

Recebido em 12 de Junho de 2003

# Influência do chumbo e do zinco na absorção de potássio, fósforo, magnésio, cálcio e sódio pela oliveira

MARIA TERESA TAVARES <sup>(1)</sup>

MARIA MANUELA ABREU <sup>(1)</sup>

LIDIA MARIA QUENTAL <sup>(2)</sup>

MARIA MARGARIDA VAIRINHO <sup>(2)</sup>

## RESUMO

As interacções, antagonismo ou sinergismo, que se geram entre os metais pesados e outros elementos químicos, são por vezes responsáveis pela toxicidade ou deficiência desses elementos nas plantas. O objectivo deste trabalho é o estudo da influência dos teores de Pb e Zn, em solos naturalmente enriquecidos nestes metais, na absorção de Ca, K, Mg, Na e P, pela oliveira (*Olea europaea* L., *europaea*), de forma a determinar as possíveis interacções desenvolvidas. Para este efeito, foi feita uma amostragem de solos (Luvisolos Crómicos) e de material vegetal (folhas de oliveira) numa área com mineralização de Pb e Zn localizada em Palhais, Moura, Alentejo. Nas amostras de solo foram extraídas as formas de Pb e de Zn solúveis em água e em posição de troca. Nas soluções de extracção e na solução de digestão das folhas de oliveira foi determinado o teor em Pb, e Zn. O teor em Ca, K, Mg, Na e P nas folhas foi também determinado na mesma solução. Os teores de Pb e Zn disponíveis nos solos são bastante elevados variando de 2,25 a 42,9 mg kg<sup>-1</sup> e de 43,3 a 99,5 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. O chumbo e o zinco disponíveis no solo parecem manifestar um efeito antagónico na absorção do K pelas plantas. A absorção do Na e do Ca parece ser influenciada positivamente pelo Zn e pelo Pb. A absorção do Mg e do P não parece ser influenciada por qualquer dos elementos em estudo.

**Palavras-chave:** Antagonismo; Chumbo; Oliveira; Sinergismo; Zinco.

---

<sup>(1)</sup> Dep. de Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, Tapada da Ajuda, 1349-017 Lisboa Codex, Portugal. E-mail: [teresa@isa.utl.pt](mailto:teresa@isa.utl.pt); [manuelaabreu@isa.utl.pt](mailto:manuelaabreu@isa.utl.pt).

<sup>(2)</sup> Instituto Geológico e Mineiro, apartado 7586, 2720 Alfragide, Portugal. E-mail: [lidia.quental@igm.pt](mailto:lidia.quental@igm.pt); [margarida.vairinho@igm.pt](mailto:margarida.vairinho@igm.pt).

## ABSTRACT

The interactions (antagonistic or synergistic) between heavy metals and other chemical elements are often responsible for the toxicity or the deficiency of the elements in plants. The aim of this study is to investigate whether the contents of Pb and Zn present on soils naturally enriched in these metals, affect the absorption of Ca, K, Mg, Na and P by the olive tree (*Olea europaea L., europaea*). Samples of soils (Chromic Luvisols) and leaves from olive trees were collected in an area characterized by a Pb and Zn mineralization, located on Palhais (Moura, Alentejo). The exchangeable and water-soluble fractions of Pb and Zn were extracted. The contents of Pb and Zn from the extraction solutions and from the digestion of the olive tree leaves were then determined as well as the levels of Ca, K, Mg, Na, and P in the leaves. The levels of Pb and Zn available in the soils were relatively high ranging from 2.25 to 42.9 mg kg<sup>-1</sup> and from 43.3 to 99.5 mg kg<sup>-1</sup> respectively. The Pb and Zn available in the soil seem to have an antagonistic effect on the absorption of the K by the plants. In contrast, the absorption of Na and Ca seems to be positively affected by the presence of Zn and Pb. Finally, the absorption of Mg and P does not seem to depend on the contents of any of the elements in study.

