



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA

WENDEL VALTER DA SILVEIRA PEREIRA

**CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁREAS DE
MINERAÇÃO DE OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL**

BELÉM

2023

WENDEL VALTER DA SILVEIRA PEREIRA

**CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁREAS DE
MINERAÇÃO DE OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL**

**Tese apresentada à Universidade Federal Rural da
Amazônia, como parte das exigências do Programa de
Pós-graduação em Agronomia, visando a obtenção do
título de doutor.**

Área de concentração: Agronomia.

Orientador: Antonio Rodrigues Fernandes.

Coorientador: Sílvio Júnio Ramos.

Coorientador: Leônidas Carrijo Azevedo Melo.

BELÉM

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Bibliotecas da Universidade Federal Rural da Amazônia
Gerada automaticamente mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P436c Pereira, Wendel Valter da Silveira
Contaminação por elementos terras raras em áreas de mineração de ouro na Amazônia oriental / Wendel Valter da Silveira Pereira. - 2023.
72 f. : il. color.
- Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia (PPGA), Campus Universitário de Belém, Universidade Federal Rural Da Amazônia, Belém, 2023.
Orientador: Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes
1. Elementos terras raras. 2. Contaminação ambiental. 3. Riscos ambientais. 4. Riscos à saúde humana. 5. Mineração artesanal de ouro. I. Fernandes, Antonio Rodrigues, *orient.* II. Título

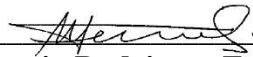
WENDEL VALTER DA SILVEIRA PEREIRA

**CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁREAS DE
MINERAÇÃO DE OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL**

**Tese apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências
do Programa de Pós-graduação em Agronomia, visando a obtenção do título de doutor.**

Aprovado em 24 de fevereiro de 2023.

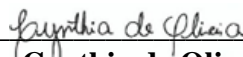
BANCA EXAMINADORA



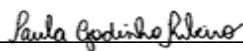
Dr. Antonio Rodrigues Fernandes
Orientador
Universidade Federal Rural da Amazônia



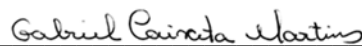
Dra. Francielle Roberta Dias de Lima
1ª examinadora
Universidade Federal de Lavras – UFLA



Dra. Cynthia de Oliveira
2ª examinadora
Universidade Federal de Lavras – UFLA



Dra. Paula Godinho Ribeiro
3ª examinadora
Instituto Tecnológico Vale – ITV



Dr. Gabriel Caixeta Martins
4º examinador
Instituto Tecnológico Vale – ITV

Aos meus pais, Ruthlene Farias da Silveira e Haroldo Valter Costa Pereira, por todo o suporte, amor e ensinamentos durante toda a vida.

Aos meus irmãos, Matheus Valter da Silveira Pereira, James Barros Pereira, David Barros Pereira e Raiany Farias de Almeida, por todo o afeto e apoio ao longo de todos esses anos.

À minha companheira, Gabriela Vilhena de Almeida, que foi uma importante base de sustentação em vários momentos da minha vida durante o doutorado.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelas oportunidades e conquistas.

À Universidade Federal Rural da Amazônia e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia, pelo aprendizado e amadurecimento no período de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pela concessão de bolsa de estudos e suporte financeiro.

Ao Instituto Tecnológico Vale, pela contribuição com o desenvolvimento dessa tese de doutorado e diversos outros estudos de fundamental importância para a Amazônia.

Aos amigos do meu querido grupo de pesquisa e colaboradores: Adriele Moraes, Anderson Braz, Anna Amaral, Cristine Amarante, Deimid Rodrigues, Deivison Rodrigues, Ediu Junior, Flávio Rodrigues, Gabriel Caixeta, Luana Costa, Luana Ferreira, Marcela Vieira, Marcele Pereira, Pedro Alves, Renato Teixeira, Robson Leite, Tiago Yakuwa, Vanessa Freitas, Watilla Covre e Yan Nunes, pela amizade e por terem sido essenciais em diversos momentos do período de doutorado.

Aos amigos conquistados no período de pós-graduação: Adriano Moura, Ana Beatriz Rodrigues, Ana Renata Moraes, Dandara Lima, Ermano Prévoir, Ítalo Sampaio, Julliane Silva, Maria Medeiros, Maynara Gomes, Milena Raimam, Neila Ramos, Raphael Pinho, Robson Carrera e Suziane Nascimento, pelos importantes momentos de descontração e discussões de cunho acadêmico.

Aos meus coorientadores, Sílvio Junio Ramos e Leônidas Carrijo Azevedo Melo, pela amizade, apoio e todas as contribuições que foram essenciais para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao meu orientador, Antonio Rodrigues Fernandes, pela amizade, ensinamentos, orientações e todo o comprometimento com os trabalhos desenvolvidos sob sua orientação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização dos pontos de coleta de solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.	16
Figura 2 – Análise de componentes principais entre propriedades das amostras e concentrações de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.....	23
Figura 3 – Fatores de contaminação e índices de carga poluente de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.	25
Figura 4 – Índices de risco ecológico potencial de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.	27
Figura 5 – Localização dos pontos de coleta de solos e resíduos de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	39
Figura 6 – Assinaturas geoquímicas de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	47
Figura 7 – Análise de componentes principais entre propriedades das amostras e concentrações de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	48
Figura 8 – Fatores de enriquecimento de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	50
Figura 9 – Índices de risco ecológico potencial de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades químicas e granulometria de solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.	20
Tabela 2 – Concentrações de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.	21
Tabela 3 – Índices de geoacumulação e fatores de enriquecimento de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.	25
Tabela 4 – Propriedades químicas e granulometria de solos e resíduos de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	44
Tabela 5 – Concentrações de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	45
Tabela 6 – Fatores de contaminação de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	49
Tabela 7 – Fatores de risco ecológico potencial de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	51
Tabela 8 – Índices de risco carcinogênico e não carcinogênico de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.	53

