



FILIPA ALEXANDRA GRAÇA COUCHINHO

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

COMPORTAMENTO DA ESPÉCIE *Coincya*
transtagana (Cout.) Clem.-Muñoz & Herm.-Berm.,
ENDEMISMO IBÉRICO NA ÁREA DA MINA
ABANDONADA DE APARIS

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Universidade NOVA de Lisboa
Setembro, 2022



COMPORTAMENTO DA ESPÉCIE *Coincya transtagana* (Cout.) Clem.-Muñoz & Herm.-Berm., ENDEMISMO IBÉRICO NA ÁREA DA MINA ABANDONADA DE APARIS

FILIPA ALEXANDRA GRAÇA COUCHINHO

Licenciada em Ciências de Engenharia do Ambiente

Orientadora: Ana Cristina Riepenhausen Delaunay Caperta
Investigadora Auxiliar, Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa

Coorientadora: Alexandra de Jesus Branco Ribeiro
Professora Associada com Agregação, Universidade NOVA de Lisboa

Júri:

Presidente: Maria Teresa Calvão Rodrigues,
Professora Auxiliar, FCT-NOVA

Arguente: Maria Manuela Silva Nunes Reis Abreu,
Professora Catedrática, Instituto Superior de Agronomia,
Universidade de Lisboa

Vogal: Ana Cristina Riepenhausen Delaunay
Caperta,
Investigadora Auxiliar, Instituto Superior de Agronomia,
Universidade de Lisboa

MESTRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Universidade NOVA de Lisboa

Setembro, 2022

**Comportamento da espécie *Coincya transtagana* (Cout.) Clem.-Muñoz & Herm.-Berm.,
endemismo ibérico na área da mina abandonada de Aparis**

Copyright © Filipa Alexandra Graça Couchinho, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

“É muito melhor lançar-me em busca de conquistas grandiosas, mesmo que me exponha ao fracasso, do que alinhar-me com os pobres de espírito, que nem aproveitam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem a vitória, nem a derrota”

Theodore Roosevelt

Agradecimentos

Primeiro de tudo, tenho de agradecer aos meus avós. Obrigada por todo o amor, toda a educação e toda a dedicação que sempre tiveram por mim. É graças a vocês que chego aqui, sem vocês nada disto seria possível.

Obrigada à minha mãe que sempre me apoiou e ajudou nas minhas decisões ao longo dos anos, e sempre me encorajou a seguir aquilo que realmente gosto. Obrigada ao meu pai por todo o apoio ao longo do percurso académico, e pelas viagens à ilha para apanhar ares diferentes de Lisboa! Obrigada à minha madrinha por todo o apoio, preocupação e por sempre me ter tratado como se fosse sua filha.

Um gigante obrigada à Professora Manuela e à Professora Ana por me terem recebido de braços abertos, por todo o conhecimento e experiência que me proporcionaram. Obrigada pela paciência, pela infinita disponibilidade (que se pode ver pela quantidade de emails trocados nos últimos meses) e pelas palavras de incentivo que estiveram sempre presentes ao longo deste percurso. Por terem acreditado em mim e por me terem iniciado a este mundo da investigação dos solos, tenho a certeza de que termino o meu percurso com muito mais conhecimento desta área graças a vocês.

Direciono também um sentido agradecimento à Professora Alexandra por ter sido quem impulsionou este meu gosto pelos solos, bem como por toda a disponibilidade e compreensão demonstrada ao longo destes anos e em especial nos últimos meses.

Ao laboratório de pedologia e à Ana Maria por me ter recebido sempre amavelmente (e por me deixar chegar sempre às 14h45), por toda a ajuda, pelos ensinamentos e conhecimentos que de certo levo para a vida. Com certeza que sem si não conseguiria fazer todas aquelas análises.

Um grande obrigado à Ana Cortinhas pela ajuda na estatística, por toda disponibilidade e amabilidade.

Aos amigos que levo para a vida: Mauro, Alex, Tiago, Dani, Bia, Sara, Pacheco, Rafa, Patarra, Gascão, Mariana, Wilson, Pipe que fizeram com que estes anos fossem muito mais fáceis de ultrapassar, recordarei pra sempre os nossos momentos académicos juntos com felicidade. Obrigado pelo que fizeram por mim e pelo que sei que ainda vão fazer, a nossa amizade sai para além dos limites do campus. Para além da faculdade agradecer às pessoas que já fazem parte do meu coração: Su, Megui, Cláudia e António, para vocês nem tenho palavras, só consigo dizer obrigado.

Por fim, mas não menos importante obrigado ao pessoal da AEFCT, em particular à minha rica Administrativa, que dificultaram a minha conjugação entre Tese e estágio, mas que sempre dei o meu melhor por acreditar no nosso trabalho e na nossa união. Obrigado por me forçarem a desanuviar das minhas obrigações académicas/profissionais.

Resumo

A espécie endêmica, rara, *Coincya transtagana* (Cout.) Clem.-Muñoz & Herm.-Berm, da família Brassicaceae, distribui-se no sudoeste da Península Ibérica, no Alentejo, Algarve e Andaluzia. Esta espécie, tem uma forte associação a áreas mineiras de Cu do Baixo Alentejo, incluindo a Mina de Aparis, em Barrancos. No entanto, é ainda desconhecido se esta espécie é indicadora de metais no solo (metalófito). Deste modo, este trabalho pretende investigar o comportamento desta espécie em solos ricos em elementos potencialmente tóxicos.

Na área da Mina de Aparis foram colhidas amostras de solo e plantas. Foi realizada a caracterização físico-química e multielementar dos solos e avaliada a sua qualidade através das atividades enzimáticas associadas a diferentes ciclos biogeoquímicos. Em relação às plantas foi avaliada a morfologia das flores, determinada a biomassa, e realizada a sua análise química multielementar.

Relativamente aos parâmetros do solo avaliados, os resultados mostram que existem diferenças significativas entre os diferentes locais de amostragem. No entanto, globalmente os resultados mostram que os solos têm valores de pH ligeiramente básicos e não salinos. Os solos são pobres em N mineral, com média a elevada concentração de matéria orgânica e baixa razão C:N, capacidade de troca catiónica média, e a concentração de Fe, Mn e Ca estão em valores normais no solo. Por outro lado, a concentração de Zn e Cu está acima, e K e Mg estão abaixo dos valores favoráveis ao bom desenvolvimento da *C. transtagana*. A atividade enzimática mais elevada, em média, foi a da desidrogenase enquanto com menor atividade foi a protease.

No local em que o solo apresenta maior fertilidade, as plantas em média, apresentam maior biomassa. Observou-se que as flores de *C. transtagana* apresentam três cores de auréolas diferentes, violeta, branca e amarela (sem auréola). Entre os elementos químicos potencialmente tóxicos estudados, o Cu é o elemento que apresenta maior concentração no solo e na planta. A planta apresenta comportamentos acumulativos e não acumulativos, sendo considerada acumuladora de Mo e S, bem como tolerante para os elementos Ni e Zn.

Neste estudo, pode-se concluir que esta espécie está bem-adaptada a esta área mineira, distribuindo-se em toda a área, independentemente da contaminação no local. Esta espécie parece ser importante para a fitoestabilização dos elementos potencialmente tóxicos no solo, presumivelmente através de mecanismos que a permitem imobilizar os contaminantes.

Palavras-chave: *Coincya transtagana*, fitoestabilização, Cu, elementos potencialmente tóxicos, Mina de Aparis

Abstract

The rare endemic species, *Coincya transtagana* (Cout.) Clem.-Muñoz & Herm.-Berm, of the Brassicaceae family, is distributed in the southwest of the Iberian Peninsula, in Alentejo, Algarve and Andalusia. This species has a strong association with copper mining areas in Baixo Alentejo, including the Aparis mine in Barrancos. However, it is still unknown if this species is an indicator of metals in the soil (metallophyte). Thus, this work intends to investigate the behavior of this species in soils rich in potentially toxic elements.

In the area of the Aparis mine, samples of soil and plants were collected. The soils physicochemical and multi-elemental characterization was carried out and their quality was evaluated through the enzymatic activities associated with different biogeochemical cycles. In relation to the plants, flowers morphology was evaluated, the biomass was determined, and their multielemental chemical analysis was carried out.

Regarding the soil parameters evaluated, results show that there are significant differences between the different sampling locals. However, overall, the results show that the soils have slightly basic pH values and are not saline. Soils are poor in mineral N, with medium to high organic matter concentration, low C:N ratio, medium cationic exchange capacity, and normal Fe, Mn and Ca concentration. On the other hand, the concentration of Zn and Cu is above, and K and Mg are below the values favorable to the good development of *C. transtagana*. The highest enzymatic activity, on average, was of dehydrogenase, while protease had the lowest activity.

The local where samples of *C. transtagana* have higher biomass on average, corresponds to the local where the soil has higher quality. The plants show flowers with three different halo colors, violet, white and yellow (no halo). Among the potentially toxic chemical elements studied, Cu is the element with the highest concentration in both soils and plants. The plants present accumulative and non-accumulative behaviors, being considered an accumulator of Mo and S, as well as tolerant to the elements Ni and Zn.

In this study, it can be concluded that this species is well adapted to this type of soil and climate conditions, and it is distributed throughout the mine area, regardless of the contamination at the local. This species seems to be important for the phytostabilization of potentially toxic soil elements, presumably through mechanisms that allow it to immobilize contaminants.

Keywords: *C. transtagana*, phytostabilization, copper, potentially toxic elements, Aparis Mine

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivo da dissertação de Mestrado	2
2. Geologia da região de Barrancos	3
3. História da Mina de Aparis	4
4. Diversidade vegetal na região de Barrancos	7
4.1. <i>Coincya transtagana</i>	8
4.1.1. Importância para a remediação do solo: espécie potencial remediadora.....	10
5. Atividades enzimáticas	13
6. Materiais e Métodos	15
6.1. Descrição dos locais de amostragem	15
6.2. Colheita das amostras de solo e plantas	19
6.3. Análise de solo	20
6.3.1. Determinação do pH.....	20
6.3.2. Condutividade elétrica	20
6.3.3. Carbono orgânico	21
6.3.4. Nitrogénio total	21
6.3.4.1. Nitrogénio mineral	22
6.3.5. Fósforo e potássio extraíveis	22
6.3.6. Capacidade de troca catiónica e catiões de troca	23
6.3.7. Macro e micronutrientes.....	24
6.3.8. Método Rhizo	24
6.3.9. Carbonatos	24
6.3.10. Atividades enzimáticas	25
6.4. Análise de plantas	26
6.4.1. Acumulação e transferência de elementos	26
6.5. Análise estatística.....	28
7. Resultados e Discussão.....	29
7.1. Análise das amostras de solo	29
7.1.1. Propriedades do solo.....	29

7.1.2. Macro e micronutrientes do solo	34
7.1.3. Análises das atividades enzimáticas.....	35
7.1.4. Análise química multielementar do solo – pseudototais e fração disponível.....	38
7.2. Análise das amostras de plantas	43
7.2.1. Morfologia externa das flores de <i>C. transtagana</i>	43
7.2.2. Biomassa fresca e seca	44
7.2.3. Análise multielementar da parte radicular e parte aérea das plantas.....	46
7.2.4. Acumulação e translocação de elementos.....	50
8. Conclusão	53
9. Estudos futuros	55
10. Bibliografia.....	56
Apêndice 1. Atividades enzimáticas.....	64
Apêndice 2. Concentrações pseudototais no solo.....	65
Apêndice 3. Concentrações disponíveis – Método Rhizo.....	66
Apêndice 4. Biomassa da Raiz <i>C. transtagana</i>	67
Apêndice 5. Biomassa da Parte aérea <i>C. transtagana</i>	68
Apêndice 6. Tabela de correlações de pearson	68

Índice de Figuras

Figura 3.1. Explorações mineiras na região do Alentejo	5
Figura 3.2. Mina de Aparis com as habitações dos trabalhadores e a escola.....	6
Figura 4.1. Plantas presentes em áreas mineiras ricas em Cu, incluindo na Mina de Aparis e respetiva legenda	8
Figura 4.2. <i>C. transtagana</i> na Mina de Aparis e respetiva legenda	9
Figura 4.3. Distribuição de <i>C. transtagana</i> em Portugal	9
Figura 6.1. Paisagens junto ao local de amostragem: na zona adjacente à lavaria	15
Figura 6.2. Locais de amostragem de plantas de <i>C. transtagana</i> e de solo.....	16
Figura 6.3. Esquema exemplificativo do processo de amostragem	16
Figura 7.1. Cor do solo nos locais de amostragem	30
Figura 7.2. Correlação entre a atividade enzimática da glucosidase e da fosfatase ácida nas cinco amostras se solo analisadas.....	35
Figura 7.3. Exemplar de <i>C. transtagana</i>	42

Índice de Tabelas

Tabela 6.1. Descrição dos locais de amostragem.....	17
Tabela 6.2. Descrição dos métodos de determinação das atividades das enzimas do solo e correspondente unidade de medida	25
Tabela 7.1. Propriedades dos solos amostrado nos cinco locais de amostragem (L1-L5)	28
Tabela 7.2. Caracterização das amostras de solo - macro e micronutrientes. Ca, K, Mg, Na (g kg ⁻¹), Cu, Fe, Mn, Zn (mg kg ⁻¹) nos cinco locais de amostragem (L1-L5).	32
Tabela 7.3. Média e desvio padrão das atividades das enzimas nos solos em estudo, nos cinco locais de amostragem (L1-L5).	34
Tabela 7.4. Estatística descritiva das concentrações pseudototais dos elementos nas cinco amostras de solo quando consideradas em conjunto	37
Tabela 7.5. Estatística descritiva das concentrações dos elementos disponíveis para as plantas (mg kg ⁻¹) extraídos pelo método Rhizo, nas cinco amostras de solo quando consideradas em conjunto.	39
Tabela 7.6. Percentagem (%) da fração disponível no solo de cada elemento químico em estudo calculado através de concentração do elemento Disponível/total*100, nos cinco locais de amostragem (L1-L5). LD – Limite de Detecção.	40
Tabela 7.7. Percentagem média da fração disponível de cada elemento químico nas minas de São Domingos e Lousal, e no Pomarão	41
Tabela 7.8. Percentagem (%) de espécimes de <i>C. transtagana</i> com flores com diferentes tipos de auréola nos cinco locais de amostragem (L1-L5)..	42
Tabela 7.9. Estatística descritiva das massas da parte aérea e raiz.....	43
Tabela 7.10. Valores médios da massa da parte aérea e raiz (matéria seca) (g) das plantas de <i>C. transtagana</i>	43
Tabela 7.11. Análise multielementar da raiz (matéria seca) e parte aérea (matéria seca) de <i>C. transtagana</i> nos cinco locais de amostragem.....	44
Tabela 7.12. Coeficiente de transferência (CF), coeficiente de translocação (CL), coeficiente de bioacumulação na parte aérea (CABPA) e coeficiente de bioacumulação na raiz (CABR) de <i>C. transtagana</i> em diferentes locais de amostragem (L1-L5).....	47

Abreviaturas

CB – Coeficiente de bioconcentração

CF – Coeficiente de transferência

CL – Coeficiente de translocação

CTC – Capacidade de troca catiónica

EB – Ensaio em branco

MO – Matéria orgânica

R - Coeficiente de correlação de Pearson

R² – Coeficiente de determinação

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Entre os vários poluentes orgânicos e inorgânicos, a grande preocupação mundial com a contaminação do solo diz respeito aos metais. Na União Europeia, a contaminação por metais é responsável por mais de 37% dos casos de contaminação, seguido por óleo mineral (33,7%), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, 13,3%) e outros (Vamerali et al., 2010).

Os solos das zonas mineiras têm características distintas dos outros solos na medida em que, geralmente se encontram degradados e apresentam concentrações elevadas de um ou vários elementos potencialmente tóxicos provenientes dos minérios, que justificaram a exploração das jazidas minerais existentes na zona após a devida prospeção. Apesar de alguns metais serem essenciais para o desenvolvimento e nutrição das plantas, em concentrações elevadas os mesmos podem ser tóxicos (Štofejová et al., 2022).

Sendo a exploração das zonas mineiras uma das principais fontes de contaminação das águas e solos adjacentes por metais através da exposição e meteorização dos rejeitos das minas (Ávila et al., 2015), é importante o estudo das espécies que se conseguem desenvolver nesses ambientes. Adicionalmente, as populações de plantas que crescem nesses solos contaminados ou nos solos desenvolvidos a partir dos resíduos mineiros suportam fatores ambientais adversos, nomeadamente erosão, instabilidade da sua superfície, e compactação, entre outros (Barrutia et al., 2011, Abreu & Magalhães, 2009). Essas características exercem uma forte pressão seletiva sobre as plantas colonizadoras, sendo estas tolerantes ou acumuladoras, isto é, algumas espécies regulam a absorção de metais pela raiz restringindo a translocação de metais para a parte aérea, enquanto outras, são acumuladoras tendo uma absorção ativa e translocação de metais dentro dos seus tecidos (Dambiec et al., 2022). Por outro lado, os estudos sobre espécies que se desenvolvam nas áreas mineiras poderão ser bastante úteis para a prospeção biogeoquímica e exploração geoquímica.

A espécie *Coincya transtagana* (Cout.) Clem.-Muñoz & Herm.-Berm foi identificada em minas do sudeste alentejano, tendo uma área de distribuição muito localizada. Esta espécie está classificada como quase ameaçada segundo a Lista Vermelha da Flora Vasculare de Portugal Continental (LVF, 2022) classificação que se poderá vir a alterar, caso não sejam reunidas evidências para a importância da sua proteção. Um dos locais onde foi identificada esta espécie foi na Mina de Aparis, localizada na região de Barrancos (FLORA ON, 2022; Porto, 2022). Entre 1889 e 1932, com interrupções da atividade, a Mina de Aparis centrou-se na exploração de Cu em lavra subterrânea (Brandão & Lopes, 2002).

Apesar desta espécie ter sido identificada em várias zonas de minas de Cu no sudeste do Alentejo, a mesma foi encontrada noutros locais no Alentejo como em pastagens pedregosas, taludes e ladeiras rochosas sem associação a zonas mineiras (FLORA ON, 2022). Neste contexto, procurou-se entender se *C. transtagana* tem a capacidade de absorver elementos

potencialmente tóxicos e de os acumular na raiz e/ou parte aérea das plantas, o que poderá permitir explicar a sua persistência em antigas áreas mineiras abandonadas ricas em Cu.

Para responder às questões acima levantadas, foi feita a recolha e análise de amostras de solo e de plantas de *C. transtagana* que permitirão conhecer o seu comportamento na área mineira de Aparis, nomeadamente a sua relação com a composição do solo e as características biogeoquímicas.

1.2. Objetivo da dissertação de Mestrado

O estudo do comportamento da *C. transtagana* é importante pois é uma espécie endémica da Península Ibérica, rara, que se distribui no Sudeste Alentejano, tendo sido fortemente associada a áreas mineiras (Carapeto et al., 2020). A mina de cobre de Aparis encontra-se abandonada e na área mineira observam-se escombrelas, resíduos mineiros espalhados por zonas consideráveis e ainda afloramentos rochosos, o que leva a questionar o porquê da distribuição espacial desta espécie e a sua adaptação a condições potencialmente adversas, nomeadamente a solos contaminados.

Deste modo, o objetivo geral desta dissertação de Mestrado é a caracterização do endemismo ibérico *C. transtagana* e dos solos onde a mesma se desenvolve na área mineira de Aparis, uma vez que é ainda desconhecido o seu comportamento em solos ricos em elementos potencialmente tóxicos. Mais especificamente, pretende-se: i) estudar amostras de plantas recolhidas na mina assim como a determinação da sua biomassa; ii) realizar a caracterização físico-química de solos e de iii) plantas; iv) avaliar a qualidade biológica do solo com determinação das atividades enzimáticas associadas a diferentes ciclos biogeoquímicos; e v) realizar a análise química multielementar dos solos com a determinação da concentração pseudototal e da fração disponível dos elementos químicos potencialmente tóxicos.

Os resultados permitirão obter novos conhecimentos sobre o comportamento desta espécie, contribuindo para a compreensão de como melhor a preservar. A importância desta caracterização está relacionada com o interesse de *C. transtagana* para a conservação que, segundo a Lista Vermelha da Flora Vasculosa de Portugal Continental (Carapeto et al., 2020), este táxone está classificado na categoria de “Quase Ameaçada”. Esta espécie, provavelmente metalófito, não tem proteção legal pela legislação nacional (Carapeto et al., 2020). A espécie *C. transtagana* poderá contribuir para a remediação do solo da mina em estudo, ou para o equilíbrio do ecossistema em que está inserida.

2. Geologia da região de Barrancos

A Mina de Aparis está integrada na região de Barrancos que se enquadra em termos geológicos na unidade morfoestrutural da Zona de Ossa Morena (Mateus et al., 2012). A região de Barrancos assume uma demarcada importância geológica, por apresentar uma das sucessões estratigráficas mais completas do Paleozóico em Portugal. Esta enquadra-se na parte mais sudeste do Sector lito-estratigráfico de Estremoz-Barrancos que inclui um número elevado de sistemas mineralizantes epigenéticos cupríferos (Mateus et al., 2012). Segundo a classificação de Köppen-Geiger, esta região é caracterizada por um clima temperado, do tipo C, com Verão quente e seco (IPMA, 2011).

Em termos geológicos, a região de Barrancos apresenta sucessões estratigráficas muito completas datadas do Câmbrico, Ordovícico, Silúrico e Devónico, nas quais se consideram quatro estruturas Variscas principais, com orientação NO-SE: o sinclinal de Terena, o anticlinal de Barrancos, o sinclinal das Russianas e o anticlinal de Fatuquedo (Matos et al., 2018).

A Mina de Aparis, uma das mais importantes explorações mineiras da região de Barrancos, teve a sua atividade mais relevante entre 1889 -1932 e ainda no início da década de 70 do século XX (Piçarra et al., 2001, Brandão & Lopes, 2002). A mineralização é do tipo filoniano relacionado com um conjunto de falhas, sendo constituído por um filão principal e outros secundários, com orientações sensivelmente N.NO-S.SE, que cortam uma alternância de grauvaques e xistos da Formação de Terena (Devónico Superior). O minério inclui sulfuretos epigenéticos distribuídos irregularmente em filões de quartzo e carbonatos, que podem ser sub-concordantes com as formações geológicas onde se encontram encaixadas ao longo de zonas de falha, ou completamente discordantes destas formações (Mateus et al., 2003).

A maioria dos filões mineralizados da Mina de Aparis são constituídos por diferentes gerações de quartzo leitoso e carbonatos. Os carbonatos formam agregados distintos com o quartzo e preenchem os vários sistemas de fraturas. As principais associações de carbonatos são: dolomite (carbonato de cálcio e magnésio), anquerite (carbonato de cobre), siderite (carbonato de ferro) e calcite (carbonato de cálcio). A clorite também está presente, em pequena quantidade nos filões de Aparis preenchendo microfraturas trans- e intergranulares (Mateus et al., 2003, 2012). A mineralização primária em Aparis inclui principalmente diferentes gerações de calcopirite (sulfureto de ferro e cobre) intimamente relacionadas com carbonatos (siderite e anquerite), sulfuretos de ferro (pirite, marcassite, arsenopirite, esfalerite, pirrotite e galena) e sulfossais (tetraedrite-tenantite) que ocorrem em domínios fraturados dos filões (Mateus et al., 2003, 2012).

3. História da Mina de Aparis

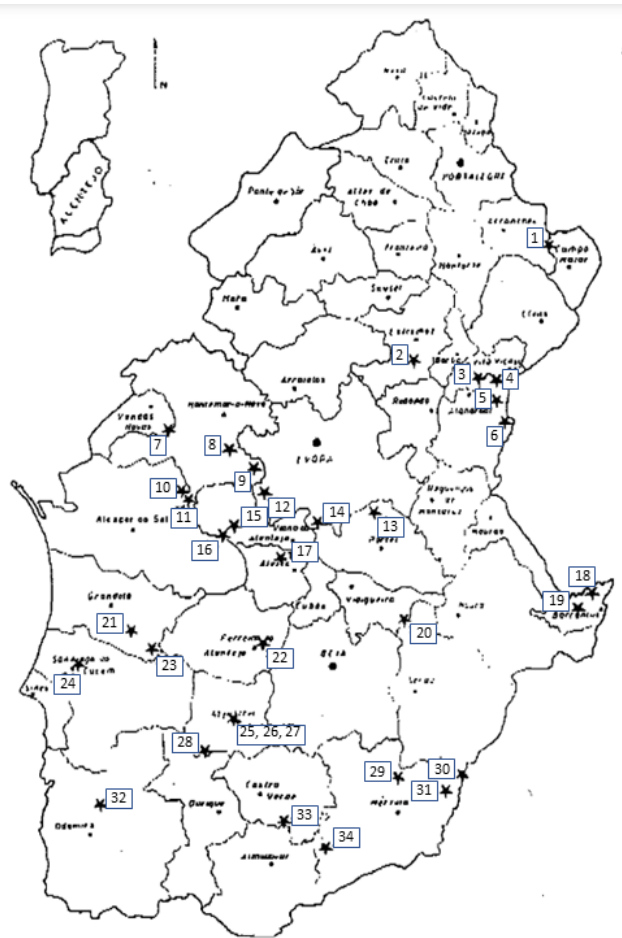
Uma exploração mineira é caracterizada por um conjunto de atividades socioeconómicas desenvolvidas de modo a maximizar o aproveitamento dos recursos da mina. O minério extrai-se da rocha onde está presente, e posteriormente é tratado e transformado de modo que se possam separar os diferentes elementos químicos, bem como obter o minério, neste caso, o cobre (DGEG, 2022)

A exploração mineira em Portugal tem cerca de 2000 anos de existência, ou mesmo um pouco mais. Na região do Alentejo, a exploração mineira, após a revolução industrial, concentrou-se principalmente, mas não só, na Faixa Piritosa Ibérica, e seguidamente as áreas mineiras foram-se distribuindo por Portugal Continental. Relatos da época referiam que as áreas mineiras eram autênticas aldeias onde chegaram a viver cerca de oito mil pessoas, incluindo os operários e as suas famílias (Brandão & Lopes, 2002; Piçarra, 2001).

No que diz respeito às explorações mineiras no Alentejo, de acordo com Matoso (1998), em 1998 existiam aproximadamente 34 minas ativas (Figura 3.1), sendo que, atualmente existem apenas duas minas ativas (Aljustrel e Neves Corvo) e 22 minas com contrato de prospeção e pesquisa, entre elas a Mina de Aparis, cuja pesquisa está a cargo da *Iberian Resources Portugal - Recursos Minerais Unipessoal, Lda* (DGEG, 2022).

A exploração da Mina de Aparis centrou-se na procura pelo minério de cobre, sendo obtido através de lavra subterrânea (IGM, 1999). Esta mina teve um grande valor simbólico para o concelho de Barrancos e limítrofes por ter sido um motor importante para o crescimento económico e social da região, com atividade relevante entre 1889-1932, e no princípio da década de sessenta do século passado, terminando em 1974 (Brandão & Lopes, 2002; Piçarra et al., 2001).