**Keywords:** Antagonistic effect; Lead; Olive tree; Synergistic effect; Zinc.

## 1. Introdução

Para o estudo de solos contaminados com metais pesados torna-se indispensável a determinação das formas em que estes metais se encontram (especificação) uma vez que destas formas depende a sua mobilidade, e portanto a potencial contaminação de águas superficiais e/ou subterrâneas, e também a sua disponibilidade para as plantas e consequentemente a entrada destes elementos na cadeia alimentar.

Os elementos que se encontram em formas solúveis em água ou adsorvidos no complexo de troca do solo são considerados disponíveis para as plantas. Outras formas de retenção dos elementos, como sejam a adsorção específica pela matéria orgânica ou na superfície de óxidos de Al, Fe, Mn, em complexos de esfera interna, são tidas como ligações fortes e de reversibilidade reduzida. Os elementos traço que se encontram integrados na estrutura dos minerais primários e/ou secundários (fracção residual) são considerados não disponíveis. A proporção de um elemento metálico em cada uma destas formas dependerá das características físico-químicas e mineralógicas do solo, bem como da origem do elemento.

Para as plantas, a deficiência em zinco é muito mais comum do que o seu excesso, uma vez que o Zn é um elemento pouco tóxico e, por outro lado, essencial para o desenvolvimento normal de qualquer ser vivo (Ohnesorge & Wilhelm, 1991). Porém, em zonas de mineralização, ou em zonas industriais que levem à contaminação dos solos, podem aí ser atingidos níveis de toxicidade de Zn para as plantas. A concentração do Pb nos solos, em formas disponíveis, também só em casos extremos de poluição atinge níveis considerados de toxicidade para as plantas. Este facto deve-se, por um lado, à sua grande capacidade de imobilização

na maioria dos solos e, por outro, à capacidade que as plantas normalmente têm de reter o elemento nas raízes, evitando a sua translocação para a parte aérea e tornando-se assim tolerantes a teores de Pb no solo relativamente elevados (Chlopecka *et al.*, 1996). No entanto, em solos contaminados acontece por vezes que a quantidade de Pb absorvida pelas plantas, não sendo suficiente para impedir o seu crescimento, torna-as tóxicas para os seus consumidores, animais ou o homem, que são muito menos tolerantes ao Pb do que a maioria das plantas (Adriano, 1986).

Apesar de ser do conhecimento geral que o excesso de metais pesados no solo afecta o desenvolvimento das plantas, é difícil dizer se o impacto de um determinado metal se deve directamente à incorporação desse metal nos tecidos vegetais ou se estará antes relacionado com efeitos indirectos na absorção e/ou metabolismo de outros elementos. Por este motivo, outros factores importantes que terão de ser considerados na avaliação do impacto causado na vegetação pelo excesso de elementos traço no solo são as interacções iónicas (antagonismo ou sinergismo) desenvolvidas entre elementos. Destas interacções poderão resultar a toxicidade ou a deficiência não só dos elementos traço em causa mas também de micro e macro-nutrientes (Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

O cálcio, o fósforo e o magnésio são, entre os elementos maiores, os principais com efeito antagónico na absorção e metabolismo de vários elementos traço (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). O maior número de reacções de antagonismo em elementos traço foi observado para o Fe, Mn, Cu, e Zn, que são elementos chave na fisiologia vegetal.

Para as plantas em geral, Kabata-Pendias & Pendias (1992) referem efeitos de antagonismo e sinergismo do Pb e Zn na absorção de nutrientes. Para a oliveira em particular e relativamente aos efeitos do Pb e Zn na sua nutrição não parece existir qualquer informação até a actualidade.

O objectivo deste trabalho é estudar a influência dos teores de Pb e Zn em solos naturalmente enriquecidos nestes metais e ocupados com olival, na absorção de Ca, K, Mg, Na e P pela oliveira (vegetação local) de forma a determinar possíveis interacções entre elementos.