SUMÁRIO

1 CONTEXTUALIZAÇÃO	11
2 CONCENTRAÇÕES E RISCOS AMBIENTAIS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁREAS DE MINERAÇÃO DE OURO NO SUDESTE DA AMAZÔNIA.....	12
Resumo	12
Abstract	13
2.1 Introdução	14
2.2 Material e métodos	15
2.2.1 Área de estudo	15
2.2.2 Coleta e caracterização das amostras.....	16
2.2.3 Quantificação das concentrações de ETRs	17
2.2.4 Avaliação da poluição	18
2.2.5 Avaliação do risco ambiental	19
2.2.6 Análises estatísticas	20
2.3 Resultados e discussão.....	20
2.3.1 Caracterização das amostras	20
2.3.2 Concentrações de ETRs.....	21
2.3.3 Análise de componentes principais	23
2.3.4 Índices de poluição	24
2.3.5 Riscos ambientais	26
2.4 Conclusão	28
Referências	29
3 EXPOSIÇÃO HUMANA E AMBIENTAL A ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁREAS DE MINERAÇÃO DE OURO NO NORDESTE DA AMAZÔNIA	35
Resumo	35
Abstract	36
3.1 Introdução	37
3.2 Material e métodos	38
3.2.1 Área de estudo e amostragem	38
3.2.2 Caracterização das amostras	40
3.2.3 Quantificação e assinaturas geoquímicas dos ETRs.....	40
3.2.4 Avaliação da poluição	41
3.2.5 Avaliação dos riscos ao ambiente e à saúde humana	42
3.2.6 Análises estatísticas	43
3.3 Resultados e discussão.....	43
3.3.1 Propriedades dos solos e resíduos de mineração	43
3.3.2 Concentrações e assinaturas geoquímicas	45

3.3.3 Análise de componentes principais	47
3.3.4 Índices de poluição	49
3.3.5 Riscos ao ambiente e à saúde humana.....	51
3.4 Conclusão	54
Referências	55
4 CONCLUSÕES GERAIS	61
ANEXOS	62

RESUMO

O ouro (Au) é explorado por métodos rudimentares em diversas minas artesanais na Amazônia, o que gera resíduos que podem prejudicar o ecossistema e a saúde pública com a poluição por elementos terras raras (ETRs). Os objetivos desse estudo foram determinar as concentrações e os riscos de ETRs em áreas alteradas pela mineração artesanal de Au no sudeste e no nordeste da Amazônia. As áreas estudadas no sudeste da região foram referentes à zona de influência da mina artesanal de Serra Pelada, localizada no município de Curionópolis, estado do Pará, e contemplaram áreas agrícolas, urbanas, de mineração e de floresta nativa. No nordeste da Amazônia, as áreas estudadas corresponderam a minas artesanais de Au em Cachoeira do Piriá, estado do Pará, onde os mineradores utilizam métodos como exploração subterrânea, reprocessamento por cianetação e mineração superficial de coluvião. As amostras foram coletadas e submetidas à caracterização química e granulométrica. As concentrações de ETRs foram quantificadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e usadas para estimar índices de poluição e de riscos ao ambiente e à saúde humana. De maneira geral, as propriedades apresentaram diferenças marcantes entre áreas sem impacto antrópico significativo e áreas alteradas, que tiveram teores mais baixos de matéria orgânica e menor acidez. A maioria dos ETRs teve concentrações mais altas em áreas antropizadas quando comparadas às áreas de referência. Os fatores de contaminação mais alarmantes foram observados para lantânio (La) e ítrio (Y) nas áreas agrícolas em Serra Pelada, e para cério (Ce), európio (Eu), La, neodímio (Nd), praseodímio (Pr), samário (Sm) e escândio (Sc) nas áreas de mineração subterrânea e de cianetação em Cachoeira do Piriá. Os maiores fatores de enriquecimento foram observados para o Y em Serra Pelada, variando de 18,2 a 44,4, e para Ce, La, Nd, Pr e Sc em Cachoeira do Piriá, variando de 5,5 a 20. Os riscos ecológicos pela exposição individual aos ETRs foram baixos em todas as áreas estudadas, mas a exposição simultânea foi associada a riscos que variaram de moderado (167,3) a alto (365,7) em Cachoeira do Piriá. Por outro lado, riscos para a saúde de adultos e crianças não foram evidenciados. Os resultados desse estudo indicam que medidas mitigadoras devem ser implementadas para proteger o ambiente dos impactos dos ETRs, considerando os níveis de poluição, enriquecimento e riscos ecológicos desses poluentes emergentes nas áreas alteradas pelas atividades antrópicas na Amazônia oriental.

Palavras-chave: Serra Pelada; Cachoeira do Piriá; poluentes emergentes; índices de poluição; riscos ecológicos; lantanídeos.

ABSTRACT

Gold (Au) is exploited by rudimentary methods in several artisanal mines in the Amazon, which generates residues that can harm the ecosystem and public health with pollution by rare earth elements (REEs). The objectives of this study were to determine the concentrations and risks of REEs in areas altered by artisanal Au mining in the southeastern and northeastern Amazon. The areas studied in the southeastern Amazon referred to the zone of influence of the artisanal mine of Serra Pelada, located in the municipality of Curionópolis, state of Pará, and included agricultural, urban, mining, and native forest areas. In the northeastern Amazon, the areas studied corresponded to artisanal Au mines in Cachoeira do Piriá, state of Pará, where miners use methods such as underground exploration, reprocessing by cyanidation, and surface colluvial mining. Samples were collected and submitted to chemical and granulometric characterization. The concentrations of REEs were quantified by inductively coupled plasma mass spectrometry and used to estimate levels of pollution and risks to the environment and human health. In general, the properties showed marked differences between areas without significant anthropic impact and altered areas, which had lower levels of organic matter and less acidity. Most REEs had higher concentrations in anthropized areas when compared to reference areas. The most alarming contamination factors were observed for lanthanum (La) and yttrium (Y) in agricultural areas in Serra Pelada, and for cerium (Ce), europium (Eu), La, neodymium (Nd), praseodymium (Pr), samarium (Sm), and scandium (Sc) in the underground and cyanidation mining areas in Cachoeira do Piriá. The highest enrichment factors were observed for Y in Serra Pelada, ranging from 18.2 to 44.4, and for Ce, La, Nd, Pr, and Sc in Cachoeira do Piriá, ranging from 5.5 to 20. The ecological risks from individual exposure to REEs were low in all areas studied, but simultaneous exposure was associated with risks ranging from moderate (167.3) to high (365.7) in Cachoeira do Piriá. On the other hand, risks to the health of adults and children were not evidenced. The results of this study indicate that mitigation measures must be implemented to protect the environment from the impacts of REEs, considering the levels of pollution, enrichment, and ecological risks of these emerging pollutants in areas altered by human activities in the eastern Amazon.