Dos relatos da época que existem, foi reportado que a descoberta da existência de minério, se deveu à presença de “vestígios de trabalhos antigos” denunciados pela presença de escavações e entulhos com minerais de cobre e óxidos de ferro nas propriedades de António Saramago, que terão levado à primeira concessão de Aparis (Brandão & Lopes, 2002).



- | | | |
|-------------------------------|-------------------------------------|---|
| 1 - Tinoca (Cu) | 12 - Alcalinha (Cu) | 23 - Lousal (Py) |
| 2 - Mostardeira (Cu) | 13 - S. Manços - Mte. do Trigo (Cu) | 24 - Stgo. de Cacém (Cu) |
| 3 - Miguel Vacas (Cu) | 14 - Sobral - Ganhoteira (Cu) | 25 - Algares (Py-Cu) |
| 4 - Zambujeira (Cu) | 15 - Alcáçovas (Entre Matas) (Cu) | 26 - S. João (Py-Cu) |
| 5 - Bugalho (Cu) | 16 - Alcáçovas (V. Nogueira) (Cu) | 27 - Feitais (Py-Cu) |
| 6 - Granja (Cu) | 17 - Alvito (Fe) | 28 - Montinho (Py) |
| 7 - Caeira (Py) | 18 - Defesa das Mercês (Cu) | 29 - Vale Covo - S ^a Branca (Py) |
| 8 - Monges (Fe-Py) | 19 - Aparis (Cu) | 30 - Chança (Py) |
| 9 - Nogueirinha (Fe-Py) | 20 - Orada (Fe) | 32 - Torgal (Pb-Zn-Cu) |
| 10 - Corte Pereiro (Cu-Pb-Zn) | 21 - Caveira (Py) | 33 - Cerro do Algarve (Cu) |
| 11 - Caeirinha (Cu-Pb-Zn) | 22 - Asseiceiras (Cu) | 34 - Barrigão (Cu) |

Figura 3.1. Explorações mineiras na região do Alentejo (Matoso, 1998).

Na primeira fase de exploração da mina, em 1884, foram construídos alojamentos para trabalhadores bem como oficinas e armazéns, como se pode observar pelos vestígios das antigas construções, na área da mina (Figura 3.2). Nos anos seguintes, a mina entrou numa situação financeira complicada o que levou ao abandono de alguns trabalhos e declínio da produção de cobre, culminando no seu encerramento em 1932. Nos anos 50 cresceu a procura pelo cobre em consequência da expansão da rede elétrica, e após alguns estudos na zona mineira concluiu-se que existiam escombrelas ricas em calcopirite, com mais de 16700 t de minérios com teor médio de 2% de cobre, motivando o estudo detalhado das áreas envolventes (Brandão & Lopes, 2002).

Entre 1956 e 1958 deu-se uma grande expansão da zona mineira. Dezasseis anos depois, a mina encerrou definitivamente, sendo que, segundo Brandão & Lopes (2002) se deveu a uma forte baixa de cotações do cobre, criando uma situação insustentável para a empresa e para um jazigo pobre, com reservas limitadas, acabando assim por acelerar o seu fecho um curto período.



Figura 3.2. Mina de Aparis com as habitações dos trabalhadores e a escola no centro (Piçarra, 2012).

Desde 2001 que a generalidade das concessões, que existiam em grande quantidade no século XIX, incluindo a Mina de Aparis, se encontram encerradas. Tal deve-se a um conjunto de fatores, nomeadamente serem áreas mineiras de pequena dimensão, de natureza dispersa ou ter-se atingido o esgotamento da exploração do minério de muitos dos jazigos e depósitos. Para além disso também a quase-ausência de transformação e incorporação industrial dos concentrados, além dos interesses e necessidades dos “mercados internacionais” e também as políticas económicas do Estado e opções de investimento (Nunes, 2001).

O abandono da Mina de Aparis poderá ter levado a uma série de implicações, associadas aos resíduos depositados à superfície resultantes dos tratamentos feitos às rochas que continham cobre (Brandão & Lopes, 2002) entre as quais se destacam os impactes negativos no ambiente, designadamente a degradação da qualidade dos solos e da água, superficial e subterrânea, levando assim a um efeito adverso direto na flora e fauna existente na zona. Tanto os efeitos diretos quanto os indiretos podem prejudicar a biodiversidade (Pratas et al., 2005), estando relacionados com a transferência de elementos e/ou compostos potencialmente tóxicos para a cadeia trófica, através do solo e água para as plantas, e das plantas para os animais e humanos (Okereafor et al., 2020).

4. Diversidade vegetal na região de Barrancos

Barrancos é caracterizada por uma paisagem de Montado (ICNB, 2019), um conjunto heterogéneo de sistemas de produção florestal não lenhosa, assentes na exploração de quercíneas, usualmente o sobreiro (*Quercus suber* L.) ou a azinheira (*Quercus rotundifolia* Lam.) (ICAAM, 2013). O Montado ocupa a maior parte da região do Alentejo (Azeda et al., 2021), englobando desde as formações naturais ou naturalizadas de matagais arborizados (sobreirais ou azinhais) até povoamentos arbóreos dispersos mantidos pela atividade humana e suas práticas culturais, com propósito agrícola, pecuário ou caça (ICAAM, 2013)

O Montado é característico de regiões de clima mediterrânico, em solos tipicamente de textura grosseira, pobres em matéria orgânica (MO) e de elevada permeabilidade, derivados de granitos e xistos, pouco profundos e de baixa fertilidade (Costa & Pereira, 2007). A vegetação é composta por uma mistura heterogénea de espécies arbustivas, principalmente sobreiro e/ou azinheira, intercaladas com pastagens naturais ou cultivadas e, com menos frequência atualmente, culturas de cereais e pousios (Sousa et al., 2015). Apesar da multifuncionalidade dos sistemas do Montado, suportando várias produções complementares (e.g., carvão, mel, cogumelos, plantas aromáticas e medicinais), a produção de cortiça e a pastorícia pecuária são atualmente cruciais para garantir a viabilidade económica da maioria das explorações agroflorestais (ICAAM, 2013; Azeda et al., 2021).

Para além das espécies apresentadas anteriormente, outras espécies de plantas (Figura 4.1) caracterizam a região de Barrancos, mais concretamente a Mina de Aparis, sendo estes: soagens de cor roxa (*Echium plantagineum* L.), os dentes-de-leão (*Coleostephus myconis* (L.) Reichenb. fil. (Figura 4.1a), *Thrinchia hispida* Roth, *Crepis capillaris* (L.) Wallr. (Figura 4.1b), *Crepis vesicaria* L.), a tripa-de-ovelha (*Andryala integrifolia* L.) e os olhos-de-mocho (*Tolpis barbata* (L.) Gaertner, *Tolpis umbellata* Bertol), os cardos (*Galactites tomentosus* Moench, Figura 4.1c) e as silenes (*Silene colorata* Poiret), e malmequeres (*Chamaemelum mixtum* (L.) All., *Chamaemelum fuscatum* (Brot.) Vasc., *Chrysanthemum coronarium* L.) (Porto, 2021).

O cobre é um dos metais mais frequentemente relatados como tendo grande impacto sobre os animais, que se alimentam das plantas em solos contaminados, incluindo distúrbios nervosos, cardiovasculares, renais e gastrointestinais (Pratas et al., 2013). No entanto, algumas espécies de plantas podem tolerar altas concentrações deste elemento sem qualquer sinal de stresse. Portanto, espécies de plantas que se desenvolvem em escombrelas ou solos contaminados podem ser úteis para remediar e restaurar solos degradados em áreas mineiras, como é o caso das espécies *Cistus salviifolius* L. e *Cistus populifolius* L., presente em várias minas da Faixa Piritosa Ibérica como por exemplo, na mina de cobre de Caveira e Chança (Abreu et al., 2012a).

Existem ainda várias espécies de plantas associadas a solos ricos em metais, como por exemplo, em solos ricos em cobre como as espécies do género *Cistus* e *Erica*, do qual se destaca a *Erica andevalensis* Cabezudo & Rivera (Figura 4.1 d), um endemismo restrito dos solos contaminados das áreas mineiras ricas em cobre da Faixa Piritosa Ibérica na Andaluzia e em Portugal, exclusivamente na mina abandonada de São Domingos (Abreu et al., 2008; Porto, 2021; Rossini-Oliva et al., 2018).



Figura 4.1. Plantas presentes em áreas mineiras ricas em cobre, incluindo na Mina de Aparis. Dentes-de-leão (a e b) e cardos; e d) *Erica andevalensis* (FLORA ON, 2022).

4.1. *Coincya transtagana*

A espécie *C. transtagana* (Figura 4.2) é uma crucífera (família Brassicaceae) restrita ao Sudoeste da Península Ibérica (FLORA ON, 2022). De acordo com a flora ibérica esta espécie difere de outras do mesmo género por ser uma planta anual (terófito), que apresenta caules eretos, densamente coberto de tricomas hispídeos. As folhas basais, arrosetadas, apresentam 2-8 x 0,4-2 cm de comprimento, que secam rapidamente após a floração. Estas folhas são pinnatisectas, com 5-9 pares de segmentos, de inteiros e lineares a pinnatipartidos. As flores têm corolas com pétalas brancas ou amarelo-pálido, com nervuras violáceas (Leadlay, 2015). Outra característica morfológica distintiva são os seus frutos que são curvados e hispídeos (FLORA ON, 2022). Para além da usual parte do fruto que se abre e liberta as pequenas sementes aquando da maturação (deiscente), o fruto tem uma outra parte diferenciada, terminal, que contém também sementes negras e esféricas, mas não as liberta (indeiscente). Assim sendo, esta espécie desenvolveu dois modos de dispersão: a usual na família das crucíferas, de curta distância (deiscência dos frutos), e outra possivelmente de longa distância, através de ganchos que se agarram ao pelo de animais, dispersando as sementes (Porto, 2021).



Figura 4.2. *C. transtagana* na Mina de Aparis: **a** Planta com inflorescências (fotografia de Filipa Couchinho); **b** Fruto (FLORA ON, 2022)

Em Espanha, esta espécie foi identificada pela primeira vez em 1979 e, apenas em 1990, foi identificada pela primeira vez em Portugal, encontrando-se um espécime conservado no Herbário “João de Carvalho e Vasconcellos” do Instituto Superior de Agronomia (LISI). Este exemplar herborizado foi recolhido perto de Reguengos de Monsaraz, a cerca de 50 km de distância da Mina de Aparis, e em 2002 perto de Mourão, a cerca 35 km da mesma mina. Nos anos seguintes esta espécie foi identificada noutras zonas em redor da barragem de Alqueva (Figura 4.3), mas também em zonas mais afastadas desse local (GBIF, 2021). Esta espécie parece ter uma forte associação a solos de áreas mineiras, particularmente de antigas minas de cobre abandonadas do Baixo Alentejo (Porto, 2021), que sustentam populações desta espécie, mas ocorrendo também em zonas não afetadas por atividades mineiras.

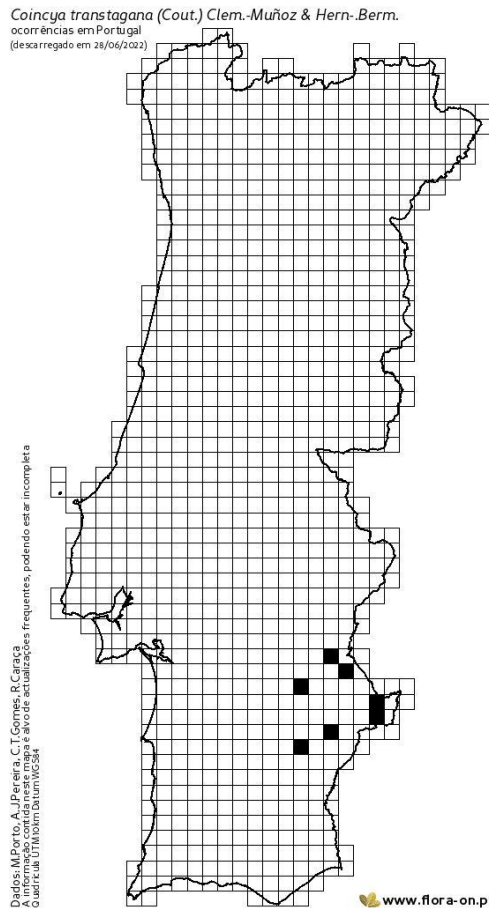


Figura 4.3. Distribuição de *C. transtagana* em Portugal (FLORA ON, 2022).

4.1.1. Importância para a remediação do solo: espécie potencial remediadora

Como resultado das atividades mineiras gera-se, em regra, uma grande quantidade de resíduos de rochas e rejeitos que são depositados na superfície do solo, ou formam escombrelas, por vezes de grande dimensão, tornando-se fontes de contaminação do solo e da água. Estas escombrelas são ainda, muitas vezes instáveis devido às grandes dimensões e declives acentuados. Uma área mineira tem, normalmente, elevadas concentrações ($1 - > 25 \text{ g kg}^{-1}$) de vários elementos químicos potencialmente perigosos tais como Sb, As, Cd, Cu, Pb, Hg, W e Zn, onde a remediação através da remoção destes elementos não é possível (Abreu & Magalhães, 2009).

A fitoestabilização é uma tecnologia de remediação baseada no uso de plantas apropriadas para imobilizar contaminantes através da absorção e acumulação pelas raízes, adsorção nas raízes ou precipitação na zona radicular das plantas (Abreu & Magalhães, 2009), sorção, complexação, ou redução da valência do contaminante (Wuana & Okieimen, 2011), com o objetivo de reduzir ou eliminar o risco para a saúde humana e para o ambiente (Abreu &

Magalhães, 2009). Também pode ser usado para restabelecer uma comunidade de plantas em locais sem vegetação devido a elevados níveis de contaminação (Wuana & Okieimen, 2011).

Após o estabelecimento de espécies tolerantes, o potencial de erosão eólica e hídrica dos solos diminui, aumenta a evapotranspiração, que leva à redução da infiltração da água e lixiviação de contaminantes, além de promoverem a recuperação e qualidade da paisagem (Trippe et al., 2021; Abreu & Magalhães, 2009). Adicionalmente, a fitoestabilização é um método economicamente viável, evita a recolha e armazenamento das plantas, como acontece com a fitoextração onde é necessário fazer a colheita das plantas, e para além de não ser perturbadora para o ambiente é um método esteticamente mais agradável comparativamente com os tradicionais (Abreu & Magalhães, 2009).

No caso de resíduos mineiros, a sucessão a longo prazo da comunidade de plantas irá promover os processos de génese do solo, diversidade microbiana e tentar restaurar as funções do ecossistema anteriores à exploração mineira (Mendez & Maier, 2008).

O crescimento da vegetação natural observado em algumas áreas mineiras, apesar de todas as condições adversas aí existentes, é sustentado por plantas colonizadoras (Abreu & Magalhães, 2009). Estas plantas estão adaptadas aos ambientes contaminados demonstrando duas estratégias de defesa para lidar com a toxicidade de metais: exclusão e tolerância (Yan et al., 2020).

A exclusão consiste na limitação da absorção dos elementos potencialmente tóxicos e restrição do seu movimento nos tecidos vegetais nas células da raiz. Esta estratégia, ao nível extracelular, funciona por meio de uma série de mecanismos: precipitação dos iões metálicos e exclusão dos metais. Por exemplo, algumas plantas produzem exsudados radiculares que podem alterar o pH da rizosfera, o que leva à precipitação de metais, limitando a sua biodisponibilidade e diminuindo a toxicidade. No que diz respeito à exclusão dos metais, existem, por exemplo, barreiras de exclusão entre o sistema radicular e a parte aérea para limitar o acesso de metais apenas às raízes, podendo ocorrer absorção dos elementos, mas o transporte da raiz para a parte aérea são restritos para proteger as partes aéreas mais sensíveis dos metais potencialmente tóxicos (Yan et al., 2020).

Apesar desses mecanismos, alguns elementos acabam por entrar na planta através da raiz por via apoplástica (difusão passiva) e via simplástica (transporte ativo contra gradientes de potencial eletroquímico e concentração). Quando absorvidos pela planta, os metais podem formar complexos com vários quelantes, acabando por ficar imobilizados no espaço extracelular ou intracelular, como por exemplo nos vacúolos. Dentro dos vacúolos, os iões metálicos podem ser transportados para a estela e entram na corrente do xilema chegando assim à parte aérea da planta (Yan et al., 2020).

Nesta fase, existem outros mecanismos que podem atuar quando os metais entram no citosol, como inativação, quelação e compartimentação dos iões de metais potencialmente tóxicos. No citoplasma existem muitos ligandos orgânicos e inorgânicos que medeiam a quelação

desses elementos permitindo assim que as concentrações dos íons livres sejam reduzidas para níveis mais baixos (Yan et al., 2020). Por exemplo, em *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh. a acumulação de Cd pode induzir a produção de cisteína (Domínguez-Solís et al., 2004), e em *Berkheya coddii* Roessler a hiperacumulação de Ni leva à produção de histidina (Harper et al., 1999). Estes aminoácidos podem diminuir a toxicidade dos metais por meio da quelação de íons dentro das células do xilema (Yan et al., 2020). Após a quelação, os metais são transportados para o citosol para compartimentos inativos, evitando órgãos sensíveis da planta, onde são armazenados sem provocarem toxicidade. Além dos vacúolos, os íons metálicos também podem ser transportados para outras estruturas como tricomas, pecíolos foliares, bainhas foliares, onde os metais causam menos danos (Yan et al., 2020). Por exemplo, o Zn é transportado para as folhas da *Plantago lanceolata* L. apenas sete dias antes da queda das folhas, eliminado assim o elemento na planta (Ernst et al., 1992).

As plantas pioneiras como *C. transtagana* são importantes para os ciclos biogeoquímicos, contribuindo para os processos de formação do solo. Deste modo, a seleção de plantas nativas e espontâneas que crescem em áreas mineiras parece ser a melhor opção para fins de fitoestabilização (Abreu & Magalhães, 2009). No entanto, há que ter em consideração que algumas plantas pioneiras podem demorar vários anos para se conseguirem desenvolver em rejeitos de minas pois são zonas com más condições físicas como baixa concentração de nutrientes (especialmente P; Liu et al., 2022, e K e N; Abreu & Magalhães, 2009), MO (~1 g kg⁻¹), baixa atividade microbiana (Liu et al., 2022), e em muitos casos, valores de pH muito baixos sendo, na maioria dos casos, meios desfavoráveis para o desenvolvimento da vegetação (Abreu & Magalhães, 2009).

A espécie *C. transtagana* poderá vir a ser potencialmente considerada como bioindicadora de zonas mineiras ricas em cobre. As plantas bioindicadoras devem ser comumente encontrados, de fácil amostragem e que dadas as suas características de desenvolvimento, se distribuem espacialmente consoante a composição do solo e/ou condições climáticas, ou seja, mostram algumas respostas específicas às variáveis ambientais alvo, que podem ser medidas de forma confiável permitindo assim uma monitorização do ambiente envolvente (Fournier et al., 2022). O uso de plantas como indicadoras de contaminação por metais baseia-se na sua resposta aos elementos presentes no substrato. Assim, dependendo do comportamento de *C. transtagana*, em zonas ricas em elementos potencialmente tóxicos, esta espécie poderá eventualmente vir a ser útil como planta com potencial para fitorremediação.

5. Atividades enzimáticas

As enzimas presentes no solo desempenham funções importantes na decomposição e ciclagem da MO, ciclagem de nutrientes nos ecossistemas, eliminação de resíduos orgânicos e ainda catalisar reações necessárias para os processos vitais dos microrganismos presentes no solo. Algumas das enzimas mais importantes e utilizadas frequentemente como indicadores de qualidade do solo são a desidrogenase, fosfatase, glucosidase, protease, sulfatase, urease e a celulase.

A desidrogenase permite, globalmente, ter uma ideia dos processos microbianos que ocorrem no solo pois as mesmas estão presentes em sistemas vivos (Henríquez et al., 2014), que oxidam a MO do solo transferindo o hidrogênio de substratos orgânicos para aceitadores inorgânicos (Wolinska & Stepniowski, 2012).

A fosfatase está envolvida no ciclo do P, através da mineralização-imobilização de P orgânico e a capacidade potencial de fornecimento de P orgânico que pode melhorar a disponibilidade de P para as plantas. Adicionalmente, alguns estudos mostram que as raízes das plantas excretam diferentes tipos de fosfatases sob privação de P (Zhu et al., 2017).

A β -Glucosidase (β -Glu) é boa indicadora de qualidade do solo pois é sensível às mudanças no estado da MO e da sua renovação. Vários trabalhos de mostraram que a β -Glu é a enzima mais abundante e facilmente detetada das três enzimas envolvidas na degradação da celulose no solo e é uma enzima essencial no ciclo do C. Os produtos da hidrólise são úteis como fontes de energia para os microrganismos e plantas (Stege et al., 2010)

A protease é importante no ciclo de N do solo e frequentemente considerada como limitante da taxa de mineralização dos compostos de N. Estas enzimas catalisam a hidrólise de proteínas e polipeptídeos em oligopeptídeos e aminoácidos (Greenfield et al., 2021).

As sulfatases intervêm na mineralização de compostos contendo enxofre nos solos, desempenhando um papel fundamental no ciclo do S. Estas enzimas hidrolisam sulfatos orgânicos e, assim, tornam o enxofre disponível para as plantas (Strobl et al., 1996). Estas enzimas promovem reações catalíticas de alguns compostos derivados da ureia como hidroxureia, além de utilizar a ureia como substrato e convertê-la em amônia e dióxido de carbono (Koçak, 2020).

As celulasas participam nos ciclos biológicos de alguns elementos e desempenham um papel importante na transformação de compostos orgânicos e minerais. Para além disso, estas enzimas hidrolisam o polímero de celulose em oligossacarídeos de menores dimensões e glicose (Sinigani & Sinigani, 2012).

Tendo em consideração a relevância destas enzimas para os ciclos biológicos e para avaliar a qualidade do solo, foram determinadas as atividades enzimáticas das mesmas.

6. Materiais e Métodos

6.1. Descrição dos locais de amostragem

A área da zona mineira de Aparis, apresenta uma pastagem natural, com maior concentração de loendros (*Nerium oleander* L.) e juncos (*Carex* sp.; *Juncus* sp.) na zona húmida, envolvente à ribeira. Nesta zona são também identificadas duas espécies de árvores, as azinheiras e os sobreiros.

Durante a saída de campo, verificou-se que na área de amostragem dominavam as gramíneas ocorrendo algumas herbáceas raras, entre elas a *Armeria linkiana* Nieto Fel. e a *Prolongoa hispânica* G.López & C.E.Jarvis, e outras mais comuns tais como a soagem (*E. plantagineum*), os pampilhos e os vários dentes-de-leão (*C. myconis*, *T. hispida*, *C. capillaris*, *C. vesicaria*), o cardo-dos-picos (*G. tomentosus*) e os malmequeres (*C. mixtum*, *C. fuscatum*). Na área mineira não se identificaram quaisquer plantas aromáticas. Relativamente aos animais, foi visível a existência de rebanhos de ovinos e bovinos a pastar, tanto na área mineira, como na zona circundante.

Os processos de exploração da Mina de Aparis como a extração, britagem, lavagem e concentração de minérios, geraram grandes quantidades de rejeitos que foram, os mais grosseiros depositados no solo, e os finos numa escombreira de grande dimensão (Figura 6.1). Estes rejeitos mais finos podem ser instáveis e causar a dispersão de material particulado contendo elementos potencialmente tóxicos nos solos envolventes, levando à degradação da camada superficial do solo, como se pode observar na Figura 6.1, que se localiza na zona adjacente à lavaria do minério na Mina de Aparis, influenciando assim a vegetação nessa área.



Figura 6.1. Paisagens junto a um dos locais de amostragem: na zona adjacente à lavaria com fotografia tirada de costas para a zona da lavaria (1) e com fotografia tirada de frente para a zona da lavaria (2).
Fotografias de Filipa Couchinho.

Na área mineira foram colhidas amostras de solos e de plantas de *C. transtagana* em cinco locais assinalados na Figura 6.2.



Figura 6.2. Locais de amostragem de plantas de *C. transtagana* e de solo (Google maps, 2022) (a azul está assinalada a ribeira do Murtigão)

Os locais de amostragem coincidiram com área em que existiam exemplares da planta, cujas populações variaram entre 50 e 200 indivíduos. A área de cada amostragem foi entre 2 e 3 m² sendo delimitada no local com mais indivíduos como representado na Figura 6.3.

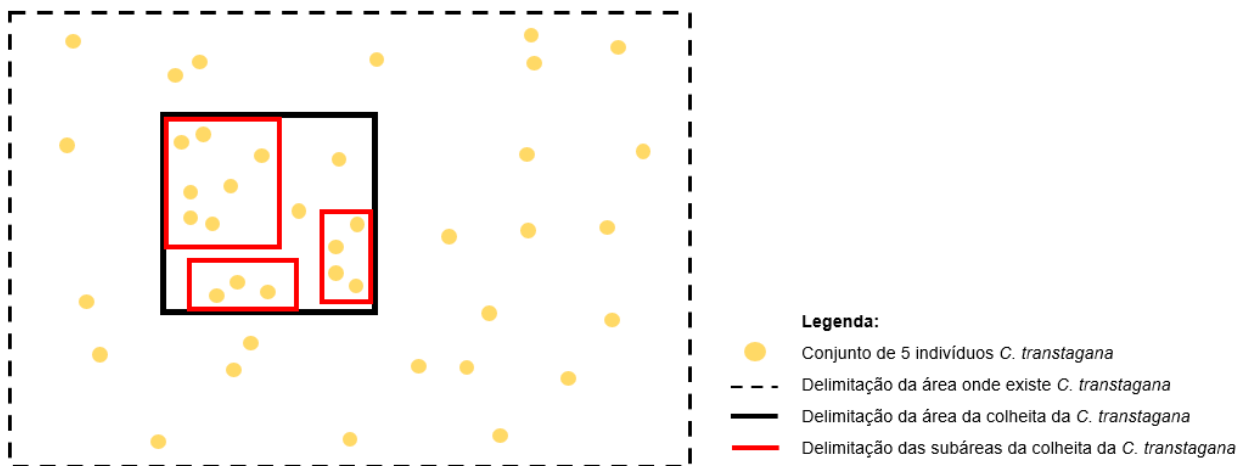


Figura 6.3. Esquema exemplificativo do processo de amostragem em que a linha a tracejado representa a área de distribuição das plantas no local amostrado, a linha contínua a preto representa a área onde foram feitas as colheitas, e a linha contínua a vermelho representa as subáreas da colheita.

As áreas foram assim definidas para ser realizada uma recolha representativa, e posteriormente comparável entre locais, garantindo que não havia uma recolha excessiva podendo pôr em causa o crescimento e desenvolvimento das plantas, naquele local.

De modo a caracterizar cada local de amostragem (L1-L5), a tabela 6.1 apresenta uma breve descrição do estado em que estava aquando da recolha das amostras.

Tabela 6.1. Descrição dos locais de amostragem.