## 2. Materiais e métodos

Estudaram-se cinco amostras de solos colhidas em cinco perfis de Luvisolos Crómicos. Estes solos desenvolveram-se sobre uma sequência dolomítica do Câmbrio Inferior, mais ou menos silicificada e/ou ferruginizada, com chapéu de ferro associado (Oliveira & Piçarra, 1986). A amostragem foi feita numa área ocupada com olival, localizada junto à estrada E.N.-385 que liga Ficalho ao Sobral da Adiça, a sudeste de Moura (Baixo Alentejo), com base numa malha

pré-existente (Hale, 1996) que permitiu seleccionar à partida locais com diferentes concentrações de Pb e Zn (Quadro 1).

Nas oliveiras (*Olea europaea* L. ssp. *europaea*) que se encontravam mais próximas de cada perfil foram colhidas amostras compósitas de folhas. Estas incluíram folhas jovens e folhas completamente expandidas, recolhidas em toda a copa, de modo a obter amostras representativas da oliveira escolhida.

### Quadro 1

*Análises totais de Pb e Zn no solo (fracção <80 mesh) por espectrometria de absorção atómica (Hale, 1996)*

Local de amostragem	1	2	3	4	5
Pb total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	5892	6309	839	996	4054
Zn total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	7171	4548	2872	1825	4094

Para este estudo foram usadas amostras de terra fina (fracção <2 mm) do horizonte Ap dos cinco perfis de solo. No Quadro 2 apresentam-se algumas características físico-químicas e mineralógicas dos solos. A metodologia utilizada foi a seguinte: granulometria por sedimentação e crivagem segundo o método de Day (1965); pH determinado numa suspensão solo/água na proporção 1/2,5 p/v; teor em matéria orgânica por determinação do carbono orgânico total pelo método de combustão por via húmida, usando o factor de conversão 1,724; capacidade de troca cationica (CTC) pelo método do acetato de amónio a pH 7; ferro livre total ( $\text{Fe}_d$ ) e ferro livre não cristalino ( $\text{Fe}_o$ ) determinados por espectrometria de absorção atómica após extracção com a solução de ditionito-citrato-bicarbonato (Mehra & Jackson, 1960) e com a solução de Tamm (Schwertmann, 1964), respectivamente. A análise mineralógica da fracção argilosa (<2  $\mu\text{m}$ ) foi feita por difracção de raios-X, em lâmina orientada, usando um difractómetro Siemens D5000, com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .

Para a extracção do Pb e do Zn foi seguido o método de extracção química sequencial preconizado por Berti *et al.* (1997), do qual se salientam neste trabalho os dois primeiros passos por corresponderem às fracções de Pb e Zn disponíveis no solo.

As fracções solúvel em água e no complexo de troca foram extraídas por agitação durante 16 horas, respectivamente com água desgasificada com  $\text{N}_2$ , e com uma solução de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,5M ajustada para o pH do solo.

As folhas de oliveira, após redução a cinzas, foram submetidas a digestão com uma mistura de  $\text{HNO}_3$  a 65% e  $\text{HClO}_4$  a 60% e retomadas em  $\text{HCl}$  3M. A análise

dos extractos foi feita por espectrometria de ICP para o Pb e Zn, por espectrometria de absorção atômica para o K, Ca, Mg e Na, e por colorimetria para o P segundo o método de Murphy & Riley (1962) modificado por Watanabe & Olsen (1965).

Determinaram-se os coeficientes de correlação entre o Pb e o Zn disponíveis no solo, e o teor em P, K, Mg, Ca e Na nas folhas de oliveira.