Keywords: Serra Pelada; Cachoeira do Piriá; emerging pollutants; pollution indices; ecological risks; lanthanides.

1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Os elementos terras raras (ETRs) são representados por lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio, que consistem nos lantanídeos da tabela periódica, além de escândio e ítrio, que têm características similares. Os ETRs não são raros na natureza e receberam essa denominação em função da dificuldade que apresentam no beneficiamento mineral. Durante muitos anos, a ideia errônea de que os ETRs são raros promoveu a negligência no monitoramento desses elementos. Com os estudos recentes que têm revelado os riscos dos ETRs para o ecossistema e para a saúde humana, maior atenção tem sido direcionada a esses poluentes emergentes, especialmente em áreas de deposição de efluentes, aplicação intensiva de fertilizantes e de mineração.

Na Amazônia, fortes impactos ambientais têm sido associados à mineração artesanal, especialmente em minas artesanais de ouro (Au), onde é comum o uso de práticas que têm alto potencial de contaminação, como descarte inadequado de resíduos, reprocessamento usando cianeto e amalgamação com mercúrio. Embora vários estudos tenham avaliado a contaminação por elementos potencialmente tóxicos nessas áreas de exploração, os estudos sobre ETRs são escassos. Considerando que a mineração é uma das principais fontes de ETRs no ambiente, é determinante desenvolver estudos sobre as concentrações e os riscos desses elementos em minas artesanais de Au na Amazônia, visando proteger o ecossistema e a saúde da população.

Este estudo foi realizado em áreas de mineração no sudeste e no nordeste da Amazônia. As áreas estudadas no sudeste da Amazônia foram referentes à mina artesanal de Au de Serra Pelada, localizada em Curionópolis (Pará), que representa uma das mais importantes minas de Au já exploradas no mundo, partindo das hipóteses de que a mineração artesanal aumentou as concentrações e promoveu riscos ambientais por ETRs. As áreas estudadas no nordeste da Amazônia, por sua vez, consistiram em minas artesanais de Au situadas no município de Cachoeira do Piriá (Pará), onde os mineradores adotam métodos variados para explorar o Au, a partir das hipóteses de que a mineração artesanal de Au aumentou as concentrações de ETRs na superfície do solo e criou um cenário de riscos para o ecossistema e para a saúde humana.

Os resultados obtidos neste estudo podem ser utilizados para o desenvolvimento de políticas que protejam o ecossistema, tendo em vista que não existem medidas de mitigação da contaminação nas áreas de mineração artesanal, onde os resíduos estão depositados aleatoriamente e podem ser transportados para áreas distantes dos locais de exploração, contribuindo com maiores danos ambientais. Novos estudos são sugeridos nas áreas estudadas, incluindo a definição de valores orientadores e testes envolvendo plantas fitorremediadoras e materiais orgânicos produzidos na própria região, visando mitigar os impactos dos ETRs.

2 CONCENTRAÇÕES E RISCOS AMBIENTAIS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁREAS DE MINERAÇÃO DE OURO NO SUDESTE DA AMAZÔNIA

Resumo

A mineração artesanal de ouro (Au) pode ter aumentado as concentrações de elementos terras raras (ETRs) na camada superficial dos solos da área de influência da mina de Serra Pelada, localizada no sudeste da Amazônia, o que nunca foi avaliado. Os objetivos deste estudo foram determinar as concentrações de cério (Ce), lantânio (La), escândio (Sc) e ítrio (Y) na área de influência da mina de Serra Pelada, bem como os riscos ambientais associados a esses elementos. Para tanto, 27 amostras foram coletadas em áreas agrícolas, florestais, de mineração e urbanas, e submetidas à caracterização química e granulométrica. As concentrações de ETRs foram extraídas por digestão ácida, quantificadas por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), e usadas para estimar os índices de poluição e de riscos ambientais dos elementos estudados. Todos os ETRs apresentaram maiores concentrações nas áreas antropizadas quando comparadas às áreas de floresta, exceto Sc nas áreas de mineração e urbanas. Os índices de carga poluente revelaram que todas as áreas estão poluídas (>1) pelo efeito combinado dos ETRs, especialmente as áreas agrícolas (índice de 2,3). O elemento de maior enriquecimento nas áreas estudadas foi o Y, com fatores de enriquecimento de 18,2, 39,0 e 44,4 nas áreas urbanas, agrícolas e de mineração, respectivamente. No entanto, os índices de risco ecológico potencial foram baixos (<150) em todas as áreas, indicando que os riscos ambientais são baixos pelos ETRs estudados.

Palavras-chave: Poluentes emergentes; poluição ambiental; mina artesanal; Província Mineral de Carajás; Amazônia oriental.

Abstract

Artisanal gold (Au) mining may have increased the concentrations of rare earth elements (REEs) in the surface layer of soils in the area of influence of the Serra Pelada mine, located in the southeastern Amazon, which has never been evaluated. The objectives of this study were to determine the concentrations of cerium (Ce), lanthanum (La), scandium (Sc), and yttrium (Y) in the area of influence of the Serra Pelada mine, as well as the environmental risks associated with these elements. For this purpose, 27 samples were collected in agricultural, forest, mining, and urban areas, and submitted to chemical and granulometric characterization. The concentrations of REEs were extracted by acid digestion, quantified by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and used to estimate the pollution indices and environmental risks of the studied elements. All REEs showed higher concentrations in anthropized areas when compared to forest areas, except for Sc in mining and urban areas. Pollution load indices revealed that all areas are polluted (>1) by the combined effect of REEs, especially agricultural areas (index of 2.3). The element with the highest enrichment in the studied areas was Y, with enrichment factors of 18.2, 39.0, and 44.4 in urban, agricultural, and mining areas, respectively. However, the potential ecological risk indices were low (<150) in all areas, indicating that environmental risks are low for the studied REEs.

Keywords: Emerging pollutants; environmental pollution; artisanal mine; Carajás Mineral Province; Eastern Amazon.