	
<p>Local 1 (L1)</p> <p>O solo é desenvolvido sobre materiais finos resultantes dos processos mineralúrgicos (lavagem e tratamento do minério que foi extraído da mina). A vegetação é rasteira, havendo alguns arbustos.</p> <p>Neste local observou-se uma menor densidade de <i>C. transtagana</i> relativamente aos outros locais de amostragem, aproximadamente 100 indivíduos.</p>	<p>Local 2 (L2)</p> <p>Neste local, o solo muito delgado desenvolvia-se maioritariamente sobre materiais de escombreira, sendo ainda visíveis fragmentos grosseiros desses materiais e também alguns afloramentos rochosos.</p> <p>Existiam no local cerca de 250 indivíduos de <i>C. transtagana</i>, que se distribuía sobretudo nas zonas onde o solo tinha maior espessura. Na área envolvente de tonalidade mais verde na imagem, existiam essencialmente pampilhos, pé-de-corvo e dentes-de-leão.</p>

	
<p>Local 3 (L3)</p> <p>Neste local, o solo apresenta pouca espessura (5 cm), podendo observar-se também algum material de escumbeira disperso, bem como algumas construções que deverão ter sido edificadas no período de laboração da mina. Comparativamente com o local quatro, este local apresenta mais vegetação. A vegetação é rasteira, possivelmente devido à existência de alguns sobreiros e azinheiras, que dão alguma sombra. Neste local estavam presentes cerca de 200 indivíduos de <i>C. transtagana</i>, e foram também encontrados alguns indivíduos da espécie <i>A. linkiana</i>.</p>	<p>Local 4 (L4)</p> <p>Neste local pode-se observar uma escumbeira de rejeitos da exploração, e na qual não existia nenhum tipo de vegetação. Os solos delgados, aparentavam pouca MO e possuíam grande quantidade de materiais grosseiros de escumbeira. Neste local existiam cerca de 100 indivíduos de <i>C. transtagana</i>, e a área situada no sopé da escumbeira existiam alguns exemplares de dentes-de-leão.</p>



Local 5 (L5)

Este local encontra-se fora da zona principal da mina, mas perto dos limites da mesma, onde se localizam vários poços incluindo um que evidencia ser da exploração mineira, sendo uma zona com materiais de escombreira mais ou menos dispersos. Neste local existiam cerca de 500 indivíduos da *C. transtagana* bastante dispersos. Na área envolvente do local da recolha, a cerca de 50 m, existiam algumas árvores bem como animais a pastar. A espécie de plantas mais presentes eram os malmequeres. O solo apresenta características semelhantes ao do L4.

6.2. Colheita das amostras de solo e plantas

A colheita das amostras de solo e de plantas foi feita no período da manhã e, após a sua recolha, as amostras foram transportadas para os laboratórios do Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa (ISA).

Foram colhidas amostras compósitas de solo, constituídas por amostras de solo de pelo menos três subáreas associadas aos locais com mais exemplares da *C. transtagana*. As mesmas foram colhidas com luvas até aproximadamente 5 cm de profundidade, com o auxílio de uma pequena pá e, na zona envolvente da rizosfera das plantas, tendo sido colocadas em contentores de plástico esterilizados (dois por cada amostra), e em sacos de plástico identificados do mesmo modo que as plantas. No laboratório as amostras contidas nos contentores foram conservadas no frigorífico a 4^o C, até à sua análise.

Relativamente às amostras compósitas de plantas, estas foram recolhidas em pelo menos três subáreas, e colocadas em sacos de plástico devidamente identificados no exterior com a referência escrita com caneta de tinta resistente à água, e com etiquetas em papel e escritas com lápis de carvão no interior. No laboratório, estas amostras foram conservadas num frigorífico a 4^o C.

6.3. Análise de solo

As amostras de solo contidas nos sacos de plástico foram secas ao ar, ao abrigo da exposição solar direta, e posteriormente crivado num crivo de malha 2 mm. A fração inferior a 2 mm (terra fina) foi utilizada para determinar os valores de pH, condutividade elétrica (CE), nitrogénio total (método de Kjeldahl), nitrogénio mineral, fósforo extraível (método de Olsen), fósforo e potássio extraíveis (método de Egner-Riehm), capacidade de troca catiónica (método do acetato de amónio) descritos em Póvoas & Barral (1992), macro e micronutrientes (método de Lakanen & Erviö, 1971), carbono orgânico (método Sauerland), fração disponível dos elementos pelo método Rhizo (Feng et al., 2005), análise multielementar por ICP-MS após digestão ácida (Activation Laboratories, 2021).

Foram também feitas análises para calcular as concentrações de algumas enzimas nomeadamente β -glucosidase (Tabatai, 1982), protease (Ladd & Butler, 1972), desidrogenase (Tabatai, 1994), sulfatase (Alef & Nannipieri, 1995), urease (Kandeler & Gerber, 1988), fosfatase (Tabatai & Bremner, 1969), celulase (Hope & Burns, 1987).

6.3.1. Determinação do pH

A determinação do valor do pH do solo é amplamente utilizada por ser dos parâmetros mais informativos para determinar as características do solo (Thomas, 1996) e por isso mesmo, geralmente, é a primeira determinação a ser feita quando se inicia a análise de uma amostra de solo. Para além de caracterizar o solo em termos de ser ácido ou básico, o valor do pH permite também inferir, embora de forma pouco precisa, por exemplo, acerca da disponibilidade de nutrientes essenciais e disponibilidade de alguns elementos potencialmente tóxicos (Thomas, 1996). Para além disso, é uma metodologia de determinação relativamente rápida, precisa, barata e os valores são fáceis de interpretar (Lierop, 1990).

Para a determinação do pH do solo pesaram-se 10 g de amostra para um copo de 100 mL. Posteriormente foram adicionados 25 mL de água destilada, a suspensão foi agitada frequentemente durante 1 h. Por fim foi medido o pH através da utilização de um potenciómetro da marca METROM, com um eléctrodo de vidro combinado da mesma marca. Foi repetido o mesmo processo com uma solução de cloreto de potássio (1 mol dm^{-3}).

6.3.2. Condutividade elétrica

O método de análise da condutividade elétrica permite aferir a quantidade de sais solúveis existentes na solução do solo (Varenes, 2003) e baseia-se no princípio de que as soluções de eletrólitos conduzem a eletricidade por um processo de transferência de massa,

sendo assim um método simples e valioso para a avaliação da salinidade do solo (Smith & Doran, 1996).

A condutividade específica depende linearmente, para cada ião, da sua concentração e da condutividade iónica equivalente, sendo igual à soma das contribuições de cada espécie de ião. A condutividade elétrica foi medida na mesma solução em que foi medido o valor de pH em água na proporção 1:2,5 (*m:V*) (Póvoas & Barral, 1992). Os iões presentes podem ser catiões, sendo geralmente o Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , H^+ , ou aniões, sendo maioritariamente o NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , OH^- presentes na solução do solo (Smith & Doran, 1996a).

A determinação da condutividade elétrica foi feita num condutímetro com compensação automática de temperatura, constante a 25 °C. Posteriormente, após as calibrações, deve-se imergir a célula e a sonda de temperatura na solução sobrenadante e ler o valor da condutividade. O valor final é expresso em dS m^{-1} a 25 °C (Póvoas & Barral, 1992).

6.3.3. Carbono orgânico

A MO do solo tem sido considerada o principal fator de qualidade do solo. A MO do solo é uma fonte de nutrientes para as plantas, tem uma grande capacidade de retenção de água, é um dos fatores determinantes para a formação de agregados no solo o que promove um sistema de poros importante para a circulação do ar e da água, contribuindo para a redução dos processos erosivos (Sikora & Stott, 1996).

A determinação do carbono orgânico total permite calcular o teor em MO no solo. Para isso, partindo da hipótese de que a MO tem em média 58% do carbono, usa-se o fator 1,724 (fator de Van Bemmelen) para multiplicar pelo valor da concentração do carbono orgânico determinado no solo e obtém-se a concentração da MO (Póvoas & Barral, 1992). Para a determinação do carbono orgânico foi usado o método de Sauerland que assenta no fundamento de que, o carbono se encontra no solo associado a compostos inorgânicos (carbonatos, CO_2 , entre outros), na forma de grafite e de compostos orgânicos (húmus), estes suscetíveis de serem oxidados. Neste método, oxidam-se os compostos orgânicos com dicromato de potássio em ácido sulfúrico. Posteriormente quantifica-se o C orgânico após titulação com Sal de Mohr (substância reduzida, contendo Fe^{2+} que oxidará para Fe^{3+}) (Gutián & Carballas, 1976).

6.3.4. Nitrogénio total

O método utilizado para a determinação do N total foi o método de Kjeldahl. Este método parte do princípio de que, o ácido sulfúrico concentrado, em presença de determinados catalisadores, atua sobre os constituintes orgânicos do solo contendo N, o qual passa a amónio (NH_4^+), que é fixado pelo excesso de ácido, sob a forma de sulfato de amónio. Este sal, por ação de uma solução concentrada de hidróxido de sódio, liberta amoníaco que é recebido numa

solução de ácido bórico, em presença de um indicador misto. Titula-se em seguida com ácido clorídrico de título conhecido. A partir da quantidade de amoníaco libertado calcula-se a concentração em N da amostra (Póvoas & Barral, 1992).

A digestão faz-se em tubos especiais, com exaustores acoplados ligados a uma trompa de água, e a destilação é feita por arrastamento de vapor e a titulação com uma microbureta automática de sensibilidade 0,01 mL (Póvoas & Barral, 1992).

6.3.4.1. Nitrogénio mineral

O N mineral presente no solo representa um pequeno reservatório e geralmente transitório de N em termos do total de N de qualquer ecossistema, uma vez que, as principais formas de N mineral (NH_4^+ e NO_3^-) correspondem a menos de 2% do conteúdo total de N dos solos. É, no entanto, o N mineral que está disponível para absorção direta pelas plantas (Haynes et al., 1986).

Um ciclo interno de N opera dentro do sistema planta-solo. A MO presente no solo é decomposta por microrganismos sendo libertado NH_4^+ , que posteriormente será oxidado por microrganismos em NO_3^- . O ião NH_4^+ pode ser retido por colóides orgânicos do solo carregados negativamente ou fixado por minerais argilosos, mas o anião NO_3^- é altamente móvel nos solos. A maior parte do reservatório de N mineral que não é imobilizada pelos microrganismos do solo, é absorvido pelas plantas durante o seu crescimento (Haynes et al., 1986).

Tendo em conta a relação vital entre o N mineral e as plantas, torna-se importante a determinação da concentração desta fração do N no solo. Para isso foram utilizadas 10 g de solo aos quais se adiciona uma solução de KCl (2 mol dm^{-3}), após agitação e filtração, foi feita a leitura por colorimetria e ICP (*Inductively Coupled Plasma*) (Mulvaney, 1996).

6.3.5. Fósforo e potássio extraíveis

O P é um macronutriente essencial para os seres vivos, e está presente nas membranas celulares (a membrana plasmática é constituída por fosfolipídios), moléculas que armazenam energia (ATP), e ácidos nucleicos (9% têm P). Dada a sua importância, a disponibilidade de P limita a produtividade dos ecossistemas e agrossistemas (Varenes, 2003).

O K está envolvido em alguns processos vitais das plantas nomeadamente no equilíbrio osmótico e na fotossíntese. Este macronutriente é também importante porque muitas vezes é o elemento limitante em muitos sistemas agrícolas (Barré et al., 2007). No solo, o K pode existir em formas permutáveis e/ou não permutáveis. Esta última corresponde a 90-99% do K total nos solos e corresponde ao K fixado no espaço intercamadas de alguns minerais argilosos e na estrutura de outros silicatos (Barré et al., 2007). O K permutável está na forma de iões potássio nos locais de carga negativa do complexo de troca do solo, uma vez que o elemento não tem

tendência para formar complexos com ligandos inorgânicos, ou quelatos com compostos orgânicos solúveis. Importa ainda referir que o K em solução é o que está de imediato acessível às plantas (Varenes, 2003).

Para a determinação do P extraível, existem vários métodos, entre eles o Olsen, para solos com pH básico, e o Egner-Riehm, para solos com pH ácido. Tendo isso em atenção, o método de Olsen foi selecionado após a determinação do pH do solo uma vez que as amostras de solo se verificaram ser neutras a básicas em todos os locais, como será apresentado no capítulo dos resultados (Olsen & Sommers, 1982). O método de Egner-Riehm é mais adequado para pH mais ácidos. A solução extratante usada neste método consegue dissolver fosfatos de cálcio, o que a planta não consegue e, nesse sentido torna-se um método menos adequado para solos com pH na gama básica, e por apresentar uma menor correlação com o P nas plantas (Varenes, 2003).

O método de Egner-Riehm (1960) é uma das metodologias de extração da fração disponível do K e do P, ou seja, a fração do total da concentração dos elementos no solo que a planta consegue adsorver. Este método mostra uma boa correlação estatística entre a concentração do P e K na planta e no solo (solos ácidos), ainda que para os valores de pH dos solos em estudo, para a determinação do P, o método de Olsen seja mais adequado.

No método de Egner-Riehm (Egner et al., 1960), são pesadas 2,5 g de amostra de solo aos quais são adicionados 50 mL da solução extratante, possuindo o caráter de um tampão de pH, constituída por lactato de amónio e ácido acético. Posteriormente a solução fica a agitar, e passadas 2 h é filtrada com um filtro de *Whatman* nº 5. O K foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica, e o P colorimetricamente pelo método de Murphy e Riley (1962).

No método de Olsen (1982), são pesadas 2,5 g de amostra de solo e são adicionados 50 mL da solução extratante, constituída por hidrogenocarbonato de sódio. Posteriormente a solução fica a agitar, passada 1 h é filtrada por filtro *whatman* nº 42. Pipetam-se para tubos de ensaio as soluções padrão, extratos e 5 mL da mistura de reagentes. Aguarda-se 1 h até ao desenvolvimento da cor azul das soluções. Por fim determina-se a concentração de P por espectrofotometria de absorção atômica.

6.3.6. Capacidade de troca catiónica e catiões de troca

Este método mede a totalidade de cargas positivas (dos catiões) que um solo pode adsorver e trocar a determinado valor de pH (Varenes, 2003). Esses catiões estão não especificamente adsorvidos na MO e nos minerais argilosos (locais negativos que adsorvem catiões) e são trocados por outros catiões presentes na solução do solo. Esta capacidade está também dependente da constituição do solo (quantidade e tipo de minerais argilosos e MO) e do pH (Varenes, 2003).

Com a adição de uma solução aquosa de acetato de amónio ao solo, o catião amónio é trocado pelos catiões, nomeadamente Ca, Mg, Na, K e Mn, que estão adsorvidos no complexo de troca, os quais são depois determinados na solução por espectrofotometria de absorção atómica (Póvoas & Barral, 1992).

Para este método, usaram-se alongas próprias e coloca-se uma rodela de papel de filtro *whataman* 40 cm em cada alonga (uma alonga por amostra de L1-L5, e um ensaio em branco (EB)) e colocam-se no suporte de bancada. Posteriormente introduziu-se em cada alonga 0,5 cm de areia do mar lavada e calcinada, em seguida 5 g de amostra de solo bem misturada com 10 g de areia do mar lavada e calcinada e por fim 0,5 g de areia, pela ordem mencionada (a alonga com o EB segue a mesma sequência à exceção da colocação de amostra). De seguida, verteu-se 100 mL de acetato de amónio sobre as amostras nas alongas. Repetiu-se este último passo com etanol 96% e cloreto de potássio (1 mol dm^{-3}). Deixam-se escoar as soluções (2 h) que se recolhem em balões. Por fim, foi feita uma destilação no KJELTEC (Póvoas & Barral, 1992).

6.3.7. Macro e micronutrientes

O método de Lakanen & Erviö (1971), é uma das metodologias de extração da fração disponível dos nutrientes, ou seja, a fração dos elementos que a planta pode absorver. Segundo este método, os nutrientes foram extraídos com uma solução composta de acetato de amónio-ácido acético ($0,5 \text{ mol dm}^{-3}$) e ácido etilenodiamino tetraacético (AAAcEDTA) ($0,02 \text{ mol dm}^{-3}$) ajustada para pH 4,65 (Soinne et al., 2022). Na solução de extração determinaram-se os micronutrientes Cu, Fe, Mn, Zn e ainda os macronutrientes Ca, Mg, Na e K por espectrofotometria de absorção atómica.

6.3.8. Método Rhizo

Este método permite simular as condições da rizosfera recorrendo a uma solução aquosa que contém ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico, ácido málico, ácido fórmico a 10 mmol dm^{-3} . Nesse sentido, foram utilizadas 3 g de solo dos locais em estudo (em estado húmido) e foram colocadas em contacto com esta solução (30 mL) com agitação num agitador rotativo durante 16 h (Feng et al., 2005). Posteriormente foram determinadas as concentrações dos elementos químicos, pertencentes à fração disponível, por ICP-OES (*Code 6 ICP-OES - Hydrogeochemistry ICP-OES for 36 elements*) num laboratório certificado (Activation Laboratories, 2021).

6.3.9. Carbonatos

O método utilizado para a determinação dos carbonatos no solo consiste na medição do volume de CO_2 libertado, como resultado da dissolução dos carbonatos, quando a amostra de solo é tratada com ácido clorídrico 10% (Póvoas & Barral, 1992).

Para a aplicação do método pesou-se entre 0,5 e 5 g de amostra de solos seco a 100-105 °C que foi colocada num frasco (A), foi posteriormente preenchido o tubo de vidro (B), que está ligado à rolha do frasco (A), com uma solução de HCl a 10%. Em seguida encheu-se os vasos comunicantes (C) e (D) com KCl a 2% contido num frasco (E). Elevou-se o frasco até acertar os níveis superiores do líquido nos vasos (C) e (D). Fechou-se a torneira e ajustou-se bem a rolha do frasco (A). Em seguida inclinou-se o frasco (A), para que o HCl caísse lentamente sobre a amostra de solo e posteriormente agitou-se o frasco vigorosamente até que cessasse a libertação de CO₂; ao mesmo tempo abriu-se levemente a pinça de Mohr (G) para que o líquido contido nos vasos (C) e (D) se mantivesse sensivelmente ao mesmo nível. Depois de cessar o desenvolvimento de CO₂ levou-se os vasos comunicantes (C) e (D) rigorosamente ao mesmo nível com o auxílio do frasco (E). Por fim, fez-se a leitura do volume de CO₂ libertado, obtendo por cálculo o valor de CaCO₃ (Póvoas & Barral, 1992).

6.3.10. Atividades enzimáticas

As amostras de solo húmidas e guardadas no frigorífico foram homogeneizadas e peneiradas com malha de 2 mm e usadas para a determinação das atividades enzimáticas, foram feitas três repetições e foi também determinada a humidade de cada amostra para posterior cálculo referente à amostra seca.

Para determinar as atividades das enzimas, foram aplicados os métodos apresentados na Tabela 6.2, bem como a unidade associada a cada atividade enzimática.

Tabela 6.2. Descrição dos métodos de determinação das atividades das enzimas do solo e correspondente unidade de medida.

Enzima	Método de determinação	Unidade
β-Glucosidase	Tabatabai (1982)	μmol de p-Nitrofenol g ⁻¹ matéria seca do solo h ⁻¹
Celulase	Hope e Burns (1987)	μmol glicose g ⁻¹ matéria seca do solo 16 h ⁻¹
Desidrogenase	Tabatabai (1994)	μg TPF g ⁻¹ de matéria seca do solo 16 h ⁻¹
Fosfatase ácida	Tabatabai e Bremner (1969)	μmol de p-Nitrofenol g ⁻¹ matéria seca do solo h ⁻¹
Protease	Ladd e Butler (1972)	μmol tirosina g ⁻¹ matéria seca do solo 2 h ⁻¹
Sulfatase	Alef e Nannipieri (1995)	μmol p-Nitrophenol g ⁻¹ matéria seca do solo h ⁻¹
Urease	Kandeler e Gerber (1988)	μmol N-NH ₄ ⁺ g ⁻¹ matéria seca do solo 2 h ⁻¹

6.4. Análise de plantas

As amostras de plantas colhidas nos cinco locais de amostragem foram guardadas no frigorífico, a 4 ° C até à sua análise. Foram feitas quatro avaliações: a contagem das flores de cada indivíduo por tipo de corola e a contagem de indivíduos em cada local de amostragem (L1-L5). Foram ainda realizadas as determinações da biomassa fresca e seca, e a concentração dos elementos químicos presentes (Ba, Al, K, Mg, Mn, Si, Ag, As, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, Cu, Li, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, S, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn) na parte aérea e raiz, respetivamente.

Fez-se a análise visual das corolas das flores de cada indivíduo uma vez que foram identificados três tipos de corolas com pétalas de cores diferentes aquando da recolha dos mesmos.

Para as determinações da biomassa, de cada amostra de *C. transtagana*, foi separada a parte aérea (caule, folhas e flores) e radicular de cada indivíduo. De seguida foram lavadas em água corrente e depois passadas por água destilada e secas com papel. Posteriormente, de cada indivíduo, cada uma destas partes foi colocada numa placa de petri de vidro etiquetada e pesada individualmente para se obter a biomassa fresca. Depois, as amostras de parte aérea e radicular foram secas numa estufa (Memmert) a 70 °C. Após 72 h, as amostras de cada indivíduo foram retiradas e pesadas novamente, determinando-se assim a biomassa seca. Por fim, cada parte de cada indivíduo foi moída em moinho de café e guardada em envelopes de papel devidamente identificados.

Para a determinação dos elementos químicos presentes na raiz e parte aérea, as amostras foram digeridas em água régia. Foram colocadas quantidades exatas (entre os 0,3 e 0,5 g) da planta (parte aérea e radicular amostrada) em dez tubos de plástico etiquetados, respetivamente um por cada local de amostragem para raiz (cinco) e parte aérea (cinco). Foi feita uma digestão num digestor com água régia (12 mL de ácido clorídrico e 4 mL de ácido nítrico concentrados). No final da digestão, a solução obtida foi filtrada em miliporo e perpez-se o volume de cada solução em balão de 50 mL. Por fim, as amostras foram enviadas para um laboratório de referência, Actlabs, e analisadas por ICP-OES, obtendo-se a concentração de 36 elementos químicos (Ba, Al, K, Mg, Mn, Si, Ag, As, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Fe, Cu, Li, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, S, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn) (Activation Laboratories, 2021).

6.4.1. Acumulação e transferência de elementos

Avaliou-se a capacidade de a planta absorver e acumular os elementos químicos absorvidos a partir do solo na raiz para a parte aérea através do cálculo do coeficiente de transferência solo-planta (CF), capacidade de translocar esses mesmos elementos da raiz para a parte aérea através do coeficiente de translocação (CL) e ainda o nível de tolerância da planta a esses elementos através do coeficiente de absorção biológica (CAB).

O coeficiente de transferência solo-planta (CF) caracteriza a capacidade da planta para absorver e acumular um elemento. O CF é calculado através da razão entre a concentração do elemento na parte aérea e a concentração total do mesmo elemento no solo, sendo que as plantas consideradas acumuladoras desse elemento apresentam um coeficiente de transferência solo-planta superior a um (Santos et al., 2019; Abreu et al., 2012a; Bu-Olayan & Thomas, 2009; McGrath & Zhao, 2003).

O coeficiente de translocação (CL) caracteriza a capacidade da planta de translocar esse elemento da raiz para a parte aérea da planta e calcula-se através da razão entre a concentração do elemento na parte aérea e a concentração do mesmo elemento na raiz. Se o valor desta razão for superior à unidade, significa que a planta está a translocar mais intensamente o elemento para a parte aérea do que a armazenar na raiz (Santos et al., 2019; Abreu et al., 2012a; Bu-Olayan & Thomas, 2009; McGrath & Zhao, 2003).

O coeficiente de absorção biológica (CAB) caracteriza a capacidade da planta para absorver um elemento químico do solo, quando este está na fração disponível do solo. O CAB foi calculado para a parte aérea (CABPA) e para a raiz (CABR). O CABPA foi calculado através da razão entre a concentração do elemento químico na parte aérea da planta e a concentração do mesmo elemento que está na forma disponível no solo (calculado através do método Rhizo). O CABR foi calculado através da razão entre a concentração do elemento químico na raiz e a concentração do mesmo elemento que está na forma disponível no solo (calculado através do método Rhizo). Quando se consideram oligoelementos, e não haja sinais de fitotoxicidade, o CABPA representa o nível de tolerância da planta a um elemento potencialmente tóxico, sendo que se o valor foi superior a um, significa que a planta é tolerante a esse elemento (Abreu et al., 2008).

Para o cálculo destes coeficientes utilizou-se os valores da concentração dos elementos da raiz e na parte aérea, concentração da fração biodisponível dos elementos em estudo no solo e os valores pseudototais desses mesmos elementos no solo.

6.5. Análise estatística

Foi realizada uma análise estatística descritiva das concentrações dos elementos disponíveis para as plantas, nas amostras de solo. Para os valores biomassa fresca e seca também foi feita uma análise estatística descritiva para obter os valores da média, valor mínimo, valor máximo, mediana e desvio padrão. Foram calculados coeficientes de determinação (R^2) para alguns dos parâmetros obtidos nas amostras de solo através do software excel para Windows 10.

Os dados relativos à biomassa das plantas assim como os referentes à atividade de cada enzima nas amostras de solo foram testados através de uma análise de variância unidirecional (ANOVA a um fator: *Local*), respetivamente. Para dados estatisticamente significativos ($p < 0,05$), todas as comparações de pares foram realizadas por Tukey HSD post hoc test.

Os coeficientes de correlação de Pearson ($r > 0,7$) foram determinados para correlacionar os valores de diversos parâmetros obtidos nas amostras do solo, e entre estes e as amostras de plantas (parte aérea e parte radicular) (apêndice 6). A análise estatística foi executada recorrendo ao software estatístico R versão studio 1.-2.335 para Windows.

7. Resultados e Discussão

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos pela aplicação dos métodos descritos no capítulo anterior assim como a sua análise comparativa.

7.1. Análise das amostras de solo

7.1.1. Propriedades do solo

As propriedades dos solos colhidos nos cinco locais (L1 a L5) apresentam-se na tabela 7.1.