## Quadro 2

*Algumas características físico-químicas e mineralógicas dos solos*

	Amostra				
	1	2	3	4	5
Terra fina					
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	171	239	313	439	204
Limo (g kg <sup>-1</sup> )	274	333	333	286	266
Areia fina (g kg <sup>-1</sup> )	376	280	233	171	301
Areia grossa (g kg <sup>-1</sup> )	179	148	121	104	229
pH (H <sub>2</sub> O)	7,7	6,4	6,6	6,5	6,2
M.O. (g kg <sup>-1</sup> )	15,3	16,7	20,9	11,0	22,2
C.T.C. (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	7,19	10,30	13,10	13,50	9,80
Ca de troca (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	5,38	5,12	7,61	7,23	4,48
Mg de troca (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	1,72	0,25	0,89	1,23	0,54
K de troca (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,06	0,09	0,24	0,35	0,08
Na de troca (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	0,03	0,06	0,05	0,05	0,06
Fe <sub>d</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	110,7	114,2	86,7	111,4	114,8
Fe <sub>o</sub> (g kg <sup>-1</sup> )	4,6	3,9	4,0	4,7	4,0
(Fe <sub>d</sub> - Fe <sub>o</sub> )/Fe <sub>o</sub> (%)	96,1	97,0	95,8	95,8	97,0
Mineralogia da fracção argilosa	K=C>>I	K=V>>I	K>I>>C=V	K>I>>E	K>I=V

C = clorite; E = esmectite; I = ilite; K = caulinite; V = vermiculite; Fe<sub>o</sub>: Fe livre não cristalino; Fe<sub>d</sub>: Fe livre total

### 3. Resultados e discussão

Os teores em Pb e Zn solúveis em água, contidos no complexo de troca e nas restantes formas (somatório de: adsorvido especificamente; associado aos carbonatos; à matéria orgânica; aos óxidos de ferro e de manganés; e residual) são apresentados no Quadro 3. No Quadro 4 estes valores são apresentados na forma de percentagem do total.

O valor obtido para o Zn disponível (43,30 - 99,50 mg kg<sup>-1</sup>) é bastante elevado quando comparado com o valor, determinado por Adriano (1986), a partir do qual as plantas deixam de responder positivamente a um acréscimo de Zn (1 mg kg<sup>-1</sup>). Os teores em Pb disponível (2,25 - 42,90 mg kg<sup>-1</sup>) são também elevados relativamente aos valores obtidos por vários autores (0,24 - 28,2 mg kg<sup>-1</sup>) em solos com metais pesados de origem antrópica (Sposito *et al.*, 1982; Adriano, 1986; Chlopecka *et al.*, 1996). No entanto, quando estes valores são analisados em termos de percentagem do total (Quadro 4), verifica-se que a fracção disponível é relativamente baixa. A percentagem média de Zn disponível (1,9 %) está dentro do intervalo de valores obtidos por outros autores (Chlopecka *et al.*, 1996). Porém, no caso do Pb, a percentagem de formas disponíveis não chega a atingir 1%, sendo inferior aos valores obtidos por Alloway *et al.* (1979), Sposito *et al.* (1982) e Chlopecka *et al.* (1996) em diferentes solos sujeitos a contaminações diversas. A constituição dos solos estudados e as suas características físico-químicas, bem como a origem litológica do Pb e do Zn poderão justificar o facto de a fracção disponível destes metais ser baixa, relativamente ao seu total.

#### Quadro 3

*Teor das formas disponíveis e somatório das restantes formas de Pb e Zn nos solos (mg kg<sup>-1</sup>)*

Amostra	Formas disponíveis						Outras formas		Total	
	Solúvel em água		Complexo de troca		Total		Pb	Zn	Pb	Zn
Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn					
1	7,10	16,20	1,50**	37,20	8,60	53,40	5885,51	7117,40	5894,11	7170,80
2	6,30	11,20	36,60	88,30	42,90	99,50	6266,39	4448,50	6309,29	4548,00
3	0,80	8,80	1,50**	53,50	2,30	62,30	838,17	2809,80	840,47	2872,10
4	0,75*	4,10	1,50**	39,20	2,25	43,30	995,38	1781,80	997,63	1825,10
5	5,90	7,40	18,82	74,00	24,72	81,40	4029,33	4012,50	4054,05	4093,90

\*, \*\* o doseamento foi inferior ao limite de detecção, que é, respectivamente, 0,75 e 1,50 mg kg<sup>-1</sup>

**Quadro 4**

*Formas disponíveis e somatório das restantes formas de Pb e Zn nos solos, expressas em percentagem do total*