2.1 Introdução

Elementos terras raras (ETRs) são representados por lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), que compõem os lantanídeos, além de escândio (Sc) e ítrio (Y), que têm propriedades químicas e físicas semelhantes (Gwenzi et al., 2018; Mihajlovic e Rinklebe, 2018; Turra, 2018). Apesar da nomenclatura, os ETRs não são considerados raros na natureza (Jiang et al., 2017; Ramos et al., 2016b; Turra, 2018). Durante muitos anos, a ideia equivocada de que os ETRs são raros promoveu a negligência de programas de monitoramento ambiental e de saúde humana quanto a esses elementos, que atualmente são considerados poluentes emergentes e vêm sendo cada vez mais estudados devido aos seus riscos ao ambiente e à saúde pública (Gwenzi et al., 2018).

Até o final do século XX, os ETRs não eram considerados essenciais para a biota, nem considerados tóxicos para o ambiente (Li et al., 2018; Tyler, 2004; Wen et al., 2006). Assim, esses elementos não foram regulamentados em termos de qualidade ambiental e saúde humana (Gwenzi et al., 2018) e receberam pouca atenção quanto aos seus possíveis efeitos tóxicos (Li et al., 2018). Atualmente, ainda não existem funções biológicas essenciais relacionadas aos ETRs e, no Brasil, as diretrizes estabelecidas para solos e água pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009) não contemplam os ETRs, que permanecem sem regulamentação pelos órgãos públicos do país, mesmo com os riscos comprovados das altas concentrações desses elementos no ambiente (Akiwumi e D'Angelo, 2018; Gwenzi et al., 2018; Tyler, 2004). Danos associados aos ETRs incluem a redução da germinação de sementes e da absorção de nutrientes pelas plantas, bem como danos para a microbiota do solo (de Oliveira et al., 2015; Luo et al., 2022; Oral et al., 2019; Thomas et al., 2014).

As principais fontes antropogênicas de ETRs no ambiente incluem atividades de mineração, descarga de efluentes e a aplicação excessiva de fertilizantes fosfatados (Atibu et al., 2018; He et al., 2010; Pang et al., 2002; Silva et al., 2019). O acúmulo de ETRs no solo favorece a absorção pelas plantas e a entrada no corpo humano via ingestão de solo, plantas e animais (Galhardi et al., 2020; Yuan et al., 2018), principalmente em casos de consumo frequente, que favorecem o processo de biomagnificação na cadeia alimentar (Egler et al., 2022). A acumulação de ETRs no corpo humano pode causar problemas para a saúde, como efeitos neurotóxicos e danos aos pulmões e ao fígado (Höllriegl et al., 2010; Rim et al., 2013; Wei et al., 2013; Yuan et al., 2018). Assim, é essencial estabelecer os níveis de contaminação e riscos de ETRs para proteger o ecossistema e a saúde humana em ambientes alterados pelas atividades antrópicas, especialmente em áreas afetadas pela mineração. Nessas áreas, a intensa

perturbação do solo e o descarte inadequado de resíduos aumentam significativamente os níveis de elementos tóxicos no ambiente (Pereira et al., 2020; Souza Neto et al., 2020; Teixeira et al., 2021). Mesmo em locais distantes das zonas de exploração, a mineração pode causar danos em virtude do alto potencial de dispersão dos resíduos pela água e pelo vento (Pereira et al., 2020; Puga et al., 2016; Quinton e Catt, 2007).

Vários estudos têm sido realizados para entender a dinâmica de elementos potencialmente tóxicos (como arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio e chumbo) em solos amazônicos, especialmente em áreas alteradas pela mineração (Araújo et al., 2021; Covre et al., 2022; Lima et al., 2022; Pereira et al., 2020; Souza Neto et al., 2020; Teixeira et al., 2021). Por outro lado, estudos sobre ETRs em áreas de mineração são escassos nessa região. É possível que as atividades antrópicas tenham aumentado as concentrações de ETRs nos solos do entorno da mina artesanal de ouro (Au) de Serra Pelada, sudeste da Amazônia, principalmente em virtude da deposição e dispersão de resíduos de mineração. Nesse sentido, os objetivos desse estudo foram: i) determinar as concentrações de Ce, La, Sc e Y em solos sob influência da mina de Serra Pelada, ii) compreender como diferentes formas de uso da terra afetaram as concentrações desses elementos nos solos, e iii) avaliar os riscos ambientais desses ETRs nas áreas estudadas.

2.2 Material e métodos

2.2.1 Área de estudo

A mina de Serra Pelada está localizada no município de Curionópolis (5° 56' 50,543" S e 49° 38' 44,795" W), no estado do Pará, norte do Brasil. Segundo a classificação de Köppen, o clima predominante na região é do tipo tropical de monção (Am), com precipitação anual de 2.000 mm e temperatura média anual de 26 °C (Pereira et al., 2020; Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019). Serra Pelada está inserida na Província Mineral de Carajás, que possui relevantes reservas minerais (Souza et al., 2017; Torresi et al., 2012) e contém formações de ferro (Fe) e rochas sedimentares clásticas, piroclásticas, vulcânicas básicas e félsicas metamórficas (Cabral et al., 2002b, 2002a; Moroni et al., 2001; Souza et al., 2017; Tallarico et al., 2000).