Tabela 7.1. Propriedades dos solos amostrado nos cinco locais de amostragem (L1-L5)

	L1	L2	L3	L4	L5
pH (H₂O)	8,30	7,42	7,06	7,42	6,68
pH (KCl)	7,88	6,88	6,44	6,87	5,85
C orgânico (g kg⁻¹)	5,17	25,91	32,68	25,96	17,32
P extraível (mg kg⁻¹) - Olsen	11,86	25,46	16,92	10,11	18,09
P extraível (mg kg⁻¹) – Égner-Riehm	24,91	72,73	125,41	31,77	150,02
K extraível (mg kg⁻¹)	58,76	108,53	124,75	180,72	82,52
CE (dS m⁻¹)	4,055	0,1927	0,1057	0,1946	0,07189
N total (g kg⁻¹)	0,37	2,81	2,51	2,79	2,47
N nítrico (mg kg⁻¹)	2,2	13	5,25	15,4	4,2
N amoniacal (mg kg⁻¹)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
CaCO₃ (g kg⁻¹)	28,1	2,5	4,2	4,1	3,0
Capacidade de troca catiónica (CTC) e catiões de troca (cmol_c kg⁻¹)					
CTC	2,44	13,29	12,22	12,9	13,47
Ca	4,43	10,17	9,1	10,11	7,56
Mg	1,85	4,96	2,22	3,74	2,45
Na	<LD	0,04	<LD	0,07	<LD
K	0,13	0,32	0,31	0,43	0,21
Mn	0,02	0,02	0,05	0,03	0,04
Percentagem de saturação	263,6	116,8	95,5	111,4	76,1

Os valores de pH do solo variam entre 6,7 e 8,3 em água, e entre 5,85 e 7,88 em KCl, à exceção de um dos locais de amostragem onde o solo tinha um valor de pH mais baixo (L5) todos os restantes solos tinham pH >7. Os solos dos locais L2 a L5 são classificados como neutros e o solo de L1 como pouco alcalino (Varenes, 2003).

Em todas as amostras de solos observou-se a presença de carbonatos. Este resultado era esperado, uma vez que de acordo com a geologia na zona da mina ocorrem veios e filões de quartzo associados a carbonatos (Blout & Wolf, 1953). De facto, os valores de pH dos solos estão fundamentalmente na gama básica, existindo uma forte correlação entre os valores de pH e a concentração de carbonatos no solo ($r = 0,86$; Apêndice 6) bem como um elevado coeficiente de determinação ($r^2 = 0,74$) assim como entre a condutividade elétrica e o CaCO_3 ($r = 0,99$; Apêndice 6; e $r^2 = 0,99$). Para além disso também foi verificada uma forte correlação entre os valores de pH e a concentração total de Ca (Tabela 7.2) ($r = 0,99$; Apêndice 6), isto é à medida que o pH do solo se aproxima do pH neutro, a concentração deste macronutriente aumenta.

A condutividade elétrica variou entre 0,0719 e 4,055 dS m^{-1} , tendo sido observado que o maior valor, bem como o menor valor ocorriam no mesmo local onde o valor de pH era respetivamente mais alto e mais baixo. De acordo com Varenes (2003) os solos são classificados como não salinos pois o valor da CE é inferior a 0,4 dS m^{-1} . Para além disso, tanto o coeficiente de correlação de Pearson como o de determinação apresentam valores bastante elevados entre os valores da condutividade e do pH em água sendo $r = 0,87$ e $r^2 = 0,87$, respetivamente.

Relativamente aos valores de C orgânico estes são mais elevados nas amostras L2, L3 e L4, com valor mais elevado no L3. O solo em L1 foi o que apresentou o menor valor de C orgânico e consequentemente de MO ($8,9 \text{ g kg}^{-1}$) sendo considerado muito baixo (INIA-LQARS, 2000). Tendo em consideração o ciclo do carbono, em que a perda de carbono se dá maioritariamente pela decomposição da MO e a fonte de carbono no solo são os materiais na forma de resíduos vegetais e animais (Varenes, 2003) é esperado que L1 tenha menos carbono, uma vez que o substrato nesse local é de textura fina e resulta dos processos mineralúrgicos que tiveram lugar na lavaria. Os materiais deste substrato ainda se encontram numa fase incipiente de pedogénese, acabando por ter menos plantas e menos animais, como foi possível verificar no terreno. As amostras dos solos de L2 e L4 apresentam valores de MO semelhantes (respetivamente $44,7$ e $44,1 \text{ g kg}^{-1}$) o que corresponde a valores elevados de MO ($41-60 \text{ g kg}^{-1}$, INIA-LQARS, 2000) e o solo de L5 contém teores médios de MO ($29,9 \text{ g kg}^{-1}$, INIA-LQARS, 2000).

Tendo em conta a cor do solo, segundo Varenes (2003), o húmus tende a conferir uma cor escura. Comparando o solo no local com mais MO (L3) e no local com menos MO (L1), é evidente que o solo no L1 tem uma cor mais clara acinzentada, associada ao baixo teor de MO, enquanto o L3 tem uma cor mais acastanhada escura, correspondendo ao solo com mais MO ($56,3 \text{ g kg}^{-1}$) e provavelmente também óxidos de ferro dando-lhe também um tom avermelhado (Figura 7.1).



Figura 7.1. Cor do solo nos locais de amostragem, a) L1, b) L3.

Relativamente à concentração de N total nas amostras, é evidente que a sua concentração na amostra de solo L1 ($0,37 \text{ g kg}^{-1}$) é muito inferior à dos solos dos restantes locais entre (2 e 3 g kg^{-1}). Segundo Varennes (2003), o valor de N total num solo fértil deve ser próximo de $2,9 \text{ g kg}^{-1}$ sendo que se estivesse todo disponível para as plantas, seria mais que suficiente para suportar o crescimento de várias culturas. No entanto, o de NH_4^+ (ião amónio fixado) difunde-se muito lentamente para a solução do solo e a taxa de mineralização da MO está dependente de fatores que variam durante o ciclo cultural como a temperatura e humidade. Tendo a ressalva destas variações, mas comparando com o valor de referência apresentado, os valores obtidos estão todos abaixo desse valor, apesar de em L2, L3, L4 e L5 estarem bastante próximos desse valor de referência.

Os resultados do N mineral, demonstram que os valores de NH_4^+ , são muito baixos estando abaixo dos limites de deteção (LD). Nesse sentido, o NO_3^- é a única forma de N mineral quantificado ($2,2 - 15,4 \text{ mg kg}^{-1}$) e cujos valores são muito baixos quando comparados com o N total (Tabela 7.1). Sendo o ião nitrato uma forma com uma elevada mobilidade, terá tendência a perder-se facilmente no solo (Varennes, 2003). Segundo o *International Plant Nutrition Institute* (IPNI), qualquer fator que aumenta a humidade do solo, por exemplo, o aumento da precipitação, irá afetar o movimento do NO_3^- , movendo-se mais rapidamente no perfil do solo (IPNI, n.d.). Tendo em consideração que os valores de N mineral no solo deve ser aproximadamente 60 mg kg^{-1} de solo (Varennes, 2003), pode-se concluir que todas as amostras estão bastante abaixo desse valor, sendo a mais elevada com uma concentração de $15,4 \text{ mg kg}^{-1}$ no solo de L4. Consequentemente, podemos concluir que os solos desta área mineira são bastante pobres em N mineral (Varennes, 2003).

A qualidade do solo também está relacionada com a razão C:N, através dos valores de C orgânico e N total é possível obter um valor para esta razão para cada local, sendo os

seguintes: L1 = 13,92; L2 = 9,22; L3 = 13; L4 = 9,32; L5 = 7,02, resultando num valor médio para a razão C:N de 10,5. Sendo que a relação de ideal de C:N é 24 (USDA NRCS, 2011), o valor está muito abaixo do ideal mas é próximo dos valores das razões do húmus (entre 10 e 14) e dos microrganismos do solo (na ordem de 10) (Varenes, 2003). Comparando os valores da razão C:N na Mina de Aparis com os de outras minas do sul de Portugal verifica-se que os de Aparis são mais baixos; nas minas de São Domingos e Caveira, o valor da razão C:N situa-se entre 14 e 23, aproximando-se mais do valor de equilíbrio (Abreu et al., 2012a). Resumidamente os valores da razão C:N na Mina de Aparis deveriam ser ligeiramente superiores de modo a que se aproximassem do valor ideal, uma vez que, para os valores atuais, a decomposição da MO é demasiado rápida (USDA NRCS, 2011).

No que concerne às concentrações de P e K extraíveis através do método de Égner-Riehm e método de Olsen (para o P) as mesmas são apresentadas na tabela 7.1. Em relação às concentrações obtidas pelo método de Égner-Riehm, a menor concentração de P ocorreu no solo de L1 e a maior no solo de L5 enquanto e, para o K, a menor concentração foi determinada no solo de L1 e a maior no solo de L4. As concentrações de P nos solos da Mina de Aparis são muito inferiores às das concentrações determinadas nas minas de São Domingos e do Chança, cujos valores correspondem a 6 e 7,9 mg kg⁻¹, respetivamente. As concentrações de K extraível, indicam que o solo tem uma classe de fertilidade entre média e muito alta (Varenes, 2003), e comparativamente com os solos das duas minas atrás referidas, os valores da K na Mina de Aparis são inferiores (0,8 e 0,2 g kg⁻¹, respetivamente, Abreu et al., 2012a).

Apesar método de Olsen – P extraível ser o método mais adequado para solos com valores de pH mais para a gama básica (Olsen & Sommers, 1982) e por isso ser o método com os resultados que deveriam ser considerados para a análise, em Portugal o método de referência é o de Egner-Riehm (Horta & Torrent, 2010), assim sendo foram considerados os dois métodos para a análise da fertilidade do solo. Segundo Horta & Torrent, (2010), as concentrações de P extraíveis, presentes na Tabela 7.1, indicam que o solo tem uma classe de fertilidade entre baixa e média para os valores obtidos através do método de Olsen e uma classe de fertilidade entre média e muito alta para os valores obtidos através do método de Egner-Riehm.

Em relação à capacidade de troca catiónica, o solo no L5 é o que apresenta um valor mais elevado. Não obstante, o CTC varia entre 12 e 13 cmol_c kg⁻¹ à exceção do solo no L1 que é consideravelmente mais baixo (2,44 cmol_c kg⁻¹). Assim sendo, pode-se concluir que a capacidade dos componentes do solo para reterem e trocarem catiões é classificada como média (10,1 – 20 cmol_c kg⁻¹), à exceção do solo no L1 que é muito baixa (< 5 cmol_c kg⁻¹), segundo a classificação de Varenes (2003).

Nessa mesma classificação foram definidos níveis consoante a concentração dos catiões de troca num determinado solo (Varenes, 2003). A concentração do Ca²⁺ de troca nas amostras estudadas é média (entre 5,1 e 10 cmol_c kg⁻¹), à exceção do L1 que é baixa (entre 2,1 e 5 cmol_c kg⁻¹), o que é expectável pois os iões Ca²⁺ estão ligados a C e O para formar os carbonatos, que existem em elevadas concentrações no solo de L1 (Tabela 7.1). A concentração

de Mg^{2+} de troca presente nos solos é média em L1, L3 e L5 (entre 1,1 e 2,5 $cmol_c kg^{-1}$, Varennes, 2003) e alta em L2 e L4 (entre 2,6 e 5 $cmol_c kg^{-1}$, Varennes, 2003). A concentração de K^+ de troca é baixa em L1 e L5 (entre 0,1 e 0,25 $cmol_c kg^{-1}$, Varennes, 2003) e média em L2, L3 e L4 (entre 0,26 e 0,5 $cmol_c kg^{-1}$, Varennes, 2003). A concentração de Na^+ é muito baixa em todas as amostras (inferior a 0,1 $cmol_c kg^{-1}$, Varennes, 2003). Foram avaliadas as possíveis correlações entre os catiões de troca e outros parâmetros analisados nos solos, tendo-se obtido uma correlação entre o Ca^{2+} e a MO no solo, $r = 0,90$ (Apêndice 6), o que é expectável uma vez que a MO tem locais de carga negativa e, por isso, adsorve e troca catiões, com ênfase para o Ca^{2+} pois é o catião mais abundante.

Em suma, o pH está na gama básica sendo que em L1 o valor é o mais elevado, estes valores corroboram as concentrações de $CaCO_3$, que são bastante elevadas em L1. Os valores de CE apresentam um comportamento semelhante ao pH, sendo máxima no solo em L1 e mínima em L5. O C orgânico e MO existem em concentrações elevadas no solo à exceção de L1 que é considerada muito baixa. O N total está dentro dos valores considerados de referência para um solo fértil, enquanto o NH_4^+ está em concentrações muito baixas ($< LD$), e o NO_3^- está bastante abaixo dos valores definidos por Varennes (2003). O P extraível e K extraível são significativamente inferiores aos valores medidos nas minas de São Domingos e Chança. Em relação ao P extraível, o solo tem uma classe de fertilidade entre baixa e média para os valores obtidos através do método de Olsen e uma classe de fertilidade entre média e muito alta para os valores obtidos através do método de Egner-Riehm (Horta & Torrent, 2010). Por outro lado, o K extraível no solo tem uma classe de fertilidade entre média e muito alta. Em relação à CTC, esta é classificada como média (Varennes, 2003) e é semelhante entre os locais de amostragem, à exceção do L1 que é consideravelmente inferior.

7.1.2. Macro e micronutrientes do solo

A concentrações dos macro e micronutrientes extraídos constam na Tabela 7.2.

Tabela 7.2. Caracterização das amostras de solo - macro e micronutrientes. Ca, K, Mg, Na ($g\ kg^{-1}$), Cu, Fe, Mn, Zn ($mg\ kg^{-1}$) nos cinco locais de amostragem (L1-L5).

	L1	L2	L3	L4	L5
Ca	3,60	2,38	2,04	2,31	1,69
K	0,43	0,15	0,17	0,22	0,14
Mg	1,28	0,62	0,28	0,49	0,29
Na	0,01	0,017	0,02	0,03	0,01
Cu	635,99	457,67	2024,94	647,56	1925,90
Fe	0,14	191,92	83,72	99,09	101,73
Mn	47,86	84,65	173,64	228,56	264,16
Zn	1,59	3,22	8,86	7,19	10,70

Em relação aos micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn), as concentrações de Fe indicam que o solo tem uma classe de fertilidade muito alta em todos os locais à exceção de L1 em que a classe de fertilidade é muito baixa. As concentrações de Mn indicam que o solo tem uma classe de fertilidade entre alta a muito alta (superior a $46\ mg\ kg^{-1}$ de solo; Varennes, 2003), por outro lado as concentrações de Zn indicam que o solo tem uma classe de fertilidade média em L1 e L2 (entre $1,5$ e $3,5\ mg\ kg^{-1}$ de solo; Varennes, 2003), alta em L3 e L4 (entre $3,6$ e $10\ mg\ kg^{-1}$ de solo; Varennes, 2003) e muito alta em L5 (superior a $10\ mg\ kg^{-1}$ de solo; Varennes, 2003)

Em relação às concentrações de K extraíveis segundo o método de Lakanen e Erviö (1971), e comparando estes valores com os obtidos pelo método de Egner-Riehm (1960), os mesmos são sempre superiores, com especial ênfase para o solo no L1 em que a concentração de K, segundo o método de Lakanen & Erviö (1971) é cerca de sete vezes superior à concentração de K segundo Egner-Riehm. Estes resultados podem estar relacionados com a solução extratante utilizada em cada método, uma vez que no método de Lakanen & Erviö (1971) está presente uma agente complexante o que pode aumentar a extração dos elementos químicos.

Relativamente às concentrações de Mg as mesmas são semelhantes entre locais, à exceção de L1 que é mais elevada. Por contraste, as concentrações de Cu são mais elevadas em L2 e L5 atingindo o seu valor mais baixo em L3. Não obstante, estas concentrações indicam que o solo tem uma classe de fertilidade muito alta em todos os locais de amostragem (superior a $15\ mg\ kg^{-1}$; Varennes, 2003), sendo que L3 está 135 vezes acima desse valor (Tabela 7.2).

Segundo os resultados apresentados no Tabela 7.1, é evidente que existem carbonatos em alguns locais de amostragem, sendo que os carbonatos com partículas de dimensão da argila são mais reativos e solubilizam-se por reação com a água libertando Ca^{2+} e o ião

hidrogenocarbonato que, existindo em grandes quantidades nos solos ricos em carbonatos, vai mantendo o pH alcalino, usualmente entre 7,5 e 8,5 (Varenes, 2003) como se pode verificar no solo em L1 pois tem um pH de 8,3. A presença deste ião acaba assim por condicionar a nutrição das plantas, acabando por apresentar deficiências em P, Fe e Zn (Varenes, 2003). Como se pode verificar, na Tabela 7.1, os valores de P e, na Tabela 7.2, os valores de Fe e Zn quando comparados os valores desses elementos no solo em L1 com os restantes locais de amostragem, os valores em L1 são bastante mais baixos.

Em suma, a concentração de Fe em todos os locais à exceção de L1, Mn, Zn em L5, K, Cu indicam uma classe de fertilidade muito alta destes elementos, enquanto que Zn em L1 e L2 apresenta uma classe de fertilidade média e Fe em L1 apresenta uma classe de fertilidade muito baixa.

7.1.3. Análises das atividades enzimáticas

As atividades das enzimas em estudo presentes nos solos colhidos nos cinco locais (L1 a L5) apresentam-se na Tabela 7.3. Relativamente à análise das enzimas pode-se verificar, que as amostras de solo de L1 e L5 são as que apresentam menores valores para as atividades das mesmas (Tabela 7.3), sendo que os valores referentes a cada repetição estão apresentados no Apêndice 1.

Tabela 7.3. Média e desvio padrão das atividades das enzimas nos solos em estudo, nos cinco locais de amostragem (L1-L5). Para o mesmo parâmetro, médias com letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$, ANOVA seguida de teste de Tukey). As unidades de medição de cada enzima foram celulase ($\mu\text{mol Glucose g}^{-1}$ matéria seca do solo 16h^{-1}), desidrogenase ($\mu\text{g TPF.g}$ amostra seca-1 a $105^{\circ}\text{C} \cdot 16\text{h}^{-1}$), fosfatase ácida ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1}$ matéria seca do solo h^{-1}), glucosidase ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1}$ matéria seca do solo h^{-1}), protease ($\text{mmol tirosina g}^{-1}$ matéria seca do solo 2h^{-1}), sulfatase ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1}$ matéria seca do solo h^{-1}), urease ($\mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{g}^{-1}$ matéria seca do solo 2h^{-1}).

	L1	L2	L3	L4	L5
Celulase	0,05 ^a ± 0,01	0,75 ^b ± 0,04	0,73 ^b ± 0,03	0,62 ^c ± 0,07	0,56 ^c ± 0,02
Desidrogenase	2,54 ^a ± 0,27	41,64 ^b ± 0,23	10,67 ^c ± 0,18	41,88 ^b ± 3,47	1,99 ^a ± 0,38
Fosfatase ácida	0,11 ^a ± 0,01	0,95 ^{bc} ± 0,03	0,78 ^{bd} ± 0,06	0,93 ^{cd} ± 0,12	0,42 ^e ± 0,03
Glucosidase	0,16 ^a ± 0,03	1,09 ^b ± 0,09	1,04 ^b ± 0,06	1,25 ^c ± 0,04	0,87 ^d ± 0,06
Protease	0,001 ^a ± 0,000	0,004 ^{bc} ± 0,001	0,006 ^d ± 0,001	0,004 ^{bde} ± 0,001	0,004 ^{ce} ± 0,001
Sulfatase	0,01 ^a ± 0,00	1,00 ^b ± 0,07	0,36 ^c ± 0,03	0,75 ^d ± 0,09	0,30 ^c ± 0,08
Urease	0,19 ^a ± 0,01	1,79 ^b ± 0,05	2,23 ^c ± 0,12	2,03 ^{bc} ± 0,21	0,22 ^a ± 0,00

No solo de L1 e L5, para além de terem os valores mais baixos para a atividade das enzimas, são também os locais com menor concentração de MO. Sendo a MO a principal fonte da atividade microbiana (Telesiński et al., 2021) e, os locais em questão serem os que têm os valores mais baixos de MO, de um modo geral, são espectáveis estes resultados. No entanto, é de realçar que a atividade enzimática responde mais rapidamente às mudanças nas

características do solo do que a MO, que num estado precoce de degradação do solo não se detetam essas mudanças (Bastida et al., 2008).

A desidrogenase não apresentou nenhuma correlação significativa entre as restantes enzimas e entre as variáveis analisadas no solo. Ora esta conclusão está de acordo com Henríquez et al. (2014) mas não com os dados obtidos por Cerón Rincón et al. (2005), Marcote et al. (2001) e Paz-Ferreiro et al. (2007). Este último autor refere que, havendo uma boa relação entre o teor de MO e a atividade da desidrogenase, esta enzima poderia ser um bom indicador da qualidade do solo. Comparando a atividade enzimática da desidrogenase com a medida na mina de São Domingos, a mesma é, em média, inferior à atividade enzimática na Mina de Aparis ($3,1 \mu\text{g TPF g}^{-1} \text{DM h}^{-1}$; Alvarenga et al., 2013).

Para a fosfatase ácida foram identificadas diferenças significativas entre todos os locais à exceção dos apresentados na tabela 7.3. No solo de L1 a atividade enzimática da fosfatase ácida tem o valor mais baixo e no solo do L5 tem um valor mais elevado, mas ainda assim abaixo dos restantes valores, sendo que estes não aparentam ter uma relação com as concentrações de P total no solo, ao contrário do comportamento que foi relatado por Henríquez et al. (2014). Para além disso, estes autores concluíram que a fosfatase ácida se correlaciona com a MO no solo e consequentemente com o C no solo. De facto, a atividade enzimática da fosfatase ácida nos solos da Mina de Aparis está correlacionada com a concentração da MO ($r = 0,89$; Apêndice 6). Comparando a atividade enzimática da fosfatase ácida com a medida na mina de São Domingos, a mesma é, em média, superior à atividade em L1 ($0,17 \mu\text{mol PNP g}^{-1} \text{DM h}^{-1}$; Alvarenga et al., 2013), e inferior aos restantes locais de amostragem.

Para a atividade da glucosidase foram identificadas diferenças significativas entre os valores determinados nos solos estudados com exceção dos solos de L2 e L3. Sendo esta uma enzima fundamental no ciclo do C, foi feita uma correlação entre a atividade desta enzima e a concentração do C orgânico, tendo-se obtido um $r = 0,90$ (Apêndice 6). Analisou-se também a relação entre a atividade enzimática da glucosidase e da fosfatase, tendo-se obtido um $r = 0,93$ (Apêndice 6) e também um valor elevado para o coeficiente de determinação $r^2 = 0,87$, o que era expectável uma vez que ambas as enzimas aparentam ter alguma relação com o C orgânico Figura 7.2. Comparando a atividade enzimática da glucosidase com a medida na mina de São Domingos, a mesma é, em média, superior à atividade em L1 ($0,32 \mu\text{mol PNP g}^{-1} \text{DM h}^{-1}$; Alvarenga et al., 2013), e inferior aos restantes locais de amostragem.

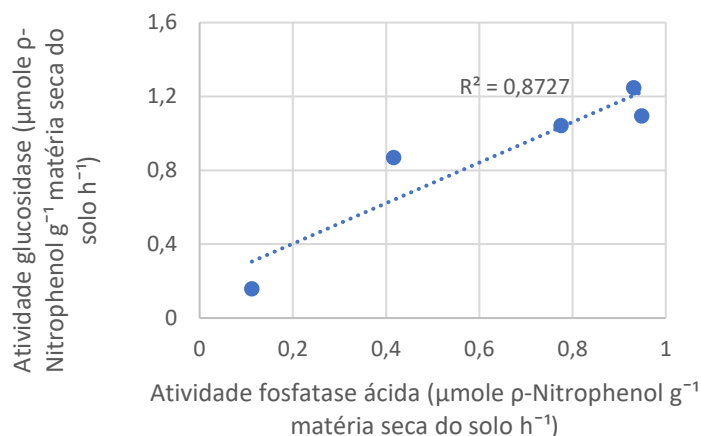


Figura 3.2. Correlação entre a atividade enzimática da glucosidase e da fosfatase ácida nas cinco amostras de solo analisadas.

Para a urease, uma enzima fundamental no ciclo do N, não foi, no entanto, obtida uma forte correlação ($r = 0,67$; Apêndice 6) entre a atividade desta enzima e o N total. Os valores da atividade da urease e da fosfatase ácida nos solos da Mina de Aparis estão correlacionados, com um coeficiente de correlação $r = 0,90$ (Apêndice 6), tal como foi observado por Henríquez et al. (2014). Nesse sentido foi também identificada uma correlação forte com a MO no solo ($r=0,9$; Apêndice 6). Comparando a atividade enzimática da urease com a medida na mina de São Domingos, a mesma é, em média, superior à atividade em L1 e L5 ($0,88 \mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{g}^{-1} \text{DM h}^{-1}$; Alvarenga et al., 2013), e inferior aos restantes locais de amostragem.

A atividade da sulfatase mostrou diferenças significativas entre todos os solos de todos os locais à exceção do L3-L5. Sendo esta uma enzima fundamental no ciclo do S, foi feita uma correlação entre a atividade desta enzima e a concentração do S total (Tabela 7.4) e da fração disponível (Tabela 7.5) no solo, tendo-se obtido uma correlação forte entre a atividade da sulfatase e a concentração do S total no solo ($r = 0,76$; Apêndice 6) mas não se tendo obtido uma boa correlação entre a atividade da enzima e a fração disponível do S no solo ($r = 0,45$).

Para a atividade da celulase, no solo de L1 a atividade enzimática da celulase é 12 vezes inferior à atividade desta enzima no solo de L5, sendo a diferença ainda maior no solo de L1 e os dos restantes locais. Assim sendo foram testadas algumas correlações entre a atividade desta enzima e outras variáveis no solo, tendo-se obtido um $r = 0,97$ (Apêndice 6) e um coeficiente de determinação de $r^2 = 0,93$ com o N total, e um $r = 0,93$ (Apêndice 6) e um coeficiente de determinação de $r^2 = 0,87$ com o C orgânico, este comportamento foi também observado por Zheng et al. (2022).

Para a protease, apesar das diferenças indicadas pelo teste Tukey, os valores não variam muito de local para local, sendo apenas uma diferença mais significativa no solo do L1 comparativamente com os restantes. Segundo Gispert et al. (2017), a atividade da protease está relacionada com a salinidade do solo e a concentração CaCO_3 , sendo que quanto maior a concentração de CaCO_3 menor a atividade enzimática. Para confirmar este pressuposto

relativamente ao caso em estudo, foi feita uma correlação entre a atividade enzimática da protease e a concentração de CaCO₃ no solo tendo-se obtido um $r = -0,85$ (Apêndice 6), o que confirma o que tinha sido referido pelo atrás citado autor. Para além disso, a protease participa no ciclo do N no solo (Greenfield et al., 2021), tendo sido analisada a correlação entre os dois parâmetros e obtido um valor de $r = 0,83$ (Apêndice 6), e um coeficiente de determinação de $r^2 = 0,69$.

Em suma, pode-se concluir que a desidrogenase não apresentou uma forte correlação com nenhuma outra enzima ou parâmetro medido no solo. A fofatase ácida, a glucosidase e a urease apresentam uma correlação forte com a MO, e consequentemente entre elas. A sulfatase apresentou uma forte correlação com o S total no solo. A celulase apresentou uma forte correlação com o N total e C orgânico. E por fim, a protease apresentou uma forte correlação com o CaCO₃ e o N total. A atividade enzimática da desidrogenase, glucosidase, fosfatase ácida, urease é superior na Mina de Aparis comparando com as atividades enzimáticas das mesmas enzimas na mina de São Domingos, à exceção da atividade enzimática em L1 para as quatro enzimas, e L5 para a urease.