Amostra	Formas disponíveis						Outras formas	
	Solúvel em água		Complexo de troca		Total		Pb	Zn
	Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn		
1	0,12	0,23	0,03	0,52	0,15	0,75	99,85	99,25
2	0,10	0,25	0,58	1,94	0,68	2,19	99,32	97,81
3	0,10	0,31	0,18	1,86	0,27	2,17	99,73	97,83
4	0,08	0,23	0,15	2,15	0,23	2,38	99,77	97,62
5	0,15	0,18	0,46	1,81	0,61	1,99	99,39	98,01

De facto, nestes solos, de acordo com os resultados obtidos por Tavares *et al.* (2000), os óxidos de Fe e Mn têm um papel fundamental na fixação do Pb e do Zn, porém no caso do Zn a fracção residual, na qual dominam os minerais primários, corresponde à maior fracção deste elemento nos solos. Estes resultados estão de acordo com a mineralização que ocorre na área, a qual constitui a fonte principal para aqueles elementos nos solos.

A fracção de troca do Zn e do Pb é superior à fracção solúvel em água em todas as amostras com excepção da amostra 1 no caso do Pb. A fracção Zn de troca apesar de atingir o seu valor mínimo nesta amostra, não chega a ser inferior à fracção solúvel em água. A distribuição do Pb e do Zn na amostra 1 parece estar directamente relacionada com o pH do solo, mais elevado nesta amostra, e com a mineralogia da fracção argilosa, que é constituída sobretudo por caulinite e clorite, minerais de baixa capacidade de troca catiónica (Quadro 2).

Os resultados da análise química de Pb, Zn, Ca, K, Mg, Na e P nas folhas de oliveira constam do Quadro 5. Estes resultados indicam que os teores em Zn, Ca e Mg nas folhas se encontram dentro da gama de valores considerados normais para a maioria das plantas (Santos, 1991; Kabata-Pendias & Pendias, 1992).

### Quadro 5

*Teor de Zn, Pb, Ca, K, Mg, Na e P contidos nas folhas de oliveira (por kg de peso seco)*

Amostra	Zn mg kg <sup>-1</sup>	Pb mg kg <sup>-1</sup>	Ca g kg <sup>-1</sup>	K g kg <sup>-1</sup>	Mg g kg <sup>-1</sup>	Na mg kg <sup>-1</sup>	P g kg <sup>-1</sup>
1	89,09	16,88	12,43	8,24	2,21	235,93	nd
2	70,61	3,42	14,95	7,61	2,04	237,76	1,11
3	49,17	1,53	13,83	10,83	1,76	185,04	1,09
4	69,34	1,97	12,47	12,09	1,90	116,09	1,08
5	60,12	2,48	13,75	5,89	2,22	273,66	1,22
Teor considerado normal	27-150	5-10	5-30	10-50	1-4	muito variável	1-4

nd: não determinado

O teor em Pb está acima dos valores normais apenas na amostra 1, sem no entanto atingir os níveis de toxicidade, que segundo Kabata-Pendias & Pendias (1992) se situam entre 30 e 300 mg kg<sup>-1</sup> de peso seco. O teor em K é inferior ao teor indicado na bibliografia (10-50 g kg<sup>-1</sup>) com excepção das amostras 3 e 4, possivelmente devido ao facto de os solos correspondentes a estas duas amostras serem mais ricos em ilite (Quadro 2). O fósforo está dentro dos limites indicados, mas sempre muito próximo do limite inferior.

No Quadro 6 são apresentados os coeficientes de correlação das fracções de Zn solúvel em água e em posição de troca no solo (as fracções disponíveis para as plantas) com os elementos maiores nas folhas de oliveira. As mesmas correlações foram calculadas para o Pb no solo (Quadro 6), porém não foi possível introduzir a fracção de Pb de troca visto esta ter mais de 50 % dos valores abaixo do limite de detecção.