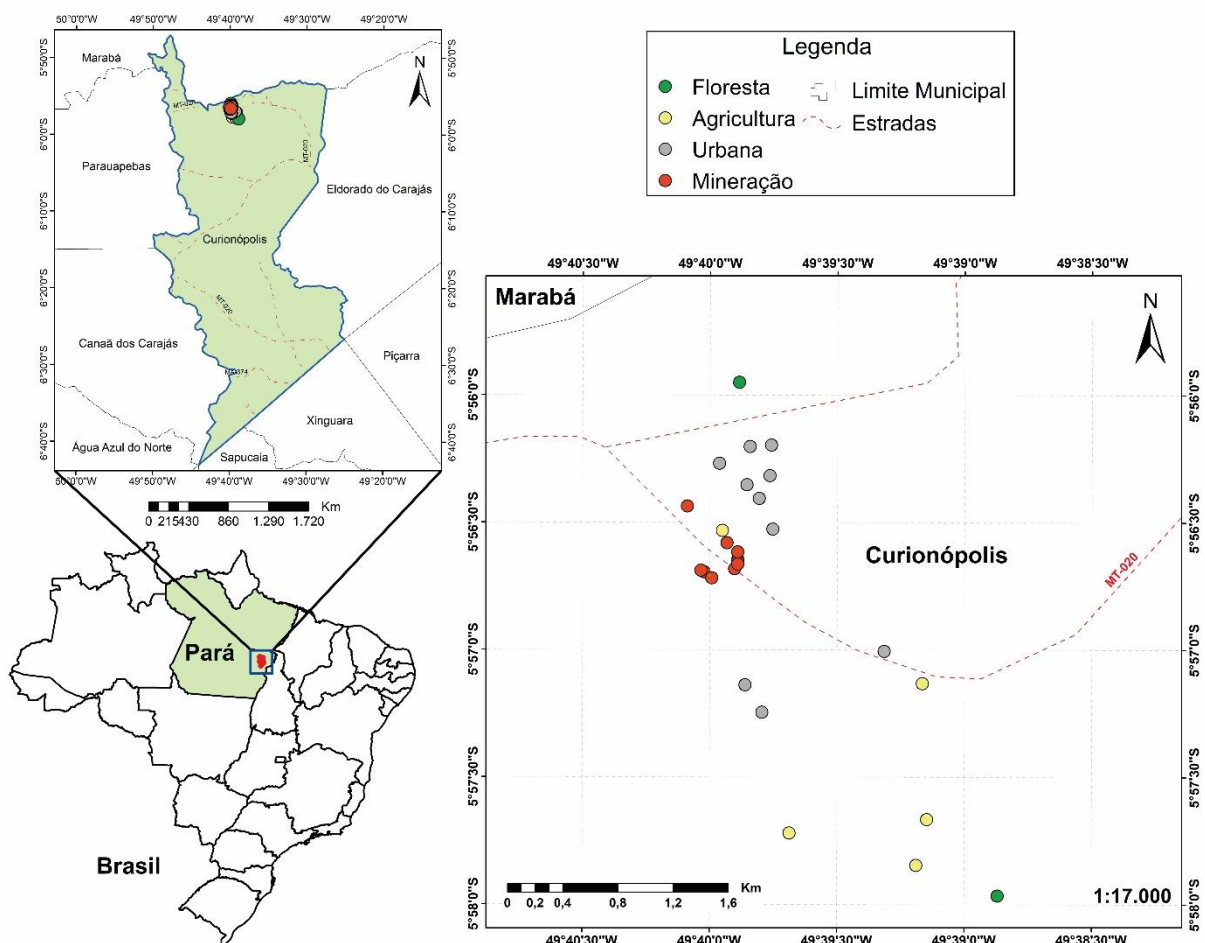
As atividades de mineração na área tiveram início nos anos 1980, quando milhares de garimpeiros foram atraídos de todo o mundo para explorar o Au (Veiga e Hinton, 2002), sobretudo na cava principal, que tinha 300 m por 400 m de largura e 130 m de profundidade, a qual foi inundada em 1989 pelo governo brasileiro (Berni et al., 2014). Atualmente, existe um povoado com aproximadamente 6.000 moradores no local, em uma área de 21 ha, onde a exploração mineral ainda ocorre por meio do reprocessamento de resíduos de mineração e com

a escavação de novas áreas (Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019). Na área de influência da antiga mina, milhões de toneladas de resíduos de mineração estão depositados e desprotegidos na superfície do solo, com potencial para causar problemas ambientais e de saúde pública (Teixeira et al., 2018).

2.2.2 Coleta e caracterização das amostras

Foram coletadas 27 amostras compostas (formadas por três subamostras) na camada superficial (0-0,2 m), usando um trado holandês de aço inoxidável. Quatro áreas distintas foram amostradas da seguinte forma: i) áreas agrícolas (5 amostras), onde é comum o cultivo de milho e hortaliças, ii) áreas de floresta (2 amostras) (referência do ambiente natural), iii) áreas de mineração (10 amostras) (amostragem de resíduos), e iv) áreas urbanas (10 amostras) (Figura 1). O material coletado foi seco, peneirado (2 mm), homogêneo e armazenado para caracterização química e granulométrica (Teixeira et al., 2017).

Figura 1 – Localização dos pontos de coleta de solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.



Fonte: O autor (2023).

A caracterização química das amostras foi realizada em triplicata e conforme metodologia proposta por Teixeira et al. (2017). O potencial hidrogeniônico (pH) foi quantificado com auxílio de potenciômetro, em uma suspensão na relação solo-água de 1:2,5. As concentrações disponíveis de potássio (K^+) foram extraídas com solução de Mehlich-1 e quantificadas por fotometria de chama. As concentrações trocáveis de cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}) e alumínio (Al^{3+}) foram extraídas com solução de cloreto de potássio 1 M e medidas por titulação. A acidez potencial (H+Al) foi extraída com acetato de cálcio (pH 7) e quantificada por titulação com solução de hidróxido de sódio (NaOH), na presença de fenolftaleína como indicador. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi obtida a partir da soma das concentrações de cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Al^{3+}), que representam os íons catiônicos ligados ao complexo de troca nas condições da área de estudo. O carbono orgânico total (COT) foi determinado pela oxidação com dicromato de potássio e titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal. A matéria orgânica (MO) foi estimada a partir da multiplicação dos teores de COT por 1,72.

A granulometria foi determinada pelo método da pipeta, com pré-tratamento das amostras usando peróxido de hidrogênio e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, visando a oxidação da MO e óxidos e hidróxidos de Fe e Al, respectivamente, seguido de dispersão química com solução de NaOH 1 M e dispersão física por 16 h em agitador horizontal (120 rpm). A fração argila foi separada por sedimentação, a fração areia por peneiramento e a fração silte foi calculada a partir da diferença entre as outras frações (Gee e Bauder, 1986).

2.2.3 Quantificação das concentrações de ETRs

As concentrações de ETRs foram extraídas por digestão ácida em forno de micro-ondas, seguindo os procedimentos de McGrath e Cunliffe (1985). As amostras foram peneiradas (100 mesh) e 0,5 g foram pesados e colocados em tubos de Teflon, em triplicata, seguido da adição de uma mistura de ácidos concentrados (ácido clorídrico:ácido nítrico, na proporção 3:1). Os extratos foram diluídos com água ultrapura (Milli-Q) até um volume de 50 mL e filtrados (PTFE 0,45 μm). As concentrações de La, Ce, Sc e Y foram quantificadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Perkin Elmer). As concentrações de Fe nos extratos também foram medidas por ICP-MS para cálculo de índices de poluição. Para controle da qualidade analítica, amostras em branco e de material de referência certificado (OREAS 905 – minério de óxido de cobre e estéril intemperizado de riodacito) foram incluídas em cada lote analítico. As taxas de recuperação variaram entre 99,6 e 109,8% (Anexo 1).