7.1.4. Análise química multielementar do solo – pseudototais e fração disponível

Os valores pseudototais dos elementos químicos no solo foram comparados com os valores de referência para solos de uso agrícola pouco profundos definidos pela Agência Portuguesa do Ambiente em 2019 (APA, 2019). Foi considerada a classificação de uso agrícola uma vez que na área da mina, foi observada a presença de animais a pastar.

A concentração dos elementos químicos presentes nos solos em estudo colhidos nos cinco locais (L1 a L5) apresentam-se na Tabela 7.4.

Tabela 7.4. Estatística descritiva das concentrações pseudototais dos elementos nas cinco amostras de solo quando consideradas em conjunto (mg kg⁻¹ à exceção S e Cu em g kg⁻¹).

Estatística	As	Cd	Co	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	S	Sb	Sn	Zn
Média	88,92	0,16	22,98	3,42	0,16	777,20	0,69	37,32	7,56	0,99	1,45	1,21	71,48
Mínimo	37,9	0,02	13,7	1,33	0,09	469	0,58	27,7	1,3	0,41	0,55	0,77	28,9
Máximo	136	0,27	29	5,94	0,25	1180	0,84	40,4	12,2	1,32	2,37	1,95	103
Mediana	92,7	0,22	25,2	2,67	0,16	755	0,67	39,6	7,4	1,1	1,3	1,04	79,4
Desv.P	36,10	0,11	5,24	2,02	0,05	239,69	0,10	4,83	3,68	0,31	0,68	0,42	25,66

Relativamente à análise das concentrações dos elementos, pode-se verificar, que o S e Cu, em média, são os que apresentam valores mais elevados enquanto o Cd e Hg, que são elementos potencialmente tóxicos, estão presentes no solo em concentrações muito baixas (Tabela 7.4), sendo que os valores referentes a cada elemento por local de amostragem estão apresentados no Apêndice 2.

Relativamente aos valores obtidos para o Co, Cu e As (Tabela 7.4; Apêndice 2), os mesmos encontram-se acima do valor de referência definidos. Estes elementos são potencialmente tóxicos para as plantas, embora o Cu seja um micronutriente, porém para valores elevados poderão afetar o desenvolvimento e comportamento das plantas. O valor pseudototal de Cu é mais de 10 vezes superior aos valores de referência ($0,16 \text{ g kg}^{-1}$; APA, 2019) em todos os locais de amostragem. Para além disso os valores são superiores aos obtidos nos solos da Mina de São Domingos, também uma antiga mina de Cu e localizada na Faixa Piritosa Ibérica, e a menor latitude que a Mina de Aparis, com valores entre os 210 e 1750 mg kg^{-1} (Abreu et al., 2012a) e na mina de Neves-Corvo, que é uma mina ainda ativa localizada numa das jazigas mais importantes de Cu no mundo (entre $0,0012$ e $1,37 \text{ g kg}^{-1}$) (Pelica et al., 2018). Quando comparado com o Cu na mina de Aljustrel, verifica-se que o valor é significativamente inferior com uma concentração mediana de $546 \text{ mg Cu kg}^{-1}$ (Alvarenga et al., 2022). No entanto, segundo o mesmo autor, foram verificadas concentrações de Cu até $4,4 \text{ g kg}^{-1}$, aproximando-se assim dos valores observados na Mina de Aparis. Em conclusão, as concentrações de Cu nos solos da Mina de Aparis poderão ser justificadas uma vez que os solos estão a desenvolver-se em resíduos mineiros ou em afloramentos de rochas que contêm minério onde este elemento está presente em vários minerais (Mateus et al., 2012).

A concentração de As nos solos é elevada (entre $37,9$ e 136 mg kg^{-1}) sendo que ultrapassa o valor de referência (11 mg kg^{-1} ; APA, 2019) para solo agrícola. Adicionalmente, comparativamente com a mina de Neves-Corvo, os valores também ultrapassam os dos solos desta mina (entre $6,8$ e 87 mg kg^{-1}) (Pelica et al., 2018). Por outro lado, comparando com as concentrações determinadas na mina de São Domingos, Caveira e Chança, são mais elevadas do que na Mina de Aparis (respetivamente entre 496 e 3030 mg kg^{-1} ; entre 133 e 1280 mg kg^{-1} ; entre 108 e 118 ; Abreu et al., 2012a; Santos et al., 2009).

A concentração de Co nos solos é elevada (entre $13,7$ e 29 mg kg^{-1}) sendo que ultrapassa o valor de referência (22 mg kg^{-1} ; APA, 2019) para uso agrícola em alguns locais de amostragem. No entanto o valor médio está apenas ligeiramente acima desse valor ($22,98 \text{ mg kg}^{-1}$). Comparativamente com a mina de Aljustrel, o intervalo de concentrações medidas na Mina de Aparis interceta esses valores (entre 3 e 161 mg kg^{-1} ; Alvarenga et al., 2022) ainda que o valor médio naquela mina seja inferior 17 mg kg^{-1} e por isso abaixo do valor de referência. Por outro lado, os valores de Co nos solos da mina de São Domingos (entre $20,1$ e $54,3 \text{ mg kg}^{-1}$; Freitas et al., 2004), também ultrapassam o valor de referência e estão acima dos valores medidos na Mina de Aparis, sendo o valor médio 31 mg kg^{-1} (Freitas et al., 2004).

Nas amostras de solo colhidas neste trabalho, a concentração de S apresentou valores entre os $0,41$ e $1,32 \text{ g kg}^{-1}$. Comparativamente com solos da área mineira de São Domingos, os valores em São Domingos são superiores, e variam entre $2,12$ e $25,31 \text{ g kg}^{-1}$ (Abreu et al., 2008). No entanto, os valores da concentração de S na zona mineira de Aparis estão acima dos valores de uma área não contaminada próxima da zona mineira de São Domingos ($0,12$ e $0,23 \text{ g kg}^{-1}$ Abreu et al., 2008). Assim, pode-se concluir que a concentração de S na zona mineira de Aparis

embora acima dos valores determinados em solos não contaminados, estão consideravelmente abaixo da concentração nos solos da mina de Cu de São Domingos.

Relativamente à concentração de Sb, os valores obtidos estão consideravelmente abaixo do valor de referência ($7,5 \text{ mg kg}^{-1}$; APA, 2019) e esta está dentro do intervalo de valores obtidos na zona não contaminada da mina de São Domingos.

No que diz respeito à concentração de Hg, os valores estão abaixo (entre 0,09 e $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$) do valor médio medido na área contaminada da mina de São Domingos ($6,5 \text{ mg kg}^{-1}$; Abreu et al., 2008). Relativamente à comparação com os valores de referência para Hg da APA ($1,02 \text{ mg kg}^{-1}$; APA, 2019), esta indica que os solos de Aparis não estão contaminados em relação a este elemento.

A concentração de Pb (entre 1,3 e $12,2 \text{ mg kg}^{-1}$) é muito baixa na Mina de Aparis quando comparada com a dos solos de outras minas de Cu, como por exemplo São Domingos e Lousal (Alvarenga et al., 2022) e para além disso está também abaixo do intervalo de valores para o Pb numa zona do sul do Alentejo não contaminada (Abreu et al., 2008). A concentração de Pb nos solos estudados está também abaixo do valor de referência (45 mg kg^{-1} ; APA, 2019) e abaixo do valor médio na mina de Neves-Corvo ($22,4 \text{ mg kg}^{-1}$; Pelica et al., 2018) ainda que os valores mais elevados na Mina de Aparis estejam dentro do intervalo de valores medidos na mina de Neves-Corvo. Adicionalmente, na mina de São Domingos a concentração de Pb determinada foi consideravelmente mais elevada: entre 234,2 e $12217,5 \text{ mg kg}^{-1}$, média de $2693,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Freitas et al., 2004), ou entre 1940 e 9210 mg kg^{-1} (Abreu et al., 2012). Também na mina de Aljustrel, Caveira e Chança os valores de Pb nos solos são mais elevados (entre 301 e 3500 mg kg^{-1} ; Alvarenga et al., 2004; entre 932 e 8900 mg kg^{-1} ; Abreu et al., 2012a; entre 105 e 186; Abreu et al., 2012a), respetivamente.

Em síntese, as concentrações dos elementos determinados nas amostras de solos da Mina de Aparis estão acima dos valores referência (APA, 2019) à exceção do Pb, Sb, Ni, Zn, Mo, Cd. Em relação à comparação dos valores das concentrações dos elementos químicos em estudo na Mina de Aparis com as minas de Cu de São Domingos, Caveira, Lousal, Aljustrel, Chança, estes últimos são sempre superiores aos determinados na Mina de Aparis. Por outro lado, no que diz respeito aos solos da mina de Neves-Corvo, os elementos químicos têm sempre valores inferiores à Mina de Aparis. Porém, os valores da concentração de Cu nos solos de Aparis são, em geral, mais altos do que os reportados para os solos das minas abandonadas de Cu da Faixa Piritosa Ibérica. Importa ainda referir que não foram encontrados valores de referência para Mn e Sn.

A estatística descritiva das concentrações dos elementos químicos disponíveis para as plantas, presentes nos solos colhidos nos cinco locais em estudo (L1 a L5) apresentam-se na Tabela 7.5. Relativamente à análise das concentrações dos elementos, pode-se verificar, que, em média, o Cu e o Mn apresentam valores mais elevados enquanto o Co e Ni, que são elementos potencialmente tóxicos, embora o Ni seja também um micronutriente para as plantas,

estão presentes na fração disponível do solo em concentrações muito baixas (Tabela 7.5). Os valores das concentrações referentes a cada elemento na fração disponível do solo, por local de amostragem, estão apresentados no Apêndice 3. Adicionalmente, o Sn, Sb, Pb e Hg não estão presentes na Tabela 7.5 porque estão abaixo do LD do aparelho utilizado.

Tabela 7.5. Estatística descritiva das concentrações dos elementos disponíveis para as plantas (mg kg⁻¹) extraídos pelo método Rhizo, nas cinco amostras de solo quando consideradas em conjunto.

Estatística	As	Cd	Co	Cu	Mn	Ni	P	S	Zn
Média	2,26	< LD	1,28	284,36	50,92	0,96	28,08	32	3,32
Mínimo	1,1	< LD	0,74	48,8	19,9	0,81	7,9	20	0,93
Máximo	4,1	0,03	1,61	502	70,5	1,22	53,6	50	5,5
Mediana	1,7	0,02	1,32	220	62,8	0,85	33	30	3,57
Desv.P	1,05	0	0,3	181,75	20,98	0,17	16,51	9,8	1,9

A concentração disponível de As e Zn na mina de São Domingos em área onde cresce a *E. andevalensis* é, em média, mais elevada que a medida na Mina de Aparis (respetivamente 32,31 mg kg⁻¹; 29,17 mg kg⁻¹; Abreu et al., 2008), no entanto com o Cu e Mn disponível acontece o contrário, sendo que, em média, o valor na mina de São Domingos é mais baixo. Para além disso, o valor mínimo para o Cu disponível medido em Aparis é mais elevado que o valor máximo medido em São Domingos, que também foi uma mina em que um dos minérios extraído foi o Cu.

Fazendo a comparação entre a concentração do As e Cu disponíveis com os medidos na mina da Caveira, o valor máximo medido na mina da Caveira é inferior ao valor mínimo medido em Aparis (respetivamente 0,95 mg kg⁻¹; 1,94 mg kg⁻¹; Abreu et al., 2012). Em relação ao Mn, os valores na mina da Caveira são inferiores ao valor médio na Mina de Aparis, relativamente ao Zn, os valores medidos na mina da Caveira estão acima dos valores medidos na Mina de Aparis (Abreu et al., 2012).

A Tabela 7.6 apresenta as percentagens da fração disponível no solo para cada elemento químico em estudo, relativamente aos valores pseudototais desses mesmos elementos.

Comparativamente com os valores obtidos para as concentrações pseudototais de cada elemento, o Cu é o elemento que está mais disponível, sendo que, em média, 8,3% do Cu está disponível para a planta. Por outro lado, o Ni é o elemento que está menos disponível, sendo que, em média, 2,6% do Ni está disponível.

Tabela 7.6. Percentagem da fração disponível no solo de cada elemento químico em estudo calculado através de concentração do elemento Disponível/total*100, nos cinco locais de amostragem (L1-L5). LD – Limite de Detecção.

	L1	L2	L3	L4	L5
Mn	3,18	6,78	8,32	8,23	5,90
As	4,42	7,12	1,25	1,83	1,44
Cd	< LD	< LD	11,11	8,00	13,64
Co	9,64	7,56	4,88	5,84	2,55
Cu	16,54	3,34	8,45	5,99	8,58
Mo	5,95	8,33	7,46	8,62	6,58
Ni	4,40	2,81	2,12	2,15	2,00
P	1,61	3,75	3,43	1,60	5,53
Pb	7,69	1,47	0,82	0,99	1,35
S	7,32	1,80	4,55	2,27	3,03
Sn	12,99	10,64	7,30	5,13	9,62
Zn	3,22	2,32	6,01	4,50	5,34

Comparando os dados da Tabela 7.5 com a 7.6, é evidente que, o Cu está mais disponível, em percentagem, no solo em L1 do que nos restantes solos, tal como acontece com o Cd, Co, Ni, Pb, S e Sn. O solo de L1 é muito particular pois desenvolveu-se sobre materiais que resultaram de processos mineralúrgicos, e que são muito diferentes dos materiais a partir dos quais se desenvolveram os solos nos restantes locais de amostragem (resíduos de escombreira ou rocha de substrato da área). As características dos resíduos dos processos de tratamento do minério serão provavelmente responsáveis pela alta disponibilidade dos elementos.

A concentração de todos os elementos químicos, na fração disponível nos solos em estudo da Mina de Aparis é mais elevada do que nos solos das minas de São Domingos e Lousal, como pode ser observado na Tabela 7.7.

Tabela 7.7. Percentagem média da fração disponível de cada elemento químico nas minas de São Domingos e Lousal, e no Pomarão (área de referência) (Arenas-Lago et al., 2018).

	São Domingos	Lousal	Pomarão
As	0,97*	0,26*	0,05*
Cd	0,04*	0,03*	0,02*
Cu	5,11*	5,31*	0,78*
Mn	14,7	46,5	44,7
Ni	0,27*	0,39*	0,15*
Zn	4,97	10,8*	2,73

*quando o valor medido é inferior ao medido na Mina de Aparis

A percentagem relativamente ao total da fração disponível de Mn e Cu é superior nas duas minas referidas na Tabela 7.7 à da Mina de Aparis, e até em relação à área de referência (Pomorão), no caso do Mn.

Em suma, as concentrações de Cu e Mn disponíveis medidas na Mina de Aparis são mais elevadas que as concentrações medidas noutras minas do Sul Alentejano. Por outro lado, o Zn disponível é superior nas outras minas, São Domingos e Caveira. No que diz respeito à fração disponível em relação à concentração total, o Cu é o elemento mais disponível e o Ni o menos disponível no solo.

7.2. Análise das amostras de plantas

Os resultados das análises das amostras de plantas são bastante importantes para compreender a relação entre o desenvolvimento das mesmas e o solo onde estas se desenvolvem.

7.2.1. Morfologia externa das flores de *C. transtagana*

As plantas colhidas apresentaram suas características morfológicas diferenciadoras das restantes espécies presentes na área mineira, nomeadamente o tipo de folhas, inflorescência, flores e frutos, tal como descrito na FLORA ON (2022). Para além disso, nos indivíduos colhidos foi possível identificar três tipos de corolas constituídas por pétalas com cores diferentes, respetivamente corola amarela sem auréola, corola amarela com auréola branca e corola amarela com auréola violeta (Figura 7.3).

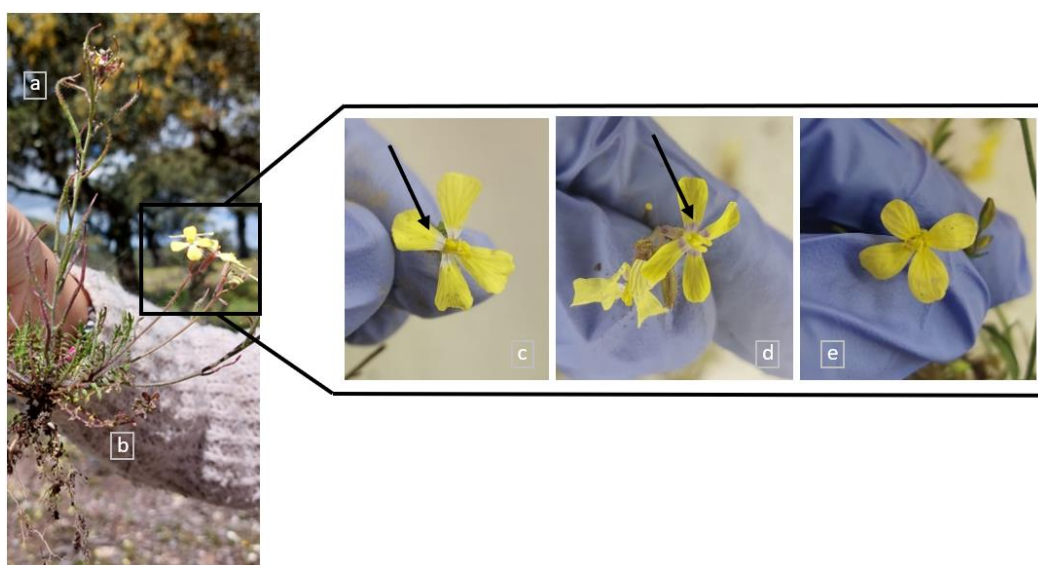


Figura 7.3. Exemplar de *C. transtagana* onde **a)** fruto coberto de tricomas hispídeos e **b)** folhas basais. Os três tipos de corolas identificados correspondem a flor com corola amarela com auréola branca **c)**; **d)** flor com corola com auréola violeta; e **e)** flor com corola amarela sem auréola. As flores com auréolas de diferentes cores estão indicadas com setas.

Flores com pétalas com aureolas brancas são características de *C. transtagana* tal com descrito anteriormente (Leadlay, 2015; FLORA ON, 2022). Neste trabalho observamos plantas com flores com três tipos de corolas (Tabela 7.8), ainda não descritas na literatura. Nos locais de amostragem L1-L3 existiam menos exemplares/área e apresentando um padrão de distribuição mais dispersos do que nos locais L4-L5. Na Tabela 7.8 pode-se verificar que em L1 e L2 apenas existiam exemplares com corola amarela, isto é, sem auréola nas pétalas, enquanto em L3 existiam exemplares com corola com auréola branca ou violeta. Em relação a L4, observaram-se indivíduos com três tipos de corolas, enquanto em L5 encontraram-se exclusivamente exemplares com corola com auréola branca.

Tabela 7.8. Percentagem de espécimes de *C. transtagana* com flores com diferentes tipos de auréola nos cinco locais de amostragem (L1-L5).

Amostras	Auréola branca		Auréola violeta		Sem auréola		Nº total de plantas
	Nº de indivíduos	%	Nº de indivíduos	%	Nº de indivíduos	%	
L1	0	0	0	0	18	100	18
L2	0	0	0	0	15	100	15
L3	13	81,25	3	18,75	0	0	16
L4	23	58,97	3	7,7	13	33,3	39
L5	39	100	0	0	0	0	39

7.2.2. Biomassa fresca e seca

Para os valores biomassa fresca e seca foi feita uma análise estatística descritiva (Tabela 7.9; Apêndices 4 e 5).

Tabela 7.9. Estatística descritiva das massas da parte aérea e raiz (fresca e seca) (g) de *C. transtagana*. Nos cinco locais de amostragem (L1-L5) foram analisados 14 exemplares de L1, 16 exemplares em L2, 19 exemplares em L3, 19 exemplares em L4 e 15 exemplares em L5, respetivamente.

Estatística	Parte aérea (fresca)	Parte aérea (seca)	Raiz (fresca)	Raiz (seca)
Média	1,68	0,35	0,69	0,18
Mínimo	0,07	0,01	0,01	0,01
Máximo	13,35	2,75	10,31	2,61
Mediana	0,92	0,19	0,25	0,08
Des.P	2,21	0,44	1,32	0,32

De um modo geral, a parte aérea fresca tem, em média, massa maior do que a raiz. No entanto, é também a parte com maior desvio padrão, o que significa que as massas da parte aérea variam mais entre si do que a da raiz (seca e fresca).

Tabela 7.10. Valores médios da massa da parte aérea e raiz (matéria seca) (g) das plantas de *C. transtagana* por local de amostragem L1-L5. Para o mesmo parâmetro, médias com letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$, ANOVA seguida de teste de Tukey).

	L1	L2	L3	L4	L5
Parte aérea	0,28 ^{ab}	0,69 ^b	0,36 ^{ab}	0,32 ^a	0,25 ^a
Raiz	0,16 ^a	0,50 ^b	0,07 ^a	0,16 ^a	0,06 ^a

A massa da parte aérea e da raiz é significativamente superior no L2 comparativamente com os restantes locais de amostragem (Tabela 7.10). Em L2, os elementos potencialmente tóxicos disponíveis no solo estão em menores concentrações nomeadamente o Mn, As e Cu. Para além disso, a concentração de C orgânico no solo e consequentemente a MO, está entre os valores mais elevados medidos, tal como o NO₃⁻ e a CTC. O P extraível e o N total são também os parâmetros com maior concentração em relação aos restantes locais. Por fim, o Cu no solo tanto disponível como o pseudototal e extraível apresenta o valor mais baixo medido em L2. Todas as estas características permitem uma boa nutrição da planta bem como um ambiente com concentrações mais baixas dos contaminantes em estudo, que levam ao bom desenvolvimento da planta comprovado pela massa da raiz e parte aérea de *C. transtagana*.

A massa da raiz e parte aérea nos restantes locais não apresenta diferenças significativas, o que impede que se possam tirar conclusões relativamente ao local com menores condições nutritivas para a planta.

7.2.3. Análise multielementar da parte radicular e parte aérea das plantas

Os resultados da análise da concentração multielementar na raiz e parte aérea das plantas estão presentes na Tabela 7.11.

Tabela 7.11. Análise multielementar da raiz (matéria seca) e parte aérea (matéria seca) de *C. transtagana* nos cinco locais de amostragem (L1-L5) (mg kg^{-1} de planta). Ca, K, Mg, P e S em g kg^{-1} de planta. PA – parte aérea; R – raiz. LD – Limite de Detecção.

		L1	L2	L3	L4	L5
As	PA	28,74	< LD	< LD	< LD	< LD
	R	10,92	< LD	< LD	< LD	< LD
Ca	PA	23,6	20,72	14,70	14,45	21,39
	R	6797,77	5446,54	5987,75	7462,31	6320,27
Cd	PA	0,45	< LD	< LD	< LD	0,57
	R	< LD	< LD	< LD	< LD	0,46
Co	PA	4,39	0,96	0,71	1,01	0,57
	R	0,73	0,50	0,77	0,63	0,61
Cr	PA	39,33	10,68	10,67	10,14	4,25
	R	6,07	5,03	4,59	2,51	6,08
Cu	PA	285,93	39,73	103,98	74,92	78,21
	R	66,89	26,54	151,61	70,85	188,39
Fe	PA	58,70	11,53	0,92	14,95	0,54
	R	0,51	0,25	0,48	0,54	0,73
K	PA	14,20	15,16	12,57	12,01	12,84
	R	13,23	17,61	13,83	16,58	13,52
Mg	PA	10,17	51,47	26,91	35,24	35,70
	R	31,44	30,44	20,98	27,39	37,22
Mn	PA	149,77	27,77	30,83	44,37	34,00
	R	16,99	10,06	21,44	26,38	36,46
Mo	PA	8,77	8,86	1,19	2,03	7,37
	R	6,92	7,17	< LD	1,13	7,60
Na	PA	0,77	0,39	0,17	0,71	0,20
	R	1,71	0,74	0,26	0,61	0,18
Ni	PA	22,69	6,09	5,93	4,94	2,98
	R	3,64	2,89	3,37	2,51	3,80
P	PA	2,18	3,91	2,88	3,37	3,26
	R	1,42	3,32	2,43	2,09	3,25
Pb	PA	3,03	< LD	< LD	< LD	< LD
	R	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
S	PA	8,02	6,19	4,51	5,58	4,53
	R	4,86	3,77	2,91	4,90	2,73
Zn	PA	33,43	25,63	29,05	29,03	52,99
	R	19,79	22,64	35,68	30,28	51,66

Através da análise dos valores constantes da Tabela 7.11 conclui-se que, a concentração dos elementos na raiz é inferior à concentração na parte aérea em todos os locais para P e S. No entanto, nas plantas colhidas no L5 a concentração na raiz é superior à concentração na parte aérea para Mn, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, no L4 e L3, essa relação é bastante variável dependendo do elemento químico, e no L1 a concentração na raiz é sempre inferior à concentração na parte aérea.

Kabata-Pendias (2000), definiu intervalos de valores para avaliar se as concentrações de oligoelementos nos tecidos das folhas de espécies em geral são insuficientes para o desenvolvimento da planta, normais ou tóxicas. Assim, tendo em consideração os valores de referência definidos por Kabata-Pendias (2000), nenhum elemento está em concentrações insuficientes na parte aérea. No entanto, alguns elementos encontraram-se em concentrações consideradas tóxicas para as plantas como o Cu em todos os locais, o As nas plantas colhidas no solo em L1, Cr em todos os locais à exceção do L5 e Ni no L1. As concentrações de Cu na parte aérea superiores às consideradas fitotóxicas por Kabata-Pendias (2000), entre 20 e 100 mg kg⁻¹) e também acima dos valores definidos para um bom desenvolvimento da planta (entre 5 e 20 mg kg⁻¹; Varennes, 2003); poderão ser expectáveis na medida em que as plantas são oriundas de uma mina de Cu, incluindo em L1, em que o solo, apresenta concentrações elevadas nesse elemento e ainda que a espécie estudada tem grande capacidade de absorver o Cu do solo. Do mesmo modo, essas concentrações são superiores ao limite de toxicidade para os animais domésticos e gado (40 mg kg⁻¹; Mendez & Maier, 2008). Comparando a concentração de Cu na parte aérea de algumas espécies existentes nas minas de Caveira e Chança, nomeadamente *Cistus populifolius* (7,4 e 6 mg kg⁻¹ respetivamente; Abreu et al., 2012) e *C. salviifolius* (7,6 e 6 mg kg⁻¹ respetivamente; Abreu et al., 2012), as mesmas são muito inferiores às quantificadas na *C. transtagana*. Relativamente à concentração de Cu na raiz da *C. transtagana*, foi analisada a variação dos dados com a quantidade de água na raiz, tendo sido este elemento o único que apresentou um coeficiente de determinação superior a 0,6 ($r^2 = 0,69$). Nesse sentido, foi possível concluir que, quanto maior é a concentração deste elemento na raiz, menor é a quantidade de água.

A concentração de As nas plantas de L1 é bastante elevada – 28,7 mg kg⁻¹, quando comparada com o intervalo de referência para concentrações fitotóxicas de As na parte aérea (entre 5 e 20 mg kg⁻¹, Kabata-Pendias, 2000). A concentração de As disponível no solo em L1 é também a mais elevada dos cinco locais de amostragem (4,1 mg kg⁻¹).