### Quadro 6

*Coefficientes de correlação (r) obtidos entre os teores em Zn e Pb disponíveis no solo e os teores em elementos maiores na vegetação*

	Ca	K	Mg	Na	P
Zn solúvel em água	0,99	-0,52	0,11	0,65	0,07
Zn de troca	0,91	-0,86	0,64	0,87	0,49
Pb solúvel em água	0,71	-0,94	0,86	0,87	0,68

Verifica-se assim uma correlação negativa do K nas folhas com o Pb e com o Zn disponíveis, a qual poderá ser bastante importante em termos de nutrição das plantas em solos contaminados nestes elementos, visto o potássio ser um macronutriente principal. Na literatura não foi encontrada qualquer referência ao efeito de antagonismo do Pb e/ou do Zn com o K, no entanto existem referências em relação ao efeito antagonístico do K com outros elementos metálicos, como por exemplo o Cr, em particular o Cr (VI) (Abreu *et al.*, 2002). Relativamente ao Ca e ao Na, estes elementos estão positivamente correlacionados com o Zn e com o Pb. A interação do Pb com o Ca é bastante importante do ponto de vista do metabolismo das plantas pois o Pb, com um desempenho fisiológico semelhante ao do Ca, pode inibir determinados processos enzimáticos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Os mesmos autores referem a possibilidade tanto de sinergismo como de antagonismo entre o Ca e o Zn, não indicando qualquer relação do Zn ou do Pb com o Na.

O fósforo e o Mg apresentam coeficientes de correlação baixos com o Zn, não indicando haver interação entre estes elementos, no entanto alguns autores atribuem ao P e ao Zn uma interação de antagonismo (Santos, 1991; Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Estes últimos autores referem também a possibilidade de sinergismo entre os mesmos elementos, o qual não foi observado neste estudo.

A correlação positiva entre o Pb solúvel em água e o Mg nas folhas de oliveira parece indicar sinergismo entre estes elementos, porém este efeito não vem referido na bibliografia consultada. Tal como acontece para o Zn, o P também não apresenta correlação significativa com o Pb. Contudo, quando o P se encontra em quantidade suficiente, quer na planta quer nos solos, a toxicidade do Pb diminui devido à formação de fosfatos insolúveis nos tecidos vegetais e nos solos (Kabata-Pendias & Pendias, 1992). Assim, em solos que tenham um baixo teor em fosfatos e grande concentração de Pb, as plantas podem apresentar deficiência em fósforo (Adriano, 1986). No entanto, os solos estudados possuem teores relativamente elevados em Fe livre (86,7-114,8 g kg<sup>-1</sup>) (Quadro 2), o que explicaria a indisponibilidade do P para ser absorvido pela oliveira por ser especificamente adsorvido na superfície dos óxidos e hidróxidos de ferro.

Em face dos resultados obtidos neste trabalho, mais ensaios deverão ser feitos de modo a validar os que aqui se apresentam.

#### 4. Conclusões

Os coeficientes de correlação obtidos entre os teores de Pb e de Zn disponíveis nos solos estudados e o teor de K, P, Mg, Ca e Na nas folhas de oliveira, embora devam ser encarados com as devidas ressalvas, parecem indicar um efeito de antagonismo do Zn e do Pb com o K. O chumbo e o zinco não parecem influenciar

a absorção de P pela oliveira, não sendo no entanto de excluir a hipótese de os baixos teores de P nas folhas serem consequência de todos os solos estudados conterem teores elevados de Fe livre e ainda concentrações anormalmente elevadas de Zn e/ou Pb. Relativamente ao Ca e ao Na, parece haver um efeito de sinergismo destes elementos com o Zn e com o Pb, e também deste último com o Mg.

Atendendo ao pequeno número de amostras estudadas não é possível chegar a resultados inteiramente conclusivos no que diz respeito à influência de teores elevados de Pb e Zn no solo na absorção de K, P, Mg, Ca e Na pela oliveira, pelo que dado o interesse dos resultados obtidos para esta cultura, em particular no que diz respeito ao K, estes devem ser corroborados com um maior número de amostras.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Professora Clara Magalhães da Universidade de Aveiro as facilidades concedidas na determinação do Pb e do Zn, e ao Dr. Victor Oliveira do I.G.M. de Beja pelo valioso apoio prestado nos trabalhos de campo.

