – 14,10	0,01 – 0,31	0,07 – 0,16
Pb (µg/L)	2	1 – 2	1 – 2

Tabela 1. Teores em As, Fe e Pb para as amostras de águas

Da observação da Tabela 1, conclui-se que para os elementos As e Fe os teores superam os valores de referência propostos por Reimann & Caritat (1998) (As – 4 µg/L; Fe – 0,04 mg/L). Verifica-se ainda que o valor máximo admitido (VMA) imposto pela União Europeia (UE) no que respeita à concentração de As em águas de consumo humano (10 µg/L) também é largamente ultrapassado nos dois furos e em alguns poços e algumas amostras de linhas de água. Embora em nenhum dos casos o VMA para águas de rega seja ultrapassado (10 mg/L As), Ayers & Westcot (1985) sugerem 100 µg/L de As como valor limite para água de irrigação. Da análise dos resultados, constata-se que no caso dos furos os valores obtidos excedem 2 a 5 vezes os limites referidos. Os teores de Pb nunca superam o VMA imposto pela UE para águas de consumo humano (0,01 mg/L) nem o valor de referência proposto por Reimann & Caritat (1998) – 3 µg/L.

Plantas Em virtude de a antiga zona de exploração se localizar numa área topograficamente favorável a fenómenos de escorrência superficial para o vale de Castromil, local onde se encontram campos de cultivos, efectuaram-se colheitas de espécies vegetais mais comuns na zona, designadamente couves, alfaces e batatas. A rega desses campos de cultivos é efectuada com água subterrânea que os agricultores extraem dos poços. Nas Tabelas 2 e 3 podem observar-se os teores em As, Fe e Pb determinados nas diferentes partes constituintes das espécies vegetais amostras.



	P. fresco (g)	P. seco (g)	As	Fe	Pb
Couve – 101,5 g (teores dos elementos em mg/kg)					
Folhas	75,1	7,2	1,0	14,7	1,0
Caule	13,3	2,3	1,6	42,3	1,2
Raízes	13,1	2,5	15,3	637,9	4,4
Alface – 60,7 g (teores dos elementos em mg/kg)					
Folhas	6,0	1,1	4,8	787,3	4,6
Raízes	54,7	3,3	0,5	97,2	1,3
Batatas – 153,8 g (teores dos elementos em mg/kg)					
Folhas	50,3	4,8	1,7	44,7	1,1
Caule	58,1	3,7	1,2	14,4	0,6
Tubérculo	27,0	1,1	2,0	82,3	0,7
Raízes	18,4	2,1	8,1	222,0	2,7

Tabela 2. Teores de As, Fe e Pb para as espécies vegetais (valores relativos ao peso fresco)

	P. fresco (g)	P. seco (g)	As	Fe	Pb
Couve – 111,1 g (teores dos elementos em mg/kg)					
Folhas	49,7	7,4	0,2	40,2	1,3
Caule	46,7	16,0	0,0	53,4	2,2
Raízes	14,7	6,2	0,0	230,0	5,1
Alface – 71,6 g (teores dos elementos em mg/kg)					
Folhas	56,0	3,6	0,0	22,0	0,6
Raízes	15,6	1,5	0,2	108,2	1,4
Batatas – 251,2 g (teores dos elementos em mg/kg)					
Folhas	26,7	6,1	3,9	160,0	2,3
Caule	41,4	3,8	0,8	48,3	1,0
Tubérculo	179,6	43,1	0,6	12,8	0,6
Raízes	3,5	1,0	2,9	507,0	7,7

Tabela 3. Teores de As, Fe e Pb para as espécies vegetais (valores relativos ao peso fresco)

Da análise das tabelas anteriores, verifica-se que, regra geral, existe um fenómeno de enriquecimento em As, Fe e Pb nas raízes das diferentes espécies vegetais. Comparando os teores obtidos com os valores máximos recomendados pela FAO/WHO-Codex Alimentarium Commission (2001) e por Kabata Pendias & Pendias (1992) para as espécies vegetais destinadas ao consumo humano (As-0,43 mg/kg, Fe-425,5 mg/kg e Pb-0,3 mg/kg) os teores existentes nas partes utilizáveis para consumo apresentam valores bastante elevados.

CONCLUSÕES Os resultados mostram que nas amostras de solo as fases-suporte do As são os óxidos e hidróxidos de Fe amorfo e cristalino enquanto que o Pb está maioritariamente ligado ao resíduo silicatado. Devido aos elevados teores presentes em algumas amostras, e apesar das percentagens de extracção serem bastante baixas nas primeiras etapas da sequência de extracção, elevadas concentrações de As e Pb podem ser disponibilizadas para o meio ambiente.

Relativamente às águas, verifica-se que em alguns pontos os teores de As superam o VMA imposto pela UE para águas de consumo humano. Por vezes, o valor limite para água de irrigação sugerido por alguns autores é também excedido. Para o Pb, os teores medidos nunca superam o VMA para águas de consumo humano.

As espécies vegetais demonstraram a capacidade de acumular As e Pb nas suas raízes, apesar de nas suas partes aéreas e/ou utilizáveis na alimentação humana haver ainda teores superiores aos valores máximos recomendados.

Referências

- AYERS R.S. & WESTCOT D.W. 1985. Water quality for agriculture. *FAO Irrigation and Drainage Paper*, 29(1):1-120.
- BOSE P. & SHARMA A. 2002. Role of iron in controlling speciation and mobilization of arsenic in surface environment. *Water Research*, 36 (19):4916-4926.
- CARDOSO FONSECA E. & FERREIRA DA SILVA E. 1998. Application of selective extraction techniques in metal bearing phases identification. A South European case study. *J. Geochemical Explor.* 61:203-212.
- CARDOSO FONSECA E. & MARTIN H. 1986. The selective extraction of Pb and Zn in selected mineral and soil samples. Application in geochemical exploration (Portugal). *J. Geochem Explor.*, 26(3):231-248.
- FAO/WHO-Codex, alimentarius commission 2001. *Food additives and contaminants*. Joint FAO/WHO Food Standards Programme 2001, ALINORM 01/12A:1-289.
- KABATA-PENDIAS A. & PENDIAS H. 1984. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, CRC Press, FL, 315 pp.
- KABATA PENDIAS A. & PENDIAS H. 1992. *Elements of Group VIII. In: Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, CRC Press, pp.: 271-276.
- REIMANN C. & CRITAT P. 1998. *Chemical elements in the environment fact sheets for the chemist and the environmental scientist*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 398 pp.
- ROCHA F. 1993. *Argilas aplicadas a estudos litoestratigráficos e paleoambientais na Bacia Sedimentar de Aveiro*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, 399 p.
- SWARTJES F.A. 1998. Risk assessment of soil and groundwater quality in the Netherlands. *Risk Analysis*, 19 (6):1235-1249.