2.2.4 Avaliação da poluição

Vários índices foram calculados para avaliar a poluição nas áreas estudadas. Nesses cálculos, as áreas de floresta foram utilizadas como referência (sem efeito antrópico significativo). O fator de contaminação (FC) é um índice desenvolvido por Hakanson (1980), amplamente utilizado para determinar o grau de contaminação por elementos tóxicos (Ahamad et al., 2020; Duodu et al., 2016; Prabakaran et al., 2019), encontrado usando a equação 1:

$$FC = \frac{C_{ETR}}{B_{ETR}} \quad (1)$$

Onde C_{ETR} é a concentração do ETR na amostra e B_{ETR} é a concentração média do ETR nas áreas de referência. Os valores de FC foram classificados de acordo com Hakanson (1980): $FC \leq 1$ indica contaminação baixa, FC entre 1 e 3 indica contaminação moderada, FC entre 3 e 6 indica contaminação considerável, e $FC > 6$ indica contaminação muito alta.

O índice de carga poluente (ICP) foi calculado de acordo com Tomlinson et al. (1980), para avaliar quantitativamente o grau de poluição associado ao conjunto de ETRs (Wu et al., 2019), de acordo com a equação 2:

$$ICP = (FC_1 \times FC_2 \times FC_3 \times \dots \times FC_n)^{1/n} \quad (2)$$

Onde n é o número de ETRs em estudo e FC é o fator de contaminação. Os valores de ICP são avaliados em dois níveis: ICP variando de 0 a 1 indica poluição ausente e $ICP > 1$ indica material poluído (Tomlinson et al., 1980).

O índice de geoacumulação (Igeo) foi desenvolvido por Müller (1969) para avaliar a contaminação causada por um determinado elemento com base no ambiente natural (Zhao et al., 2019), calculado de acordo com a equação 3:

$$Igeo = \text{Log}_2\left(\frac{C_{ETR}}{1,5B_{ETR}}\right) \quad (3)$$

Onde C_{ETR} é a concentração do ETR na amostra, B_{ETR} é a concentração média do ETR nas áreas de referência e 1,5 é uma constante. Os valores de Igeo foram classificados de acordo com Müller (1969): $Igeo \leq 0$ indica contaminação ausente, Igeo entre 0 e 1 indica contaminação baixa, Igeo entre 1 e 2 indica contaminação moderada, Igeo entre 2 e 3 indica contaminação moderada a forte, Igeo entre 3 e 4 indica contaminação forte, Igeo entre 4 e 5 indica contaminação forte a extrema, e $Igeo > 5$ indica contaminação extrema.

O fator de enriquecimento (FE) é um índice que pode ser usado para quantificar o nível de enriquecimento associado aos ETRs (Tripathee et al., 2016; Wu et al., 2019). Nesse estudo, o FE foi calculado de acordo com Looi et al. (2019), seguindo a equação 4:

$$FE = \left(\frac{C_{ETR}}{C_{Fe}}\right) / \left(\frac{B_{ETR}}{B_{Fe}}\right) \quad (4)$$

Onde C_{ETR} é a concentração do ETR na amostra, C_{Fe} é a concentração de Fe na mesma amostra, B_{ETR} é a concentração do ETR nas áreas de referência, e B_{Fe} é a concentração de Fe nas áreas de referência. O elemento utilizado para a normalização geoquímica foi o Fe devido ao seu comportamento geoquímico conservador (Bhuiyan et al., 2010). Os valores de FE foram classificados de acordo com Looi et al. (2019): $FE < 2$ indica enriquecimento ausente ou mínimo, FE entre 2 e 5 indica enriquecimento moderado, FE entre 5 e 20 indica enriquecimento significativo, FE entre 20 e 40 indica enriquecimento muito alto, e $FE > 40$ indica enriquecimento extremo.

2.2.5 Avaliação do risco ambiental

Os riscos dos ETRs para o ambiente foram estudados a partir do fator de risco ecológico potencial (FR) e do índice de risco ecológico potencial (IR), inicialmente propostos por Hakanson (1980). Esses índices consideram o impacto potencial de contaminantes nos ecossistemas (Zhang et al., 2018) e têm sido amplamente utilizados para estimar os riscos associados a elementos tóxicos em solos, sedimentos e resíduos de mineração (Kowalska et al., 2018; Lin et al., 2019; Pereira et al., 2020; Salomão et al., 2019). O FR representa o risco individual de cada ETR, obtido conforme a equação 5:

$$FR = T \times \frac{C_{ETR}}{B_{ETR}} \quad (5)$$

Onde T representa o fator de resposta à toxidez de cada ETR (La, Ce e Sc = 1; Y = 2) (Chen et al., 2020; Wu et al., 2019), C_{ETR} é a concentração do ETR na amostra, e B_{ETR} é a concentração média do ETR nas áreas de referência. Os valores de FR foram interpretados de acordo com Hakanson (1980), da seguinte forma: $FR \leq 40$ indica risco baixo, FR entre 40 e 80 indica risco moderado, FR entre 80 e 160 indica risco considerável, FR entre 160 e 320 indica risco alto, e $FR > 320$ indica risco muito alto.

O IR, por sua vez, indica os riscos ecológicos decorrentes da exposição aos vários ETRs estudados (Chen et al., 2020; Wang et al., 2021; Wu et al., 2019). Nesse estudo, os valores de IR foram encontrados de acordo com a equação 6:

$$IR = FR_1 + FR_2 + FR_3 + \dots + FR_n \quad (6)$$

Onde FR é o fator de risco ecológico potencial e n é o número de ETRs estudados. Os valores de IR foram classificados de acordo com Hakanson (1980): $IR \leq 150$ indica risco baixo, IR entre 150 e 300 indica risco moderado, IR entre 300 e 600 indica risco alto, e $IR > 600$ indica risco muito alto.

2.2.6 Análises estatísticas

Os resultados foram submetidos à análise estatística descritiva e ao teste de normalidade de Shapiro-Wilk ($p < 0,05$). Os dados que não apresentavam distribuição normal foram transformados usando log10. Após a obtenção da distribuição normal dos dados, uma análise de componentes principais (ACP) foi realizada entre as concentrações de ETRs e as propriedades dos materiais estudados. Tanto a análise estatística descritiva quanto a ACP foram realizadas usando o *software* Statistica, versão 10 (StatSoft Inc., 2011).