Agradecem igualmente ao Instituto de Cooperação Científica e Tecnológica Internacional, e à Embaixada de França em Portugal pelo apoio concedido ao Projecto de Cooperação Científica e Técnica Luso-Francesa 054 N1.

### BIBLIOGRAFIA

- ABREU, M.M.; CALOURO, F.; FERNANDES, M.L.V. (2002) — Application of chromium to soils at different rates and oxidation states. II. Influence on uptake of selected nutrients by radish, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 13 (13&14): 2269-2277.
- ADRIANO, D.C (1986) — *Trace Elements in the Terrestrial Environment*, Springer-Verlag, New York Inc, EUA
- ALLOWAY, B.J.; GREGSON, M.; GREGSON, S.K.; TANNER, R.; TILLS, A. (1979) — *In: Management and control of heavy metals in the environment*, Cep Consultants Lda, Edinburgh, RU, pp 545-548.
- BERTI W.R.; CUNNINGHAM, S.D.; JACOBS L. W. (1997) — *Sequential chemical extraction of trace elements: Development and use in remediating contaminated soils*, in "Contaminated Soils" (INRA, Ed.), Paris pp. 121-131.
- CHLOPECKA, A.; BACON, J.R.; WILSON, M.J.; KAY, J. (1996) — Heavy metals in the environment. Forms of cadmium, lead, and zinc in contaminated soils from southwest Poland, *Journal of Environmental Quality*, 25: 69-79.

- DAY, P.R. (1965) — *Particle fractionation and particle-size analysis*, in “Methods of Soil Analysis: Part I”, (C. A. Black, Ed.), Agronomy nº 9, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA, pp 545-567
- HALE, M. (1996) — *Mineral exploration work on the Palhais prospect, Moura district, Alentejo, Portugal*. Compiled by C.H.E.R. Siriwardana. Based on a field work carried out by participants in ITC’s Mineral Exploration (MEX) and Exploration Geophysics (EXG) courses.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1992) — *Trace Elements in Soils and Plants*, 2nd ed. Lewis Publ. Inc. Boca Raton, Florida.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. (1960) — Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Clays and Clay Minerals*, 7: 317-327.
- MURPHY, J.; RILEY, J.P. (1962) — A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters, *Anal. Chim. Acta*, 27: 31-36.
- OHNESORGE, F.K.; WILHELM, M. (1991) — *Zinc*, in “Metals and Their Compounds in the Environment. Occurrence, Analysis, and Biological Relevance” (E. Merian, Ed.), VCH Publishers, Inc, New York, USA, pp 1309-1341.
- OLIVEIRA, V.; PIÇARRA J. (1986) — Litostratigrafia do Anticlinório de Moura-Ficalho (zona de Ossa-Morena), *Maleo: Boletim Informativo da Sociedade Geológica de Portugal*, 2(13): 33
- SANTOS, J.Q. (1991) — *Fertilização. Fundamentos da Utilização dos Adubos e Correctivos*, Publicações Europa-América, Lda. Mem-Martins.
- SCHWERTMANN, U. (1964) — Differenzierung der Eisenoxide des Bodens, *Z. Pflanzenernährung. Düngung Bodenkunde*, 105(3):194-202.
- SPOSITO, G.; LUND, L. J.; CHANG, A.C. (1982) — Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in solid phases, *Soil Science Society American Journal*, 46(2): 260-264.
- TAVARES, M. T.; ABREU, M. M.; VAIRINHO, M.. (2000) — Especificação do Pb e do Zn em Luvisolos Crômicos. Encontro anual da Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo: *O uso do solo e da água*. Livro de resumos. Univ. de Évora
- WATANABE, F.S.; OLSEN, S.R. (1965) — Test of Na ascorbic acid method for determining phosphorus in water and NaHCO<sub>3</sub> extracts from soils, *Soil Science Society American Proceedings*, 29: 67-78.