As concentrações de Ca relativamente à parte aérea da planta estão em concentrações adequadas para o bom desenvolvimento da planta (entre 2 e 10 g kg⁻¹; Varennes, 2003).

As concentrações de Cr relativamente à parte aérea da planta podem ser consideradas tóxicas (entre 5 e 30 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias, 2000) em todos os locais à exceção de L5. No entanto, as plantas não apresentavam sinais evidentes de toxicidade ao elemento. Importa ainda referir que no local L1 a concentração de Cr na parte aérea é cerca de seis vezes superior à concentração na raiz, apesar da concentração da fração disponível de Cr no solo, ser baixa (0,3

mg kg⁻¹). Nos restantes locais de amostragem a concentração de Cr disponível está abaixo do LD.

As concentrações de Fe relativamente à parte aérea da planta estão em concentrações superiores às concentrações adequadas para o bom desenvolvimento da planta (entre 50 e 250 mg kg⁻¹; Varennes, 2003), mas não apresentavam sintomas de toxicidade. Também as concentrações de Mg na parte aérea da planta estão em concentrações superiores às consideradas adequadas para o bom desenvolvimento da planta (entre 1 e 8 g kg⁻¹; Varennes, 2003). No entanto, as concentrações de K na parte aérea da planta estão abaixo das consideradas adequadas (entre 20 e 25 g kg⁻¹; Varennes, 2003).s

A concentração de Mo na parte aérea da planta podem ser consideradas normais (0,2 e 5 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias, 2000).

As concentrações de Mn no que diz respeito à parte aérea da planta podem ser consideradas normais (entre 30 e 300 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias, 2000) em todos os locais à exceção de L2 que está em concentrações insuficientes (entre 10 e 30 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias, 2000). Adicionalmente os valores da concentração deste elemento em L1 e L2 estão abaixo dos considerados adequadas para o bom desenvolvimento da planta. Porém, em L3, L4, L5 estão dentro desse intervalo de valores (entre 20 e 500 mg kg⁻¹; Varennes, 2003).

Relativamente ao Ni que é um micronutriente, a sua concentração encontra-se em níveis considerados tóxicos na parte aérea das plantas em L1. Adicionalmente, comparando com os valores de concentrações adequados para o bom desenvolvimento da planta (entre 1 e 10 mg kg⁻¹; Varennes, 2003), as concentrações na parte aérea apresentam valores dentro desse intervalo à exceção de L1 que está acima desses valores. Observando as concentrações pseudototais deste elemento verificou-se que em todos os locais os valores são aproximadamente 40 mg kg⁻¹ de solo ao contrário do que se passa no L1 onde a concentração é menor, cerca de 28 mg kg⁻¹ de solo. Por outro lado, a concentração da fração disponíveis de Ni no solo de L1 é a mais elevada (1,22 mg kg⁻¹), isto é, este elemento está mais disponível para a planta em L1 do que no restantes locais de amostragem (Apêndice 3). Pode-se assim concluir que, apesar do Ni estar em menor concentração pseudototal em L1, nesse local está mais disponível, nesse sentido é expectável que a *C. transtagana* possa adsorver mais o elemento. Esta espécie parece ter, em geral, capacidade para translocar este elemento para a parte aérea.

As concentrações de P na parte aérea da planta são consideradas adequadas para o bom desenvolvimento da planta (entre 2 e 5 g kg⁻¹; Varennes, 2003).

Relativamente ao Zn, as concentrações na parte aérea da planta podem ser consideradas normais (entre 27 e 150 mg kg⁻¹; Kabata-Pendias, 2000). Para além disso os valores estão dentro do intervalo definido para permitir um bom desenvolvimento da planta (entre 25 e 150 mg kg⁻¹; Varennes, 2003).

Em síntese, segundo os valores de referência definidos por Kabata-Pendias (2000), nenhum elemento está em concentrações insuficientes na parte aérea. No entanto, alguns

elementos encontraram-se em concentrações consideradas tóxicas para as plantas como o Cu em todos os locais de amostragem e, As, Cr e Ni em alguns locais. No entanto, nenhuma das plantas colhidas nos cinco locais da área mineira apresentava sinais de toxicidade. Por fim, comparando o elemento existente em concentrações mais elevadas, o Cu, com algumas espécies existentes nas minas de Caveira e Chança, nomeadamente *Cistus populifolius* e *C. salviifolius*, as mesmas são muito inferiores às quantificadas na *C. transtagana*.

7.2.4. Acumulação e translocação de elementos

Os resultados dos coeficientes que permitem avaliar o comportamento da *C. transtagana* nos solos em estudo (CF, CL, CABPA, CABR) por elemento químico e por local de amostragem estão presentes na Tabela 7.12.

Tabela 7.12. Coeficiente de transferência (CF), coeficiente de translocação (CL), coeficiente de bioacumulação na parte aérea (CABPA) e coeficiente de bioacumulação na raiz (CABR) de *C. transtagana* em diferentes locais de amostragem (L1-L5). LD – Limite de Detecção.

		L1	L2	L3	L4	L5
As	CF	0,31	< LD	0,03	< LD	< LD
	CL	2,63	< LD	< LD	< LD	< LD
	CABPA	7,01	< LD	2,79	< LD	< LD
	CABR	2,66	< LD	< LD	< LD	< LD
Cd	CF	22,69	< LD	< LD	< LD	2,58
	CL	< LD	< LD	< LD	< LD	1,24
	CABPA	22,69	< LD	< LD	< LD	18,89
	CABR	< LD	< LD	< LD	< LD	15,19
Co	CF	0,32	0,05	0,03	0,04	0,02
	CL	6,02	1,91	0,93	1,61	0,93
	CABPA	3,32	0,60	0,58	0,68	0,77
	CABR	0,55	0,31	0,62	0,42	0,82
Cu	CF	0,21	0,03	0,02	0,03	0,01
	CL	4,27	1,50	0,69	1,06	0,42
	CABPA	1,30	0,81	0,21	0,47	0,16
	CABR	0,30	0,54	0,30	0,44	0,38
Mn	CF	0,24	0,06	0,04	0,05	0,03
	CL	8,81	2,76	1,44	1,68	0,93
	CABPA	7,53	0,87	0,49	0,63	0,49
	CABR	0,85	0,32	0,34	0,37	0,52
Mo	CF	10,45	14,77	1,77	3,50	9,69
	CL	1,27	1,24	< LD	1,79	0,97
	CABPA	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
	CABR	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
Ni	CF	0,82	0,15	0,15	0,12	0,07
	CL	6,23	2,10	1,76	1,97	0,78
	CABPA	18,60	5,43	7,14	5,82	3,67
	CABR	2,98	2,58	4,06	2,96	4,69
S	CF	19,56	5,58	4,10	4,23	4,58
	CL	1,65	1,64	1,55	1,14	1,66

	CABPA	267,27	309,70	90,11	185,94	151,13
	CABR	161,85	188,68	58,19	163,32	91,16
Zn	CF	1,16	0,44	0,33	0,37	0,51
	CL	1,69	1,13	0,81	0,96	1,03
	CABPA	35,95	18,85	5,52	8,13	9,63
	CABR	21,28	16,65	6,78	8,48	9,39

Tendo em conta os coeficientes calculados (CF, CL, CABPA, CABR), a espécie *C. transtagana* pode ser classificada de acumuladora de S em todos os locais de amostragem. No entanto, em alguns locais, como L3 e L4, pode também ser considerada como acumuladora para o Cd (Tabela 7.12).

Relativamente ao CF, a *C. transtagana* apresenta comportamentos acumulativos e não acumulativos (CF entre 0,02 e 22,69), sendo que é acumuladora para Mo e S, e não acumuladora para todos os restantes elementos. No entanto, não é possível classificar a *C. transtagana* como hiperacumuladora de Mo ou S uma vez que, segundo a literatura (Kabata-Pendias, 2000; Reeves et al., 2017), os valores de concentração na parte aérea da planta são abaixo dos níveis definidos. Comparativamente com o CF calculado para As, Cd, Cu, Mn, Ni e Zn por Arenas-Lago et al. (2018) para o *Cistus monspeliensis* na mina de São Domingos, o valor de CF para As, Cd e Ni na Mina de Aparis é superior ao valor máximo medido em São Domingos (respetivamente 0,04; 4,48; 0,17; Arenas-Lago et al., 2018) apenas no que diz respeito ao solo no L1 (Tabela 7.12).

O CL da *C. transtagana* para Co, Cu, Mn, Mo, Ni e Zn também apresenta comportamentos acumulativos e não acumulativos (CL entre 0,42 e 8,81). Comparativamente com o CF calculado por Arenas-Lago et al. (2018), relativamente ao Mo, este na Mina de Aparis tem valores superiores ao valor máximo medido em São Domingos (1,65; Arenas-Lago et al., 2018) em L1, L2 e L4, o mesmo acontece com o Ni uma vez que o valor máximo medido em São Domingos foi 2,41 enquanto na Mina de Aparis em L1 o CL é 6,23.

O CABPA e CABR permite concluir que, apesar da planta não ser acumuladora, pode ser tolerante a alguns elementos, nomeadamente Ni, S e Zn, pois não apresenta sinais visíveis de toxicidade. O CABPA na Mina de Aparis da *C. transtagana* comparativamente com a *E. andevalensis* na mina de São Domingos, para Cu, Mn e Zn tem comportamentos diferentes. Em relação ao Cu, os valores estão dentro do intervalo de valores medidos em São Domingos (entre 0,072 e 1,69; Abreu et al., 2008). No entanto, os CABPA do Mn estão abaixo dos valores medidos na *E. andevalensis* de São Domingos, pois esta espécie é acumuladora de Mn (CL entre 4,72 e 234,01; Abreu et al., 2008) à exceção de L1, e os CABPA do Zn estão acima (entre 0,32 e 6,92; Abreu et al., 2008) à exceção de L3.

Para todas os elementos analisados em L1, a *C. transtagana* tem capacidade de os translocar para a parte aérea ao invés de os acumular na raiz. Por contraste, para todos os

elementos analisados em L5, a *C. transtagana* armazena mais na raiz, à exceção do S e Zn. Nos restantes locais, o CL é mais variável, ainda assim pode-se verificar uma tendência, 87% em L2, L3 e L4, da *C. transtagana* para transportar mais os elementos para a parte aérea do que acumulá-los na raiz.

No entanto, L5 é o local em que os elementos químicos no solo (Tabela 7.4) estão em maior concentração pseudototal, o que poderia significar que a *C. transtagana*, para elevadas concentrações do elemento no solo, armazena mais na raiz, sugerindo um mecanismo de tolerância que reduz a translocação de elementos para as partes fotossintéticas da planta.

A concentração disponível de Cu em todos os locais de amostragem é a mais elevada dos elementos químicos presentes. Para além disso, como referido anteriormente, o Cu encontra-se bastante acima dos valores considerados tóxicos para as plantas (Kabata-Pendias, 2000). Nesse sentido e tendo em conta que a *C. transtagana* acumula mais na raiz (CL < 1) nos locais em que a concentração disponível é maior (L3 e L5), pode-se inferir que provavelmente esta espécie utiliza um mecanismo de defesa que impede a translocação de grande parte do Cu absorvido da raiz para a parte aérea da planta.

Em suma, no que diz respeito ao CL a *C. transtagana* para Co, Cu, Mn, Mo, Ni e Zn apresenta comportamentos acumulativos e não acumulativos, em relação ao CF a *C. transtagana* também apresenta comportamentos acumulativos e não acumulativos, sendo que pode ser considerada acumuladora para Mo e S. Relativamente ao CABPA e CABR, pode-se concluir que a *C. transtagana* é tolerante aos elementos potencialmente tóxicos, nomeadamente Ni, S e Zn, pois não apresenta sinais visíveis de toxicidade embora as concentrações na parte aérea sejam superiores às das raiz.

8. Conclusão

Este trabalho apresenta pela primeira vez um estudo sobre o comportamento da *C. transtagana*, uma espécie endêmica da Península Ibérica, mas pouco distribuída em Portugal. Na Mina de Aparis foi indicada a existência de populações grandes esta espécie, tendo sido considerado o melhor local para iniciar o estudo da mesma em cinco locais da área mineira.

Devido às características geológicas da região, o solo desenvolvido sobre as rochas e/ou resíduos mineiros apresentou um pH ligeiramente básico em todos os locais de amostragem. No que diz respeito à fração dos elementos extraíveis do solo com uma solução de ácidos fracos para simular o ambiente da rizosfera (solução Rhizo), o Sn e o Cu são os elementos com maior disponibilidade (9% do total). Importa referir que as concentrações disponíveis dos elementos químicos no solo (à exceção do Co) apresentaram valores inferiores às concentrações desses mesmos elementos na raiz da planta, sugerindo que a *C. transtagana* utiliza alguma estratégia para aumentar a biodisponibilidade dos elementos no solo.

Dos cinco locais de amostragem, o L1 foi aquele que apresentou características mais distintas dos restantes, uma vez que o substrato nesse local é fino e resulta dos processos mineralúrgicos que ocorreram na lavaria. Possivelmente por esse motivo, é o local que apresenta uma menor qualidade do ponto de vista das concentrações dos elementos potencialmente tóxicos e dos nutrientes adequadas para o desenvolvimento das plantas, havendo elementos em que está abaixo e outros em que está consideravelmente acima desses valores, nomeadamente o Cu, As, Cr e Ni. Do ponto de vista da atividade enzimática e MO no solo, este local (L1) apresenta os valores mais baixos desses parâmetros. Por outro lado, o solo em L2 é aquele que apresentou características mais favoráveis ao desenvolvimento das plantas, verificado pelas concentrações dos elementos químicos dentro dos valores de referência bem como elevada concentração de MO, elevada atividade enzimática e elevados valores de CTC. Corroborando estes resultados, a raiz e parte aérea da *C. transtagana* tem significativamente mais massa do que nos restantes locais de amostragem. Relativamente à morfologia externa desta espécie, observou-se que as flores apresentaram três tipos de corolas, ainda não descritas na literatura, nomeadamente corolas sem auréola e com auréola violeta. Em ambos os locais acima referidos (L1, L2), *C. transtagana* exibia apenas flores sem aureola, pelo que o presente estudo não nos permite inferir acerca da diversidade de corolas observada nesta área mineira.

Relativamente ao coeficiente de transferência (CF), a *C. transtagana* pode ser considerada acumuladora de Mo e S. Em relação ao Mo, essa característica não é especialmente interessante no caso da Mina de Aparis pois as concentrações totais desde elemento são bastante baixas e, apesar da planta translocar o Mo para a parte aérea, a sua concentração continua a ser baixa, não estando em concentrações tóxicas para os animais. Por outro lado, a concentração do S no solo é bastante elevada, mas este elemento não é considerado potencialmente tóxico para a planta.

Segundo o coeficiente de bioacumulação na parte aérea (CABPA) e coeficiente de bioacumulação na raiz (CABR), a *C. transtagana* é tolerante a Ni, S e Zn, pois, apesar dos valores serem superiores à unidade esta espécie não apresenta sinais visíveis de toxicidade. Assim sendo, esta planta poderá existir em locais com concentrações elevadas destes elementos químicos sem que lhe cause algum dano. Adicionalmente a *C. transtagana* pode ser uma boa aposta para fitoestabilização de solos contaminados uma vez que é tolerante àqueles elementos.

Nos solos da Mina de Aparis as concentrações de Cu e As são elevadas, estando acima dos valores de referência para solos definidos pela APA e as plantas estão em níveis considerados tóxicos para a planta. Além de que as concentrações de Cu na planta, atingem também valores considerados tóxicos para os animais. Assim sendo, dever-se-ia aplicar técnicas de remediação de solos para diminuir a concentração disponível dos mesmos elementos no solo, pois estas concentrações elevadas nas plantas poderão passar para os animais que pastam nessa área, e conseqüentemente serão transferidas para o Homem.

Por fim, tendo em vista os níveis elevados do Cu na planta em estudo, bem como as concentrações acima dos valores de referência para um solo agrícola, reforçam a importância de haver a implementação de projetos de requalificação das áreas mineiras após o término da exploração do minério, que neste caso é o Cu. Assim, quer seja uma remediação do solo para que seja possível utilizá-lo para a agricultura ou pecuária ou seja a requalificação das estruturas construídas durante a fase de exploração da mina, estes projetos são essenciais. Neste último caso, poderia ser por exemplo, a implementação de um projeto no âmbito do turismo cultural como um museu ou centro de interpretação, que evidencie a tradição ligada à vida e ao trabalho nas minas.

9. Estudos futuros

Este estudo procurou compreender o comportamento da *C. transtagana* e a sua mais-valia para o ambiente onde cresce e se desenvolve. No futuro, seria importante estudar esta espécie noutras minas onde esteja distribuída, sendo que, segundo a FLORA ON (2022) e Porto (2022), será noutras minas de Cu, embora persista também em locais onde não existem áreas mineiras, no Baixo Alentejo. Sendo que *C. transtagana* demonstrou comportamentos diferentes para cada elemento químico, seria interessante fazer um estudo fisiológico de modo a perceber que mecanismos são utilizados pela *C. transtagana* para aumentar a disponibilidade dos elementos que existem em baixas concentrações no solo.

Seria ainda relevante fazer uma análise anatómica e histológica detalhada das corolas de *C. transtagana* para perceber as diferenças entre tecidos das pétalas que constituem as diferentes corolas. Outra abordagem seria estudar a relação entre os tipos de corola e os polinizadores desta espécie para esclarecer se os diferentes tipos de corola estão relacionados com estratégias reprodutivas.

No que diz respeito à fitorremediação, a germinação de sementes usando solo desta mina permitiriam estudar o processo de fitoestabilização através de um trabalho a longo prazo em que fosse possível explorar as interações entre a planta, as características microbianas e físico-químicos dos rejeitos das minas à medida que passam pelo processo de estabilização dos elementos no solo.

10. Bibliografia

- Abreu M. M., Magalhães M. C. F. (2009) Phytostabilization of soils in mining areas. Case studies from Portugal. In: Aachen L, Eichmann P (eds) Soil remediation. Nova science Publishers Inc, New York, pp 297– 344
- Abreu, M. M., Santos, E. S., Ferreira, M., & Magalhães, M. C. F. (2012). *Cistus salviifolius* a promising species for mine wastes remediation. *Journal of Geochemical Exploration*, 113, 86–93. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.03.007>
- Abreu, M. M., Santos, E. S., Magalhães, M. C. F., & Fernandes, E. (2012a). Trace elements tolerance, accumulation and translocation in *Cistus populifolius*, *Cistus salviifolius* and their hybrid growing in polymetallic contaminated mine areas. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.05.001>
- Abreu, M. M., Tavares, M. T., & Batista, M. J. (2008). Potential use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2–3), 210–222. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.007>
- Activation Laboratories. (2021, Julho). *Geochemistry, Aqua Regia “Partial” Digestion*. <https://actlabs.com/geochemistry/exploration-geochemistry/aqua-regia-partial-digestion/>, acedido em 20 de Agosto de 2022.
- Alef, K., & Nannipieri, P. (1995). Protease activity. Em A. Press (Ed.), *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry* (pp. 313–315).
- Alvarenga, P., Laneiro, C., Palma, P., de Varennes, A., & Cunha-Queda, C. (2013). A study on As, Cu, Pb and Zn (bio)availability in an abandoned mine area (São Domingos, Portugal) using chemical and ecotoxicological tools. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(9), 6539–6550. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1649-2>
- Alvarenga, P. M., Araújo, M. F., & Silva, J. A. L. (2004). *Elemental Uptake and Root-Leaves Transfer in Cistus Ladanifer L. Growing in a Contaminated Pyrite Mining Area (Aljustrel-Portugal)*.
- Alvarenga, P., Mourinha, C., Palma, P., Cruz, N., & Rodrigues, S. M. (2022). Assessment of Soil Physicochemical Characteristics and As, Cu, Pb and Zn Contamination in Non-Active Mines at the Portuguese Sector of the Iberian Pyrite Belt. *Environments - MDPI*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/environments9080105>
- APA. (2019). *Solos Contaminados - Guia Técnico - Valores de referência para solo*.
- Arenas-Lago, D., Santos, E. S., Carvalho, L. C., Abreu, M. M., & Andrade, M. L. (2018). *Cistus monspeliensis* L. as a potential species for rehabilitation of soils with multielemental

- contamination under Mediterranean conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(7), 6443–6455. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0957-3>
- Ávila, P. F., Vieira, S., Candeias, C., & Ferreira Da Silva, E. (2015). Avaliação da poluição por metais pesados/metaloides em solos após oito décadas de intensa exploração mineira - o caso de estudo da mina da Borralha, Portugal. Em *Especial I* (Vol. 102). <http://www.lneg.pt/iedt/unidades/16/paginas/26/30/208>
- Azeda, C., Guiomar, N., Godinho, S., Medeiros, J. P., & Pinto-Correia, T. (2021). The ambiguous role of agri-environment-climate measures in the safeguarding of High Nature Value Farming Systems: The case of the Montado in Portugal. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 319. <https://doi.org/10.1016/j.agee.2021.107562>
- Barré, P., Velde, B., Catel, N., & Abbadie, L. (2007). Soil-plant potassium transfer: Impact of plant activity on clay minerals as seen from X-ray diffraction. *Plant and Soil*, 292(1–2), 137–146. <https://doi.org/10.1007/s11104-007-9208-6>
- Barrutia, O., Artetxe, U., Hernández, A., Olano, J. M., García-Plazaola, J. I., Garbisu, C., & Becerril, J. M. (2011). native plant communities in an abandoned pb-zn mining area of northern Spain: implications for phytoremediation and germplasm preservation. *Departamento de Biología Vegetal y Ecología, Universidad Del País Vasco (UPV/EHU)*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/15226511003753946>
- Bastida, F., Zsolnay, A., Hernández, T., & García, C. (2008). Past, present and future of soil quality indices: A biological perspective. Em *Geoderma* (Vol. 147, Issues 3–4, pp. 159–171). <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.08.007>
- Brandão, J. M., & Lopes, C. S. (2002). Memórias da lavra - Mina de Aparis. *Instituto Geológico y Minero de España*.
- Bu-Olayan, A.H.; Thomas, B.V.; (2009) - Translocation and bioaccumulation of trace metals in desert plants of Kuwait Governorates. *Research Journal of Environmental Sciences*, 3, 5: 581-587.
- Carapeto, A., Francisco, A., Pereira, P., & Porto, M. (2020). *Lista vermelha da flora vascular de Portugal Continental* (1024271.^a ed.). Associação Portuguesa de Ciência da Vegetação – PHYTOS e Instituto da Conservação da Natureza e das Florestas (coord.).
- Cerón Rincón, L. E., Marina, L., & Muñoz, M. (2005). Enzimas del suelo: indicadores de salud y calidad Soil Enzymes: Health and Quality Indicators. Em *Acta Biológica Colombiana* (Vol. 10, Issue 1).
- Costa, A., & Pereira, H. (2007). *Montados e sobreirais: uma espécie, duas perspectivas*. Público, Comunicação Social, S.A. e Fundação Luso-Americana para o desenvolvimento (Eds). <https://www.researchgate.net/publication/328278628>

- Dambiec, M., Klink, A., & Polechońska, L. (2022). Concentration and translocation of trace metals in *Solidago gigantea* in urban areas: a potential bioindicator. *International Journal of Environmental Science and Technology*. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-03932-3>
- DGEG - Direção Geral de Energia e Geologia. (2022, Julho). *Mapa de minérios, Portugal Continental, 2013 - 2022*.
- Domínguez-Solís, J. R., López-Martín, M. C., Ager, F. J., Ynsa, M. D., Romero, L. C., & Gotor, C. (2004). Increased cysteine availability is essential for cadmium tolerance and accumulation in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Biotechnology Journal*, 2(6), 469–476. <https://doi.org/10.1111/j.1467-7652.2004.00092.x>
- Ernst, W. H. O., Verkleij, J. A. C., & Schat, H. (1992). Metal tolerance in plants. Em *Acta Bot. Neerl* (Vol. 41, Issue 3). <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2005.06.001>
- Feng, X. M., Eriksson, A. R. B., Schnurer, J. (2005). Growth of lactic acid bacteria and *Rhizopus oligosporus* during baley tempeh fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, 104, 249-256
- FLORA ON (2022). *Coincya transtagana*. <https://flora-on.pt/?q=Coincya+transtagana>, acedido em 14 de maio de 2022.
- Flora Single – Lista Vermelha da Flora*. (2022). <https://listavermelha-flora.pt/flora-single/?slug=Prolongoa-hispanica>, acedido em 14 de maios de 2022.
- Fournier, B., Steiner, M., Brochet, X., Degrune, F., Mammeri, J., Carvalho, D. L., Siliceo, S. L., Bacher, S., Peña-Reyes, C. A., & Heger, T. J. (2022). Toward the use of protists as bioindicators of multiple stresses in agricultural soils: A case study in vineyard ecosystems. *Ecological Indicators*, 139, 108955. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.108955>
- Freitas, H., Prasad, M. N. V., & Pratas, J. (2004). Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: Environmental implications. *Environment International*, 30(1), 65–72. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00149-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00149-1)
- GBIF. (2021). *Global Biodiversity Information Facility. Coincya transtagana (Cout.) Clem.-Muñoz & Hern.-Berm. Retrieved*, acedido em 20 de Agosto de 2022.
- Gispert, M., Emran, M., Doni, S., Pardini, G., & Coldecarrera, M. (2017). Water erosion and soil properties patterns along selected rainfall events in cultivated and abandoned terraced fields under renaturalisation. *Catena*. 155, 114-126, <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.03.010>
- Greenfield, L. M., Puissant, J., & Jones, D. L. (2021). Synthesis of methods used to assess soil protease activity. *Soil Biology and Biochemistry*, 158. 108277 <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108277>

- Harper, F., B. A., B. K., and S. J. (1999). Nickel uptake, translocation and hyperaccumulation in *Berkheya coddii*. *Proceedings of the 3rd International Conference on Serpentine Ecology, Kruger National Park*.
- Haynes, R. J., Cameron, K. C., Goh, K. M., & Sherlock, R. R. (1986). Mineral Nitrogen in the Plant Soil System. Em *Physiological Ecology* (pp. 1–22). Academic Press.
- Henríquez, C., Uribe, L., Valenciano, A., & Nogales, R. (2014). *Actividad enzimática del suelo - Deshidrogenasa, b-glucosidasa, Fosfatasa y Ureasa - bajo diferentes cultivos*. www.mag.go.cr/revagr/index.htmlwww.cia.ucr.ac.cr
- ICAAM. (2013). *Livro Verde dos Montados*. https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&cad=rja&uact=8&ved=2ahUKEwj58763ruT6AhVPgv0HHQyhCLYQFnoECA4QAQ&url=https%3A%2F%2Fdspace.uevora.pt%2Frdpc%2Fbitstream%2F10174%2F10116%2F1%2FLivro%2520Verde%2520dos%2520Montados_Versao%2520online%2520%25202013.pdf&usg=AOvVaw1zM P3zV67njUEbJsw-7Loe
- ICNB. (2019). *Plano setorial da Rede Natura 2000 - Zonas de Proteção Especial*. <https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwiiofShq-T6AhUNghoKHeD3DtM4ChAWegQIKBAB&url=https%3A%2F%2Fwww.icnf.pt%2Fapi%2Ffile%2Fdoc%2F8d4408518e6dc58&usg=AOvVaw1qqjciXnDHH7IdlIQ3un-iE>
- INIA-LQARS (2000). *Manual de Fertilização das Culturas*. INIA – Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Lisboa
- Instituto Geológico e Mineiro. (1999). *Regras de Boa Prática no Desmonte a Céu Aberto*.
- IPMA (2011). Normais Climáticas. <https://www.ipma.pt/pt/oclima/normais.clima/?print=true>
- IPNI. (sem data). *Nitrate Leaching*. Obtido 17 de Setembro de 2022, de <http://www.ipni.net/publication/nitrogen-en.nsf/beagle?OpenAgent&d=NGN-EN-3&f=NitrogenNotes-EN-03.pdf>, acessado em 17 de setembro de 2022
- Kabata-Pendias, A. (2000). *Trace Elements in Soils and Plants* (3.^a ed.). CRC Press.
- Koçak, B. (2020). *Importance of urease activity in soil* (Vol. 2020). www.bilmescongress.com
- Lakanen, E., & Erviö, R. (1971). A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soils. *Acta Agr. Fenn*, 223–232.
- Leadlay, E. A. (2015). *Coincya*. Em C. Real Jardín Botánico (Ed.), *Flora Iberica Plantas vasculares de la Península Ibérica e Islas Baleares* (Vol. 9).
- Lierop, W. van. (1990). Soil pH and Lime Requirement Determination. Em R. L. Westerman (Ed.), *Soil Testing and Plant Analysis* (3.^a ed., Vol. 3). Soil Science Society of America, Inc.