2.3 Resultados e discussão

2.3.1 Caracterização das amostras

Os valores de pH variaram de 6,0 a 6,6 (Tabela 1) e indicaram baixa acidez em todas as áreas estudadas (Venegas et al., 1999). Esses valores estão acima da faixa de pH (3,7 – 5,0) comumente observada em solos de áreas preservadas do estado do Pará (Souza et al., 2018). A acidez pouco maior nas áreas de floresta provavelmente está relacionada com a decomposição da MO do solo (Teixeira et al., 2019), o que também foi observado em áreas de mineração de Au no nordeste da Amazônia (Souza Neto et al., 2020) e em áreas de mineração de Cu no sudeste do estado do Pará (Covre et al., 2022).

Tabela 1 – Propriedades químicas e granulometria de solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.

Propriedades	Áreas			
	Agricultura	Floresta	Mineração	Urbana
pH (em H ₂ O)	6,3 ± 0,4	6,0 ± 0,4	6,6 ± 0,5	6,3 ± 0,5
Alumínio trocável (mmol _c dm ⁻³)	8,0 ± 4,1	10,3 ± 7,3	7,6 ± 5,9	7,9 ± 5,1
Cálcio trocável (mmol _c dm ⁻³)	45,1 ± 19,7	23,8 ± 4,3	14,2 ± 10,5	29,3 ± 19,4
Magnésio trocável (mmol _c dm ⁻³)	19,5 ± 13,8	10,3 ± 2,3	9,7 ± 7,0	15,9 ± 13,1
Potássio trocável (mmol _c dm ⁻³)	4,0 ± 4,1	2,1 ± 1,1	0,88 ± 0,7	3,26 ± 2,8
Capacidade de troca catiônica (mmol _c dm ⁻³)	76,6 ± 31,6	46,5 ± 0,3	32,4 ± 21,8	56,2 ± 28,3
H+Al (mmol _c dm ⁻³)	51,0 ± 26,6	55,3 ± 33,0	8,9 ± 7,3	31,4 ± 13,9
Matéria orgânica (g dm ⁻³)	41,5 ± 28,5	32,2 ± 31,0	21,6 ± 17,4	30,9 ± 16,1
Argila (g dm ⁻³)	314 ± 158	329 ± 71	218 ± 91	314 ± 120
Areia (g dm ⁻³)	543 ± 184	493 ± 81	578 ± 118	514 ± 126
Silte (g dm ⁻³)	143 ± 37	178 ± 10	204 ± 161	172 ± 68

Fonte: O autor (2023).

Maiores concentrações trocáveis de cátions básicos (Ca²⁺, K⁺ e Mg²⁺) foram observadas nas áreas agrícolas (Tabela 1), o que está diretamente relacionado aos maiores teores de MO e, consequentemente, maior CTC nessa forma de uso do solo. O maior teor de MO encontrado no

solo agrícola pode ser explicado pelo uso constante de esterco bovino e outros resíduos orgânicos na produção agrícola (Pereira et al., 2020). Por outro lado, os menores índices de fertilidade nas áreas de mineração podem ser explicados pelas perdas por erosão e lixiviação, intensificadas pela falta de cobertura vegetal.

Segundo a classificação proposta por Venegas et al. (1999), a CTC foi baixa nas áreas de mineração e média nas áreas de floresta, urbanas e agrícolas (Tabela 1). A menor CTC nas áreas de mineração pode ser explicada pelos menores teores de argila e, principalmente, de MO do solo, a qual contribui substancialmente com a CTC dos solos tropicais (Ramos et al., 2018).

Todas as áreas apresentaram solos franco-arenosos de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos et al., 2018). Maiores teores de areia nas áreas de mineração estão relacionados à exploração mineral que gera partículas de tamanho mais grosseiro (Pereira et al., 2020; Souza Neto et al., 2020), enquanto a predominância de areia em outras áreas pode ser explicada pelo quartzo no material de origem (Pereira et al., 2020; Souza et al., 2018). Tais resultados estão de acordo com a granulometria geralmente encontrada nos solos da Amazônia oriental (Fernandes et al., 2018).

2.3.2 Concentrações de ETRs

Todos os ETRs estudados tiveram maiores concentrações nas áreas antropizadas em comparação com as áreas de referência (solos de floresta), exceto Sc nas áreas de mineração e urbanas (Tabela 2). As áreas de agricultura apresentaram as maiores concentrações de todos os ETRs estudados, exceto Ce, que foi encontrado em maior concentração nas áreas de mineração. Esses resultados indicam que as áreas sob influência da mineração artesanal de Au podem ter sido afetadas pela exploração mineral, principalmente com a dispersão de resíduos pela ação da água e do vento, sobretudo nas áreas agrícolas.

Tabela 2 – Concentrações de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.

Elementos	Áreas			
	Agricultura	Floresta	Mineração	Urbana
Cério (mg kg ⁻¹)	37,9 ± 12,2	9,6 ± 4,0	38,6 ± 16,2	33,9 ± 26,4
Lantânio (mg kg ⁻¹)	16,6 ± 10,5	2,7 ± 0,3	7,4 ± 4,6	11,0 ± 13,1
Escândio (mg kg ⁻¹)	15,7 ± 5,6	11,9 ± 9,7	7,6 ± 4,0	8,9 ± 3,4
Ítrio (mg kg ⁻¹)	23,0 ± 30,8	1,1 ± 0,4	11,4 ± 6,8	7,6 ± 5,2

Fonte: O autor (2023).

O elemento com maior concentração em todas as áreas foi o Ce, exceto nas áreas de floresta (Tabela 2). Normalmente, o Ce é o ETR encontrado em maiores concentrações em solos em todo o mundo (Jiménez-Reyes et al., 2021; Su et al., 2021), em uma ampla faixa de concentração (13-273 mg kg⁻¹) (Ramos et al., 2016a). Os resultados obtidos neste estudo sugerem que as atividades antrópicas aumentaram as concentrações de Ce na camada superficial do solo. Ainda assim, tais resultados são mais baixos do que os observados em áreas de mineração da Polônia (55,7 mg kg⁻¹) (Karczewska et al., 2019) e em uma importante reserva de urânio no Brasil (48,4 mg kg⁻¹) (Cunha et al., 2018).