- Liu, C., Liu, W. S., Huot, H., Guo, M. N., Zhu, S. C., Zheng, H. X., Morel, J. L., Tang, Y. T., & Qiu, R. L. (2022). Biogeochemical cycles of nutrients, rare earth elements (REEs) and Al in soil-plant system in ion-adsorption REE mine tailings remediated with amendment and ramie (*Boehmeria nivea* L.). *Science of the Total Environment*, 809. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152075>
- Marcote I., Hernández T., García C., & Polo A. (2001). Influence of one or two successive annual applications of organic fertilizers on the enzyme activity of a soil under barley cultivation. *Biorecourse Technology* 79, 147–154.
- Horta, M. C. & Torrent, J. (2010). *Dinâmica do Fósforo no Solo, Perspectiva Agronómica e Ambiental* (Instituto Politécnico de Castelo Branco, Ed.). Edições IPCB. www.ipcb.pt
- Mateus, A. M., Matos, J. X., & de Oliveira, D. (2012). *Mineralizações no sector português da Zona de Ossa-Morena*. Em Rui Dias, Alexandre Araújo, Pedro Terrinha, J.C. Kulberg (Eds.) *Geologia Portugal Vol I*, Escolar Editora, <https://www.researchgate.net/publication/281062442>
- Mateus, A., Matos, J. X., Rosa, C., & Oliveira, V. (2003). *Cu-ores in quartz-carbonate veins at Estremoz-Alandroal and Barrancos-S to Aleixo regions (Ossa Morena Zone): a result of Late-Variscan hydrothermal activity? Ciências da Terra (UNL), Lisboa, nº esp. V, CD-ROM, pp. F90-F93*
- Matos, J. X., Gonçalves, P., Salgueiro, R., & Batista, M. J. (2018). *(XCNG-17737) Enquadramento geológico e geoquímico das mineralizações de cobre (ouro) de Barrancos, na zona de Ossa Morena, Portugal*.
- Matoso, A. (1998). Impacte ambiental de antigas minas de sulfuretos localizados no Alentejo. *AGROforum*. Repositório Científico do Instituto Politécnico de Castelo Branco, <http://hdl.handle.net/10400.11/5963>
- Mendez, M. O., & Maier, R. M. (2008). Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments - An emerging remediation technology. Em *Environmental Health Perspectives* (Vol. 116, Issue 3, pp. 278–283). <https://doi.org/10.1289/ehp.10608>
- Mulvaney, R. L. (1996). Nitrogen-Inorganic Forms. Em: D. L. Sparks, A. L. Page, P. A. Helmke, R. H. Loeppert, P. N. Soltanpoor, M. A. Tabatabai, C. T. Johnston, & M. E. Sumner (Eds.), *Methods of Soil Analysis, Part 3, Chemical Methods* (pp. 1123-1184). SSSA Book Series Nº 5, Madison
- Piçarra, J.M. (2012). O Património Geológico-Mineiro da região de Barrancos (Sul de Portugal). *Memórias e Notícias: Geociências no Espaço Lusófono*. Publicação da Imprensa da Universidade de Coimbra. I Congresso Internacional “GeoCiências na CPLP” Universidade de Coimbra 12 a 19 de maio de 2012.

- Porto, M. (2022). Sítios de interesse botânico de Portugal continental. Em Imprensa Nacional (Ed.), *Sítios de interesse botânico em Portugal continental* (1025048.^a ed., pp. 135–139), https://impresanacional.pt/wp-content/uploads/2022/03/Sitios-de-Interesse-Botanico-de-Portugal-Continental_Tomo-II.pdf.
- Okerefor, U., Makhatha, M., Mekuto, L., Uche-Okerefor, N., Sebola, T., & Mavumengwana, V. (2020). Toxic Metal Implications on Agricultural Soils, Plants, Animals, Aquatic life and Human Health. *Int J Environ Res Public Health*. <https://doi.org/10.3390/ijerph17072204>
- Olsen, S. R., & Sommers, L. E. (1982). Phosphorus. Em et al. (eds.) Page (Ed.), *Methods of soil analysis: Part 2. Chemical and microbiological properties. Agron. Mongr.* (2.^a ed., pp. 403–430). ASA and SSSA.
- Nunes, J. P. A. (2001). A indústria mineira em Portugal Continental desde a consolidação do regime liberal ao I Plano de Fomento do Estado Novo (1832-1953). Um esboço de caracterização. Em *Revista Portuguesa de Historia t. XXXV (2001-2002)*, https://digitalis-dsp.uc.pt/bitstream/10316.2/46190/3/A_industria_mineira_em_Portugal_Continental.pvew.pdf, *acedido em 8 de outubro de 2022*.
- Paz-Ferreiro, J., Trasar-Cepeda, C., Leirós, M. C., Seoane, S., & Gil-Sotres, F. (2007). Biochemical properties of acid soils under native grassland in a temperate humid zone. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, *50*(4), 537–548. <https://doi.org/10.1080/00288230709510321>
- Pelica, J., Barbosa, S., Reboredo, F., Lidon, F., Pessoa, F., & Calvão, T. (2018). The paradigm of high concentration of metals of natural or anthropogenic origin in soils – The case of Neves-Corvo mine area (Southern Portugal). *Journal of Geochemical Exploration*, *186*, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.11.021>
- Piçarra, J., Pereira, Z., & Oliveira, J. T. (2001). *Breves apontamentos sobre a geologia da região de Barrancos: Vol. I* (Câmara M. Barrancos), Coleção Catálogo do Museu de Barrancos, nº 1, 39 p. Editor: Câmara Municipal de Barrancos, ISBN: 972-97409-5-X, <https://www.researchgate.net/publication/296480274>
- Póvoas, I., & Barral, M. F. (1992). *Métodos de análise de solo* (L. Séries de Ciências Agrárias, Ed.). Comunicações do Instituto de Investigação Científica Tropical.
- Pratas, J., Favas, P. J. C., D'Souza, R., Varun, M., & Paul, M. S. (2013). Phytoremedial assessment of flora tolerant to heavy metals in the contaminated soils of an abandoned Pb mine in Central Portugal. *Chemosphere*, *90*(8), 2216–2225. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.079>
- Pratas, J., Prasad, M. N. V., Freitas, H., & 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*(3), 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2004.11.003>

- Reeves, R. D., Baker, A. J. M., Jaffré, T., Erskine, P. D., Echevarria, G., & van der Ent, A. (2017). A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements. *Em New Phytologist* (Vol. 218, Issue 2, pp. 407–411). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1111/nph.14907>
- Rossini-Oliva, S., Abreu, M. M., & Leidi, E. O. (2018). A review of hazardous elements tolerance in a metallophyte model species: *Erica andevalensis*. *Em Geoderma* (Vol. 319, pp. 43–51). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.12.035>
- 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
- Sikora, L. J., & Stott, D. E. (1996). *Soil Organic Carbon and Nitrogen*. Doran, J.W. and Jones, A.J. (Eds.), *Methods for Assessing Soil Quality*, SSSA Special Publication 49, SSSA, Madison, WI, pp. 157-167.
- Sinegani, A. A., & Sinegani, M. (2012). The effects of carbonates removal on adsorption, immobilization and activity of cellulase in a calcareous soil. *Geoderma*, 173–174, 145-151. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.12.019>
- Smith, J. L., & Doran, J. W. (1996). *Measurement and Use of pH and Electrical Conductivity for Soil Quality Analysis*. Cap. 10. EM John W. Doran, Alice J. Jones (Eds). *Methods for Assessing Soil Quality*, Volume 49, <https://doi.org/10.2136/sssaspecpub49.c10>
- Soinne, H., Kurkilahti, M., Heikkinen, J., Euroala, M., Uusitalo, R., Nuutinen, V., & Keskinen, R. (2022). Decadal trends in soil and grain microelement concentrations indicate mainly favourable development in Finland. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. <https://doi.org/10.1002/jpln.202200141>
- Sousa, A. M. O., Gonçalves, A. C., Mesquita, P., & Marques da Silva, J. R. (2015). Biomass estimation with high resolution satellite images: A case study of *Quercus rotundifolia*. *ISPRS Journal of Photogrammetry and Remote Sensing*, 101, 69–79. <https://doi.org/10.1016/j.isprsjprs.2014.12.004>
- Stege, P. W., Messina, G. A., Bianchi, G., Olsina, R. A., & Raba, J. (2010). *Determination of β -glucosidase activity in soils with a bioanalytical sensor modified with multiwalled carbon nanotubes*. *Anal Bioanal Chem* 397, 1347–1353 (2010). <https://doi.org/10.1007/s00216-010-3634-7>
- Štofejová, L., Fazekaš, J., & Fazekašová, D. (2022). Transfer of potentially toxic elements in the soil-plant system in magnesite mining and processing areas. *Processes*, 10(4). <https://doi.org/10.3390/pr10040720>
- Strobl, W., Traunmüller, M., & Kandeler, E. (1996). Enzymes Involved in Sulfur Metabolism. *Em F. Schinner, R. Ohlinger, E. Kandeler, & R. Margesin (Eds.), Methods in Soil Biology* (pp. 228–234). Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

- Tabatabai, M. A. (1994). Weaver, R. W.; Angle, J. S.; Botomley, P. S. (eds) ASA, Madisan
- Telesiński, A., Pawłowska, B., Biczak, R., Śnieg, M., Wróbel, J., Dunikowska, D., & Meller, E. (2021). Enzymatic activity and its relationship with organic matter characterization and ecotoxicity to *allivibrio fischeri* of soil samples exposed to tetrabutylphosphonium bromide. *Sensors*, 21(5), 1–19. <https://doi.org/10.3390/s21051565>
- Thomas, G. W. (1996). *Chapter 16 Soil pH and Soil Acidity*.
- USDA NRCS (2011). *Carbon to nitrogen ratios in cropping systems*. USDA Natural Resources Conservation Service, soils.usda.gov/sqi, acessado em 23 de setembro de 2022
- Vamerali, T., Bandiera, M., & Mosca, G. (2010). Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land. A review. *Environmental Chemistry Letters* (8(1), pp. 1–17). <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0268-0>
- Varenes, A. de. (2003). *Produtividade dos Solos e Ambiente*. Escolar Editora.
- Wolinska, A., & Stepniowski, Z. (2012). Dehydrogenase activity in the soil environment. Em Rosa A. Canuto (Ed.) *Dehydrogenases*. InTechOpen. <https://doi.org/10.5772/48294>
- Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology*, 2011, 1–20. <https://doi.org/10.5402/2011/402647>
- Yan, A., Wang, Y., Tan, S. N., Mohd Yusof, M. L., Ghosh, S., & Chen, Z. (2020). Phytoremediation: A Promising Approach for Revegetation of Heavy Metal-Polluted Land. Em *Frontiers in Plant Science* (Vol. 11). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00359>
- Zheng, Y., Wang, Y., Zheng, Y., & Li, Y. (2022). Effects of Simulated Acid Rain on Soil Enzyme Activity and Related Chemical Indexes in Woodlands. *Forests*, 13(6), 860. <https://doi.org/10.3390/f13060860>
- Zhu, J., Qu, B., & Li, M. (2017). Phosphorus mobilization in the Yeyahu Wetland: Phosphatase enzyme activities and organic phosphorus fractions in the rhizosphere soils. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 124, 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.05.010>

Apêndice 1. Atividades enzimáticas

Apêndice 1. Atividades das enzimas nos solos em estudo, nos cinco locais de amostragem (L1-L5). Para o mesmo parâmetro, médias com letras diferentes são significativamente diferentes ($p < 0,05$, ANOVA seguida de teste de Tukey). As unidades de medição de cada enzima foram celulase ($\mu\text{mol Glucose g}^{-1}$ matéria seca do solo 16h^{-1}), desidrogenase ($\mu\text{g TPF.g amostra seca}^{-1}$ a $105^\circ\text{C} \cdot 16\text{h}^{-1}$), fosfatase ácida ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1}$ matéria seca do solo h^{-1}), glucosidase ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1}$ matéria seca do solo h^{-1}), protease ($\text{mmol tirosina g}^{-1}$ matéria seca do solo 2h^{-1}), sulfatase ($\mu\text{mol p-Nitrophenol g}^{-1}$ matéria seca do solo h^{-1}), urease ($\mu\text{mol N-NH}_4^+ \text{g}^{-1}$ matéria seca do solo 2h^{-1}).

	Celulase	Desidrogenase	Fosfatases Ácida	Glucosida-se	Protease	Sulfatase	Urease
L1	0,057	2,35	0,10	0,154	0,001	0,008	0,183
	0,044	2,73	0,10	0,131	0,001	0,008	0,197
	0,040	-	0,12	0,191	0,001	0,008	0,183
L2	0,71	41,8	0,97	0,996	0,003	0,93	1,84
	0,79	41,5	0,96	1,14	0,004	0,99	1,74
	0,74	-	0,91	1,15	0,004	1,1	1,80
L3	0,70	10,5	0,71	0,982	0,005	0,36	2,13
	0,75	10,8	0,83	1,03	0,006	0,32	2,37
	0,74	-	0,78	1,11	0,006	0,39	2,19
L4	0,57	39,4	0,86	1,20	0,004	0,69	2,12
	0,70	44,3	0,86	1,27	0,004	0,71	2,17
	0,58	-	1,1	1,27	0,005	0,85	1,79
L5	0,57	2,26	0,40	0,838	0,004	0,22	0,224
	0,57	1,72	0,40	0,823	0,004	0,30	0,224
	0,54	-	0,45	0,942	0,003	0,38	0,224

Apêndice 2. Concentrações pseudototais dos elementos no solo

Apêndice 2. Concentrações pseudototais dos elementos nas cinco amostras de solo quando consideradas em conjunto (mg kg⁻¹ à exceção S e Cu em g kg⁻¹). Nos cinco locais de amostragem (L1-L5) foram analisados 14 exemplares de L1, 16 exemplares em L2, 19 exemplares em L3, 19 exemplares em L4 e 15 exemplares em L5, respetivamente.

	Método	L1	L2	L3	L4	L5
As	AR-MS	92,7	37,9	136	60	118
Cd	AR-MS	0,02	0,05	0,27	0,25	0,22
Co	AR-MS	13,7	21,3	25,2	25,7	29
Cu	AR-MS	1,33	1,46	5,94	2,67	5,72
Cr	AR-MS	14	24	19	23	21
Hg	AR-MS	0,16	0,09	0,25	0,14	0,17
Mn	AR-MS	625	469	755	857	1180
Mo	AR-MS	0,84	0,60	0,67	0,58	0,76
Ni	AR-MS	27,7	39,8	39,1	39,6	40,4
Pb	AR-MS	1,30	6,80	12,2	10,1	7,40
S	AR-ICP	0,41	1,11	1,1	1,32	0,99
Sb	AR-MS	1,30	0,55	2,37	0,97	2,08
Sn	AR-MS	0,77	0,94	1,37	1,95	1,04
Zn	AR-MS	28,9	58,6	87,5	79,4	103

Sendo AR-MS: *Amplification-refractory mutation system*

Apêndice 3. Concentrações dos elementos na fração disponível do solo – Método Rhizo

Apêndice 3. Concentrações dos elementos disponíveis para as plantas (mg kg^{-1}) extraídos pelo método Rhizo, nas cinco amostras de solo quando consideradas em conjunto. Nos cinco locais de amostragem (L1-L5) foram analisados 14 exemplares de L1, 16 exemplares em L2, 19 exemplares em L3, 19 exemplares em L4 e 15 exemplares em L5, respetivamente. LD - Limite de deteção

	L1	L2	L3	L4	L5
As	4,1	2,7	1,7	1,1	1,7
Cd	< LD	< LD	0,03	0,02	0,03
Co	1,3	1,6	1,2	1,5	0,7
Cr	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
Cu	220	48,8	502	160	491
Mn	19,9	31,8	62,8	70,5	69,6
Ni	1,2	1,1	0,8	0,9	0,8
P	7,90	33	33,6	12,3	53,6
S	30	20	50	30	30
Zn	0,9	1,4	5,3	3,6	5,5

Apêndice 4. Biomassa da Raiz *C. transtagana*

Apêndice 4. Biomassa da raiz (fresca e seca) (g) de *C. transtagana*. Nos cinco locais de amostragem (L1-L5) foram analisados 14 exemplares de L1, 16 exemplares em L2, 19 exemplares em L3, 19 exemplares em L4 e 15 exemplares em L5, respectivamente.

Amostras	L1		L2		L3		L4		L5	
	Peso fresco	Peso seco	Peso fresco	Peso seco	Peso fresco	Peso seco	Peso fresco	Peso seco	Peso fresco	Peso seco
R1	1,98	0,25	1,25	0,36	0,58	0,2	0,43	0,16	0,07	0,03
R2	2,18	0,48	1,12	0,33	0,11	0,04	0,55	0,13	0,40	0,13
R3	0,95	0,22	2,06	0,50	0,46	0,17	0,64	0,18	0,13	0,05
R4	0,67	0,17	1,44	0,34	1,47	0,42	2,34	0,38	0,07	0,03
R5	0,48	0,13	0,59	0,19	0,09	0,04	1,31	0,30	0,37	0,13
R6	0,47	0,15	0,68	0,19	0,04	0,02	0,14	0,08	0,37	0,13
R7	0,03	0,01	1,13	0,31	0,03	0,02	1,12	0,30	0,07	0,04
R8	0,69	0,18	0,92	0,24	0,02	0,01	0,25	0,08	0,18	0,05
R9	0,67	0,14	0,19	0,07	0,08	0,03	0,1	0,05	0,14	0,04
R10	0,23	0,06	0,92	0,26	0,03	0,02	0,55	0,14	0,21	0,05
R11	0,14	0,03	4,74	1,21	0,02	0,01	0,05	0,02	0,17	0,07
R12	0,89	0,26	0,85	0,23	0,04	0,02	0,38	0,19	0,10	0,03
R13	0,37	0,11	0,67	0,18	0,04	0,02	0,36	0,13	0,03	0,01
R14	0,06	0,02	10,31	2,61	0,03	0,01	0,47	0,12	0,05	0,06
R15	-	-	3,41	0,70	0,01	0,01	0,42	0,14	0,13	0,01
R16	-	-	0,1	0,02	0,02	0,01	0,22	0,05	-	-
R17	-	-	-	-	0,05	0,02	0,2	0,06	-	-
R18	-	-	-	-	0,05	0,02	0,05	0,02	-	-
R19	-	-	-	-	0,06	0,02	0,01	0,01	-	-

Apêndice 5. Biomassa da Parte aérea de *C. transtagana*

Apêndice 5. Biomassa da parte aérea (fresca e seca) (g) de *C. transtagana*. Nos cinco locais de amostragem (L1-L5) foram analisados 14 exemplares de L1, 16 exemplares em L2, 19 exemplares em L3, 19 exemplares em L4 e 15 exemplares em L5, respectivamente.

Amostras	L1		L2		L3		L4		L5	
	massa fresca	massa seca	massa fresca	massa seca	massa fresca	massa seca	Massa fresca	massa seca	massa fresca	massa seca
PA1	4,33	0,95	6,15	1,1	2,88	0,52	2,17	0,46	0,86	0,15
PA2	2,91	0,51	1,84	0,39	2,02	0,19	1,05	0,14	2	0,45
PA3	1,04	0,14	3,55	0,89	7,04	1,64	1,01	0,28	0,95	0,21
PA4	1,58	0,30	2,63	0,46	7,49	1,4	2,31	0,36	0,92	0,19
PA5	1,40	0,32	0,77	0,18	3,03	0,73	9,03	1,48	1,98	0,41
PA6	2,35	0,38	0,83	0,15	0,20	0,07	0,36	0,09	1,1	0,3
PA7	0,24	0,03	2,83	0,51	0,31	0,1	1,04	0,23	0,22	0,04
PA8	1,38	0,32	3,12	0,65	0,22	0,06	1,51	0,31	2,18	0,51
PA9	1,19	0,25	0,37	0,10	0,42	0,11	0,29	0,08	0,9	0,2
PA10	0,29	0,05	1,22	0,28	0,16	0,05	0,77	0,18	1,96	0,35
PA11	0,69	0,15	6,54	1,24	0,34	0,01	0,22	0,06	1,87	0,4
PA12	1,09	0,20	4,07	0,71	0,32	0,09	0,78	0,11	0,75	0,15
PA13	1,20	0,21	1,08	0,21	0,21	0,06	0,53	0,2	0,41	0,08
PA14	0,30	0,04	13,35	2,75	0,29	0,06	0,74	0,53	0,51	0,11
PA15	-	-	3,92	0,99	0,08	0,03	0,34	0,09	0,48	0,11
PA16	-	-	0,13	0,12	0,07	0,02	0,37	0,12	-	-
PA17	-	-	-	-	0,13	0,05	0,38	0,09	-	-
PA18	-	-	-	-	0,15	0,04	0,18	0,06	-	-
PA19	-	-	-	-	0,24	0,07	0,11	0,03	-	-

Apêndice 6. Tabela de correlações de pearson

Apêndice 6. Tabela de correlações de Pearson (r ; $p < 0,05$) entre os vários parâmetros do solo e da planta avaliados.

Parâmetros	Fosfatase ácida	Glucosidase	Urease	Desidrogenase	Sulfatase	Celulase	Protease	Fe	Mn	Zn	Cu	Ca	Mg	Na	K
Fosfatase ácida	1	0,93	0,9	0,85	0,9	0,88	0,71	0,79	0,26	0,21	-0,13	-0,53	-0,6	0,75	-0,69
Glucosidase	0,93	1	0,78	0,69	0,8	0,94	0,82	0,76	0,58	0,53	0,13	-0,77	-0,82	0,73	-0,84
Urease	0,9	0,78	1	0,69	0,67	0,75	0,72	0,51	0,1	0,13	-0,05	-0,34	-0,48	0,76	-0,47
Desidrogenase	0,85	0,69	0,69	1	0,93	0,54	0,23	0,69	-0,02	-0,22	-0,62	-0,12	-0,16	0,74	-0,32
Sulfatase	0,9	0,8	0,67	0,93	1	0,74	0,42	0,9	0,08	-0,04	-0,42	-0,38	-0,38	0,58	-0,6
Celulase	0,88	0,94	0,75	0,54	0,74	1	0,91	0,84	0,47	0,53	0,29	-0,83	-0,87	0,48	-0,94
Protease	0,71	0,82	0,72	0,23	0,42	0,91	1	0,54	0,55	0,7	0,6	-0,84	-0,92	0,41	-0,85
Fe	0,79	0,76	0,51	0,69	0,9	0,84	0,54	1	0,17	0,15	-0,12	-0,59	-0,55	0,27	-0,81
Mn	0,26	0,58	0,1	-0,02	0,08	0,47	0,55	0,17	1	0,93	0,59	-0,82	-0,8	0,39	-0,61
Zn	0,21	0,53	0,13	-0,22	-0,04	0,53	0,7	0,15	0,93	1	0,83	-0,88	-0,88	0,2	-0,68
Cu	-0,13	0,13	-0,05	-0,62	-0,42	0,29	0,6	-0,12	0,59	0,83	1	-0,64	-0,66	-0,24	-0,46
Ca	-0,53	-0,77	-0,34	-0,12	-0,38	-0,83	-0,84	-0,59	-0,82	-0,88	-0,64	1	0,98	-0,25	0,94
Mg	-0,6	-0,82	-0,48	-0,16	-0,38	-0,87	-0,92	-0,55	-0,8	-0,88	-0,66	0,98	1	-0,37	0,92
Na	0,75	0,73	0,76	0,74	0,58	0,48	0,41	0,27	0,39	0,2	-0,24	-0,25	-0,37	1	-0,24
K	-0,69	-0,84	-0,47	-0,32	-0,6	-0,94	-0,85	-0,81	-0,61	-0,68	-0,46	0,94	0,92	-0,24	1
Corg	0,89	0,9	0,9	0,52	0,64	0,93	0,94	0,64	0,39	0,48	0,3	-0,69	-0,8	0,61	-0,78
Ntotal	0,88	0,98	0,67	0,6	0,78	0,97	0,83	0,83	0,61	0,59	0,22	-0,86	-0,88	0,57	-0,93

Nmineral	0,86	0,76	0,68	0,98	0,92	0,58	0,29	0,67	0,16	-0,06	-0,53	-0,24	-0,27	0,82	-0,39
Pextraivel	0,35	0,29	0,15	0,21	0,5	0,54	0,34	0,78	-0,19	-0,04	0,05	-0,37	-0,29	-0,35	-0,61
Kextraivel	0,82	0,83	0,81	0,73	0,63	0,61	0,56	0,37	0,47	0,32	-0,12	-0,4	-0,51	0,99	-0,4
CF (Mn)	-0,73	-0,91	-0,54	-0,36	-0,58	-0,93	-0,88	-0,72	-0,75	-0,77	-0,47	0,97	0,97	-0,43	0,97
CF (As)	-0,72	-0,9	-0,56	-0,32	-0,54	-0,93	-0,91	-0,67	-0,76	-0,8	-0,52	0,97	0,98	-0,44	0,96
CF (Cd)	-0,8	-0,95	-0,65	-0,43	-0,61	-0,94	-0,9	-0,69	-0,73	-0,75	-0,42	0,93	0,96	-0,56	0,93
CF (Co)	-0,76	-0,93	-0,57	-0,4	-0,62	-0,95	-0,88	-0,75	-0,72	-0,74	-0,43	0,95	0,96	-0,46	0,97
CF (Ni)	-0,75	-0,92	-0,54	-0,42	-0,63	-0,93	-0,85	-0,75	-0,74	-0,74	-0,4	0,95	0,95	-0,46	0,96
CF (Cu)	-0,77	-0,93	-0,58	-0,41	-0,63	-0,95	-0,89	-0,75	-0,7	-0,73	-0,43	0,95	0,96	-0,45	0,97
CF (Mo)	-0,22	-0,33	-0,48	0,08	0,19	-0,21	-0,52	0,34	-0,51	-0,55	-0,48	0,28	0,43	-0,58	0,08
CF (Pb)	-0,82	-0,95	-0,64	-0,48	-0,68	-0,97	-0,89	-0,77	-0,67	-0,69	-0,37	0,92	0,94	-0,52	0,96
CF (Sb)	-0,27	-0,54	-0,28	0,23	0,05	-0,6	-0,82	-0,14	-0,82	-0,96	-0,89	0,86	0,9	-0,2	0,69
CF (S)	-0,79	-0,95	-0,62	-0,44	-0,63	-0,95	-0,89	-0,72	-0,72	-0,74	-0,41	0,94	0,96	-0,53	0,95
CF (Sn)	-0,9	-0,95	-0,87	-0,64	-0,67	-0,85	-0,82	-0,55	-0,57	-0,52	-0,15	0,67	0,76	-0,85	0,68
CF (Zn)	-0,87	-0,97	-0,75	-0,52	-0,68	-0,97	-0,92	-0,72	-0,63	-0,65	-0,34	0,87	0,92	-0,61	0,9
CL (Mn)	-0,69	-0,9	-0,52	-0,32	-0,52	-0,9	-0,88	-0,65	-0,8	-0,82	-0,51	0,97	0,98	-0,46	0,94
CF (Ag)	-0,72	-0,78	-0,66	-0,28	-0,53	-0,94	-0,95	-0,72	-0,38	-0,56	-0,5	0,82	0,86	-0,23	0,91
CL (As)	-0,81	-0,94	-0,59	-0,49	-0,71	-0,96	-0,84	-0,83	-0,64	-0,65	-0,32	0,92	0,91	-0,45	0,97
CL (Cd)	-0,91	-0,93	-0,85	-0,57	-0,73	-0,98	-0,92	-0,77	-0,39	-0,46	-0,26	0,75	0,82	-0,54	0,86
CF (Co)	-0,7	-0,89	-0,54	-0,29	-0,52	-0,92	-0,91	-0,67	-0,76	-0,81	-0,54	0,97	0,99	-0,42	0,96
CL (Cr)	-0,43	-0,64	-0,19	-0,05	-0,38	-0,79	-0,74	-0,69	-0,61	-0,73	-0,6	0,93	0,87	0,03	0,95
CL (Cu)	-0,65	-0,86	-0,48	-0,24	-0,47	-0,89	-0,89	-0,62	-0,81	-0,85	-0,57	0,99	0,99	-0,4	0,94

CL (Mo)	0,22	0,21	0,52	-0,25	-0,18	0,37	0,69	-0,1	0,08	0,37	0,64	-0,28	-0,43	0,08	-0,25
CL (Ni)	-0,64	-0,85	-0,42	-0,28	-0,52	-0,88	-0,83	-0,69	-0,79	-0,81	-0,52	0,99	0,97	-0,35	0,97
CL (P)	-0,05	-0,21	0,12	0,31	-0,05	-0,48	-0,5	-0,47	-0,29	-0,51	-0,66	0,67	0,59	0,5	0,71
CL (Pb)	-0,81	-0,93	-0,64	-0,43	-0,66	-0,98	-0,91	-0,79	-0,62	-0,67	-0,41	0,92	0,94	-0,44	0,97
CL (Sb)	-0,81	-0,93	-0,64	-0,43	-0,66	-0,98	-0,91	-0,79	-0,62	-0,67	-0,41	0,92	0,94	-0,44	0,97
CL (S)	-0,53	-0,54	-0,55	-0,59	-0,38	-0,24	-0,21	-0,03	-0,43	-0,19	0,25	0,13	0,22	-0,95	0,04
CL (Sn)	-0,72	-0,78	-0,66	-0,28	-0,53	-0,94	-0,95	-0,72	-0,38	-0,56	-0,5	0,82	0,86	-0,23	0,91
CL (U)	-0,72	-0,78	-0,66	-0,28	-0,53	-0,94	-0,95	-0,72	-0,38	-0,56	-0,5	0,82	0,86	-0,23	0,91
CL (V)	-0,81	-0,93	-0,64	-0,43	-0,66	-0,98	-0,91	-0,79	-0,62	-0,67	-0,41	0,92	0,94	-0,44	0,97
CL (Zn)	-0,75	-0,9	-0,69	-0,32	-0,48	-0,91	-0,96	-0,55	-0,72	-0,79	-0,54	0,9	0,96	-0,55	0,87
Biomassa raiz	0,4	0,15	0,23	0,64	0,7	0,22	-0,14	0,66	-0,58	-0,64	-0,7	0,2	0,25	-0,02	-0,12
Biomassa parte aérea	0,47	0,25	0,3	0,59	0,72	0,39	0,06	0,76	-0,51	-0,49	-0,5	0,02	0,07	-0,07	-0,3

Parâmetros	Corg	Ntotal	Nmineral	Pextraível	Kextraível	CF (Mn)	CF (As)	CF (Cd)	CF (Co)	CF (Ni)	CF (Cu)	CF (Mo)	CF (Pb)	CF (Sb)	CF (S)	CF (Sn)	CF (Zn)
Fosfatase ácida	0,89	0,88	0,86	0,35	0,82	-0,73	-0,72	-0,8	-0,76	-0,75	-0,77	-0,22	-0,82	-0,27	-0,79	-0,9	-0,87
Glucosidase	0,9	0,98	0,76	0,29	0,83	-0,91	-0,9	-0,95	-0,93	-0,92	-0,93	-0,33	-0,95	-0,54	-0,95	-0,95	-0,97
Urease	0,9	0,67	0,68	0,15	0,81	-0,54	-0,56	-0,65	-0,57	-0,54	-0,58	-0,48	-0,64	-0,28	-0,62	-0,87	-0,75
Desidrogenase	0,52	0,6	0,98	0,21	0,73	-0,36	-0,32	-0,43	-0,4	-0,42	-0,41	0,08	-0,48	0,23	-0,44	-0,64	-0,52
Sulfatase	0,64	0,78	0,92	0,5	0,63	-0,58	-0,54	-0,61	-0,62	-0,63	-0,63	0,19	-0,68	0,05	-0,63	-0,67	-0,68
Celulase	0,93	0,97	0,58	0,54	0,61	-0,93	-0,93	-0,94	-0,95	-0,93	-0,95	-0,21	-0,97	-0,6	-0,95	-0,85	-0,97

Protease	0,94	0,83	0,29	0,34	0,56	-0,88	-0,91	-0,9	-0,88	-0,85	-0,89	-0,52	-0,89	-0,82	-0,89	-0,82	-0,92
Fe	0,64	0,83	0,67	0,78	0,37	-0,72	-0,67	-0,69	-0,75	-0,75	-0,75	0,34	-0,77	-0,14	-0,72	-0,55	-0,72
Mn	0,39	0,61	0,16	-0,19	0,47	-0,75	-0,76	-0,73	-0,72	-0,74	-0,7	-0,51	-0,67	-0,82	-0,72	-0,57	-0,63
Zn	0,48	0,59	-0,06	-0,04	0,32	-0,77	-0,8	-0,75	-0,74	-0,74	-0,73	-0,55	-0,69	-0,96	-0,74	-0,52	-0,65
Cu	0,3	0,22	-0,53	0,05	-0,12	-0,47	-0,52	-0,42	-0,43	-0,4	-0,43	-0,48	-0,37	-0,89	-0,41	-0,15	-0,34
Ca	-0,69	-0,86	-0,24	-0,37	-0,4	0,97	0,97	0,93	0,95	0,95	0,95	0,28	0,92	0,86	0,94	0,67	0,87
Mg	-0,8	-0,88	-0,27	-0,29	-0,51	0,97	0,98	0,96	0,96	0,95	0,96	0,43	0,94	0,9	0,96	0,76	0,92
Na	0,61	0,57	0,82	-0,35	0,99	-0,43	-0,44	-0,56	-0,46	-0,46	-0,45	-0,58	-0,52	-0,2	-0,53	-0,85	-0,61
K	-0,78	-0,93	-0,39	-0,61	-0,4	0,97	0,96	0,93	0,97	0,96	0,97	0,08	0,96	0,69	0,95	0,68	0,9
Corg	1	0,86	0,55	0,33	0,73	-0,82	-0,84	-0,88	-0,84	-0,81	-0,84	-0,47	-0,87	-0,61	-0,87	-0,91	-0,94
Ntotal	0,86	1	0,67	0,43	0,69	-0,96	-0,95	-0,97	-0,97	-0,98	-0,98	-0,2	-0,99	-0,59	-0,98	-0,87	-0,97
Nmineral	0,55	0,67	1	0,12	0,81	-0,46	-0,42	-0,53	-0,5	-0,52	-0,5	-0,02	-0,56	0,1	-0,53	-0,72	-0,6
Pextraivel	0,33	0,43	0,12	1	-0,24	-0,4	-0,36	-0,31	-0,41	-0,4	-0,43	0,61	-0,42	-0,02	-0,36	-0,04	-0,34
Kextraivel	0,73	0,69	0,81	-0,24	1	-0,57	-0,58	-0,69	-0,6	-0,6	-0,59	-0,6	-0,65	-0,33	-0,66	-0,93	-0,73
CF (Mn)	-0,82	-0,96	-0,46	-0,4	-0,57	1	1	0,99	1	1	1	0,28	0,99	0,77	0,99	0,81	0,96
CF (As)	-0,84	-0,95	-0,42	-0,36	-0,58	1	1	0,99	0,99	0,99	0,99	0,35	0,98	0,81	0,99	0,82	0,96
CF (Cd)	-0,88	-0,97	-0,53	-0,31	-0,69	0,99	0,99	1	0,99	0,98	0,99	0,39	0,99	0,76	1	0,89	0,99
CF (Co)	-0,84	-0,97	-0,5	-0,41	-0,6	1	0,99	0,99	1	1	1	0,27	1	0,74	1	0,83	0,97
CF (Ni)	-0,81	-0,98	-0,52	-0,4	-0,6	1	0,99	0,98	1	1	1	0,24	0,99	0,72	0,99	0,81	0,96
CF (Cu)	-0,84	-0,98	-0,5	-0,43	-0,59	1	0,99	0,99	1	1	1	0,26	1	0,73	1	0,82	0,97

CF (Mo)	-0,47	-0,2	-0,02	0,61	-0,6	0,28	0,35	0,39	0,27	0,24	0,26	1	0,28	0,64	0,33	0,58	0,39
CF (Pb)	-0,87	-0,99	-0,56	-0,42	-0,65	0,99	0,98	0,99	1	0,99	1	0,28	1	0,7	1	0,86	0,99
CF (Sb)	-0,61	-0,59	0,1	-0,02	-0,33	0,77	0,81	0,76	0,74	0,72	0,73	0,64	0,7	1	0,74	0,57	0,69
CF (S)	-0,87	-0,98	-0,53	-0,36	-0,66	0,99	0,99	1	1	0,99	1	0,33	1	0,74	1	0,87	0,98
CF (Sn)	-0,91	-0,87	-0,72	-0,04	-0,93	0,81	0,82	0,89	0,83	0,81	0,82	0,58	0,86	0,57	0,87	1	0,93
CF (Zn)	-0,94	-0,97	-0,6	-0,34	-0,73	0,96	0,96	0,99	0,97	0,96	0,97	0,39	0,99	0,69	0,98	0,93	1
CL (Mn)	-0,8	-0,94	-0,43	-0,31	-0,59	1	1	0,99	0,99	0,99	0,99	0,36	0,98	0,81	0,99	0,82	0,95
CF (Ag)	-0,9	-0,84	-0,29	-0,63	-0,39	0,87	0,88	0,86	0,87	0,84	0,88	0,22	0,88	0,68	0,87	0,7	0,88
CL (As)	-0,83	-0,99	-0,57	-0,5	-0,59	0,98	0,97	0,97	0,99	0,99	0,99	0,16	0,99	0,64	0,98	0,81	0,96
CL (Cd)	-0,98	-0,92	-0,59	-0,48	-0,67	0,87	0,88	0,91	0,89	0,87	0,9	0,3	0,92	0,57	0,91	0,88	0,96
CF (Co)	-0,83	-0,94	-0,4	-0,37	-0,56	1	1	0,98	0,99	0,98	0,99	0,35	0,98	0,82	0,99	0,8	0,96
CL (Cr)	-0,58	-0,78	-0,12	-0,65	-0,12	0,88	0,87	0,8	0,87	0,87	0,87	-0,04	0,83	0,71	0,83	0,45	0,74
CL (Cu)	-0,79	-0,92	-0,36	-0,32	-0,54	0,99	0,99	0,97	0,98	0,98	0,98	0,36	0,96	0,85	0,98	0,78	0,93
CL (Mo)	0,6	0,18	-0,26	0,04	0,17	-0,28	-0,34	-0,33	-0,27	-0,2	-0,28	-0,66	-0,28	-0,6	-0,29	-0,37	-0,38
CL (Ni)	-0,74	-0,93	-0,39	-0,4	-0,49	0,99	0,98	0,96	0,98	0,99	0,98	0,23	0,96	0,78	0,97	0,73	0,91
CL (P)	-0,27	-0,4	0,3	-0,75	0,35	0,55	0,54	0,43	0,53	0,52	0,54	-0,26	0,48	0,54	0,47	0,01	0,37
CL (Pb)	-0,89	-0,98	-0,5	-0,49	-0,58	0,98	0,98	0,98	0,99	0,98	0,99	0,25	0,99	0,71	0,99	0,83	0,98
CL (Sb)	-0,89	-0,98	-0,5	-0,49	-0,58	0,98	0,98	0,98	0,99	0,98	0,99	0,25	0,99	0,71	0,99	0,83	0,98
CL (S)	-0,38	-0,38	-0,69	0,59	-0,91	0,27	0,28	0,4	0,28	0,3	0,27	0,62	0,33	0,14	0,35	0,7	0,41
CL (Sn)	-0,9	-0,84	-0,29	-0,63	-0,39	0,87	0,88	0,86	0,87	0,84	0,88	0,22	0,88	0,68	0,87	0,7	0,88

CL (U)	-0,9	-0,84	-0,29	-0,63	-0,39	0,87	0,88	0,86	0,87	0,84	0,88	0,22	0,88	0,68	0,87	0,7	0,88
CL (V)	-0,89	-0,98	-0,5	-0,49	-0,58	0,98	0,98	0,98	0,99	0,98	0,99	0,25	0,99	0,71	0,99	0,83	0,98
CL (Zn)	-0,91	-0,9	-0,41	-0,22	-0,68	0,95	0,97	0,98	0,95	0,93	0,95	0,55	0,95	0,84	0,96	0,89	0,97
Biomassa raiz	0,09	0,18	0,51	0,67	-0,03	0,04	0,1	0,06	0	-0,01	-0,02	0,73	-0,06	0,62	0,02	0,03	-0,03
Biomassa parte aérea	0,24	0,3	0,46	0,82	-0,04	-0,12	-0,07	-0,09	-0,16	-0,16	-0,18	0,69	-0,21	0,44	-0,14	-0,06	-0,18

Parâmetros	CL (Mn)	CL (Ag)	CL (As)	CL (Cd)	CF (Co)	CL (Cr)	CL (Cu)	CL (Mo)	CL (Ni)	CL (P)	CL (Pb)	CL (Sb)	CL (S)	CL (Sn)	CL (U)	CL (V)	CL (Zn)	Biomassa raiz	Biomassa parte aérea
Fosfatase ácida	- 0,69	- 0,72	- 0,81	- 0,91	-0,7	- 0,43	- 0,65	0,22	- 0,64	- 0,05	- 0,81	- 0,81	- 0,53	- 0,72	- 0,72	- 0,81	- 0,75	0,4	0,47
Glucosidase	-0,9	- 0,78	- 0,94	- 0,93	- 0,89	- 0,64	- 0,86	0,21	- 0,85	- 0,21	- 0,93	- 0,93	- 0,54	- 0,78	- 0,78	- 0,93	-0,9	0,15	0,25
Urease	- 0,52	- 0,66	- 0,59	- 0,85	- 0,54	- 0,19	- 0,48	0,52	- 0,42	0,12	- 0,64	- 0,64	- 0,55	- 0,66	- 0,66	- 0,64	- 0,69	0,23	0,3
Desidrogenase	- 0,32	- 0,28	- 0,49	- 0,57	- 0,29	- 0,05	- 0,24	- 0,25	- 0,28	0,31	- 0,43	- 0,43	- 0,59	- 0,28	- 0,28	- 0,43	- 0,32	0,64	0,59
Sulfatase	- 0,52	- 0,53	- 0,71	- 0,73	- 0,52	- 0,38	- 0,47	- 0,18	- 0,52	- 0,05	- 0,66	- 0,66	- 0,38	- 0,53	- 0,53	- 0,66	- 0,48	0,7	0,72

Celulase	-0,9	-	-	-	-	-	-	0,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,22	0,39
Protease	-	-	-	-	-	-	-	0,69	-	-0,5	-	-	-	-	-	-	-	-0,14	0,06
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,66	0,76
Mn	-0,8	-	-	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,58	-0,51
Zn	-	-	-	-	-	-	-	0,37	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,64	-0,49
Cu	-	-0,5	-	-	-	-0,6	-	0,64	-	-	-	-	0,25	-0,5	-0,5	-	-	-0,7	-0,5
Ca	0,97	0,82	0,92	0,75	0,97	0,93	0,99	-0,28	0,99	0,67	0,92	0,92	0,13	0,82	0,82	0,92	0,9	0,2	0,02
Mg	0,98	0,86	0,91	0,82	0,99	0,87	0,99	-0,43	0,97	0,59	0,94	0,94	0,22	0,86	0,86	0,94	0,96	0,25	0,07
Na	-	-	-	-	-	0,03	-0,4	0,08	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-0,02	-0,07
K	0,94	0,91	0,97	0,86	0,96	0,95	0,94	-0,25	0,97	0,71	0,97	0,97	0,04	0,91	0,91	0,97	0,87	-0,12	-0,3
Corg	-0,8	-0,9	-	-	-	-	-	0,6	-	-	-	-	-	-0,9	-0,9	-	-	0,09	0,24

Ntotal	-	-	-	-	-	-	-	0,18	-	-0,4	-	-	-	-	-	-	-0,9	0,18	0,3
	0,94	0,84	0,99	0,92	0,94	0,78	0,92		0,93		0,98	0,98	0,38	0,84	0,84	0,98			
Nmineral	-	-	-	-	-0,4	-	-	-	-	0,3	-0,5	-0,5	-	-	-	-0,5	-	0,51	0,46
	0,43	0,29	0,57	0,59		0,12	0,36	0,26	0,39				0,69	0,29	0,29		0,41		
Pextraivel	-	-	-0,5	-	-	-	-	0,04	-0,4	-	-	-	0,59	-	-	-	-	0,67	0,82
	0,31	0,63		0,48	0,37	0,65	0,32			0,75	0,49	0,49		0,63	0,63	0,49	0,22		
Kextraivel	-	-	-	-	-	-	-	0,17	-	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-0,03	-0,04
	0,59	0,39	0,59	0,67	0,56	0,12	0,54		0,49		0,58	0,58	0,91	0,39	0,39	0,58	0,68		
CF (Mn)	1	0,87	0,98	0,87	1	0,88	0,99	-	0,99	0,55	0,98	0,98	0,27	0,87	0,87	0,98	0,95	0,04	-0,12
								0,28											
CF (As)	1	0,88	0,97	0,88	1	0,87	0,99	-	0,98	0,54	0,98	0,98	0,28	0,88	0,88	0,98	0,97	0,1	-0,07
								0,34											
CF (Cd)	0,99	0,86	0,97	0,91	0,98	0,8	0,97	-	0,96	0,43	0,98	0,98	0,4	0,86	0,86	0,98	0,98	0,06	-0,09
								0,33											
CF (Co)	0,99	0,87	0,99	0,89	0,99	0,87	0,98	-	0,98	0,53	0,99	0,99	0,28	0,87	0,87	0,99	0,95	0	-0,16
								0,27											
CF (Ni)	0,99	0,84	0,99	0,87	0,98	0,87	0,98	-0,2	0,99	0,52	0,98	0,98	0,3	0,84	0,84	0,98	0,93	-0,01	-0,16
CF (Cu)	0,99	0,88	0,99	0,9	0,99	0,87	0,98	-	0,98	0,54	0,99	0,99	0,27	0,88	0,88	0,99	0,95	-0,02	-0,18
								0,28											
CF (Mo)	0,36	0,22	0,16	0,3	0,35	-	0,36	-	0,23	-	0,25	0,25	0,62	0,22	0,22	0,25	0,55	0,73	0,69
						0,04		0,66		0,26									

CF (Pb)	0,98	0,88	0,99	0,92	0,98	0,83	0,96	- 0,28	0,96	0,48	0,99	0,99	0,33	0,88	0,88	0,99	0,95	-0,06	-0,21
CF (Sb)	0,81	0,68	0,64	0,57	0,82	0,71	0,85	-0,6	0,78	0,54	0,71	0,71	0,14	0,68	0,68	0,71	0,84	0,62	0,44
CF (S)	0,99	0,87	0,98	0,91	0,99	0,83	0,98	- 0,29	0,97	0,47	0,99	0,99	0,35	0,87	0,87	0,99	0,96	0,02	-0,14
CF (Sn)	0,82	0,7	0,81	0,88	0,8	0,45	0,78	- 0,37	0,73	0,01	0,83	0,83	0,7	0,7	0,7	0,83	0,89	0,03	-0,06
CF (Zn)	0,95	0,88	0,96	0,96	0,96	0,74	0,93	- 0,38	0,91	0,37	0,98	0,98	0,41	0,88	0,88	0,98	0,97	-0,03	-0,18
CL (Mn)	1	0,84	0,96	0,84	1	0,86	1	- 0,29	0,99	0,52	0,97	0,97	0,31	0,84	0,84	0,97	0,96	0,13	-0,02
CF (Ag)	0,84	1	0,87	0,94	0,88	0,83	0,84	- 0,58	0,83	0,66	0,93	0,93	- 0,02	1	1	0,93	0,87	-0,13	-0,34
CL (As)	0,96	0,87	1	0,9	0,96	0,86	0,95	- 0,19	0,96	0,53	0,99	0,99	0,26	0,87	0,87	0,99	0,9	-0,14	-0,29
CL (Cd)	0,84	0,94	0,9	1	0,87	0,68	0,82	- 0,48	0,8	0,38	0,94	0,94	0,29	0,94	0,94	0,94	0,9	-0,21	-0,38
CF (Co)	1	0,88	0,96	0,87	1	0,88	1	- 0,35	0,99	0,57	0,98	0,98	0,25	0,88	0,88	0,98	0,97	0,11	-0,06
CL (Cr)	0,86	0,83	0,86	0,68	0,88	1	0,88	-0,2	0,92	0,87	0,86	0,86	-0,2	0,83	0,83	0,86	0,75	-0,02	-0,21
CL (Cu)	1	0,84	0,95	0,82	1	0,88	1	- 0,32	0,99	0,57	0,96	0,96	0,26	0,84	0,84	0,96	0,95	0,17	0,01

CL (Mo)	- 0,29	- 0,58	- 0,19	- 0,48	- 0,35	-0,2	- 0,32	1	- 0,21	- 0,25	- 0,34	- 0,34	0,05	- 0,58	- 0,58	- 0,34	- 0,52	-0,38	-0,2
CL (Ni)	0,99	0,83	0,96	0,8	0,99	0,92	0,99	- 0,21	1	0,61	0,96	0,96	0,21	0,83	0,83	0,96	0,91	0,08	-0,08
CL (P)	0,52	0,66	0,53	0,38	0,57	0,87	0,57	- 0,25	0,61	1	0,55	0,55	- 0,65	0,66	0,66	0,55	0,41	-0,04	-0,24
CL (Pb)	0,97	0,93	0,99	0,94	0,98	0,86	0,96	- 0,34	0,96	0,55	1	1	0,23	0,93	0,93	1	0,95	-0,08	-0,25
CL (Sb)	0,97	0,93	0,99	0,94	0,98	0,86	0,96	- 0,34	0,96	0,55	1	1	0,23	0,93	0,93	1	0,95	-0,08	-0,25
CL (S)	0,31	- 0,02	0,26	0,29	0,25	-0,2	0,26	0,05	0,21	- 0,65	0,23	0,23	1	- 0,02	- 0,02	0,23	0,39	0,2	0,29
CL (Sn)	0,84	1	0,87	0,94	0,88	0,83	0,84	- 0,58	0,83	0,66	0,93	0,93	- 0,02	1	1	0,93	0,87	-0,13	-0,34
CL (U)	0,84	1	0,87	0,94	0,88	0,83	0,84	- 0,58	0,83	0,66	0,93	0,93	- 0,02	1	1	0,93	0,87	-0,13	-0,34
CL (V)	0,97	0,93	0,99	0,94	0,98	0,86	0,96	- 0,34	0,96	0,55	1	1	0,23	0,93	0,93	1	0,95	-0,08	-0,25
CL (Zn)	0,96	0,87	0,9	0,9	0,97	0,75	0,95	- 0,52	0,91	0,41	0,95	0,95	0,39	0,87	0,87	0,95	1	0,2	0,03
Biomassa raiz	0,13	- 0,13	- 0,14	- 0,21	0,11	- 0,02	0,17	- 0,38	0,08	- 0,04	- 0,08	- 0,08	0,2	- 0,13	- 0,13	- 0,08	0,2	1	0,97

Biomassa parte aérea	-	-	-	-	-	-	0,01	-0,2	-	-	-	-	0,29	-	-	-	0,03	0,97	1
	0,02	0,34	0,29	0,38	0,06	0,21			0,08	0,24	0,25	0,25		0,34	0,34	0,25			

Parâmetros	pH	CE	CaCO₃	MO	S total	S disponível
Fosfatase ácida	-0,40	0,96	-0,80	0,89	0,91	-0,02
Glucosidase	-0,67	0,90	-0,94	0,90	1,00	0,06
Urease	-0,21	0,79	-0,59	0,90	0,76	0,31
Desidrogenase	0,03	0,94	-0,48	0,52	0,68	-0,45
Sulfatase	-0,25	0,96	-0,69	0,64	0,77	-0,45
Celulase	-0,75	0,80	-0,96	0,93	0,91	0,13
Protease	-0,79	0,54	-0,85	0,94	0,80	0,54
pH	1	-0,32	0,86	-0,60	-0,67	-0,26
CE	-0,32	1	-0,75	0,75	0,88	-0,27
CaCO₃	0,86	-0,75	1	-0,84	-0,92	-0,05
MO	-0,60	0,75	-0,84	1	0,87	0,39