A concentração de La foi aproximadamente seis vezes maior nas áreas agrícolas em relação às áreas de referência (Tabela 2). Nas áreas urbanas e de mineração, as concentrações de La foram aproximadamente quatro e três vezes maiores que a concentração do elemento nas áreas de referência, respectivamente. Apesar das diferenças causadas pelas atividades antrópicas, as concentrações encontradas nessas áreas estão dentro da faixa (6,6 – 50 mg kg⁻¹) normalmente observada para a maioria dos solos (Ramos et al., 2016a), e estão abaixo dos níveis observados em locais próximos a áreas de mineração na China (entre 40,2 e 6.905 mg kg⁻¹) (Li et al., 2010).

As concentrações de Sc nas áreas de mineração e urbanas foram menores do que nas áreas de referência (Tabela 2). Por outro lado, a concentração de Sc foi ligeiramente maior nas áreas agrícolas do que nos solos de referência. É possível que os maiores teores de MO nas áreas agrícolas tenham preservado maiores concentrações de Sc no solo, reduzindo a lixiviação do elemento (Cánovas et al., 2018). Dentre as áreas estudadas, apenas as áreas agrícolas apresentaram concentração média de Sc acima da faixa normalmente encontrada em solos (2-12 mg kg⁻¹) (Jeske e Gworek, 2013; Kabata-Pendias, 2010).

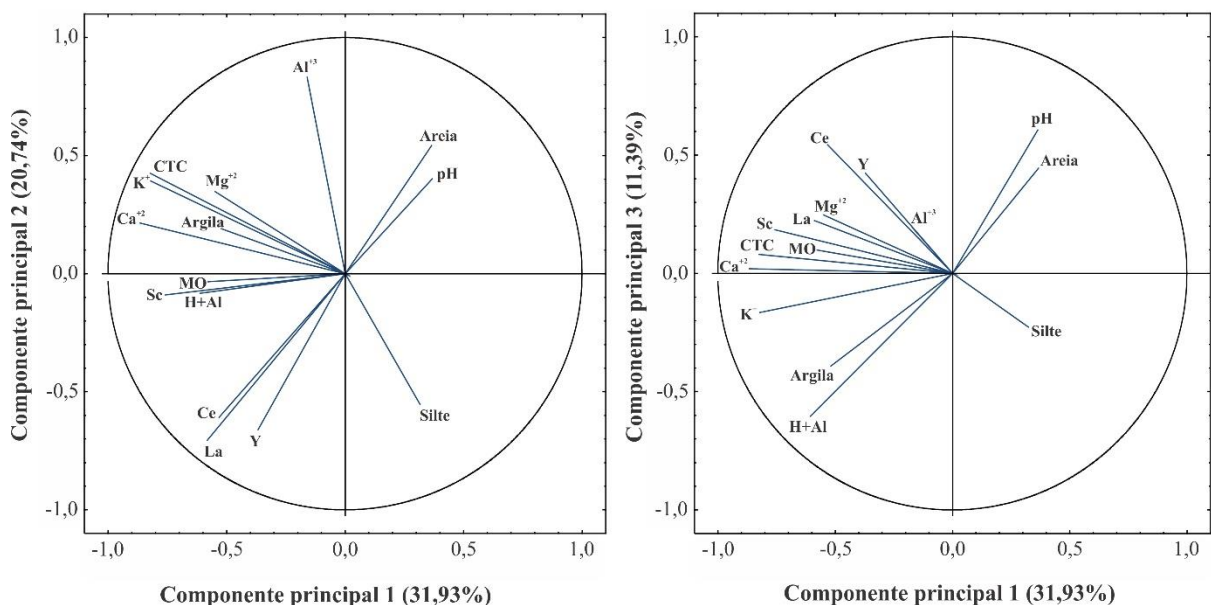
Os níveis de Y nas áreas de agricultura, mineração e urbanas foram de 23,0, 11,4 e 7,6 mg kg⁻¹, respectivamente (Tabela 2), consideravelmente maiores do que nas áreas de referência (1,1 mg kg⁻¹). Esses resultados sugerem que o Y apresentou a maior variação com as atividades antrópicas nas áreas de influência da mina de Serra Pelada. Além disso, o acúmulo de Y pode ter sido favorecido pelo maior pH encontrado nas áreas antropizadas (Jeske e Gworek, 2013). Nas áreas agrícolas, a concentração de Y foi ligeiramente superior que os valores comumente observados em solos (4,9-22 mg kg⁻¹) (Vukojević et al., 2019). Portanto, o Y deve ser monitorado nas áreas agrícolas, devido ao seu potencial de liberação em condições ácidas, que pode prejudicar o crescimento das plantas (Gong et al., 2019) e potencializar a entrada no elemento na cadeia alimentar (Egler et al., 2022).

Os ETRs ocorrem naturalmente em profundidade na mina de Serra Pelada (Cabral et al., 2002b). Assim, as atividades de escavação e mineração na cava principal podem ter potencializado o acúmulo desses elementos na superfície do solo, principalmente devido à deposição desprotegida de resíduos (Souza et al., 2017). O reprocessamento de resíduos de mineração é muito comum nas áreas residenciais e próximo às áreas agrícolas (Pereira et al., 2020), o que também pode estar contribuindo com a mobilização e acúmulo de ETRs nessas áreas. Além disso, é importante mencionar que eventos naturais (chuva e vento) podem contribuir com a dispersão de ETRs nas áreas de influência da mineração, o que já foi evidenciado para diversos outros elementos (Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019).

2.3.3 Análise de componentes principais

As três primeiras componentes principais (CP) responderam pela maior parte da variação dos dados e, portanto, podem ser usadas para entender o comportamento dos elementos estudados (Almeida Júnior et al., 2016; Lima et al., 2022). Nesse estudo, as três primeiras CPs representaram aproximadamente 64,1% da variação total dos dados, com 31,93, 20,74 e 11,39% dos resultados explicados pelas CP1, CP2 e CP3, respectivamente (Figura 2).

Figura 2 – Análise de componentes principais entre propriedades das amostras e concentrações de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.



Fonte: O autor (2023).

A ACP revelou associação entre cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+) e CTC (Figura 2), indicando uma forte contribuição desses íons para a CTC e um comportamento semelhante

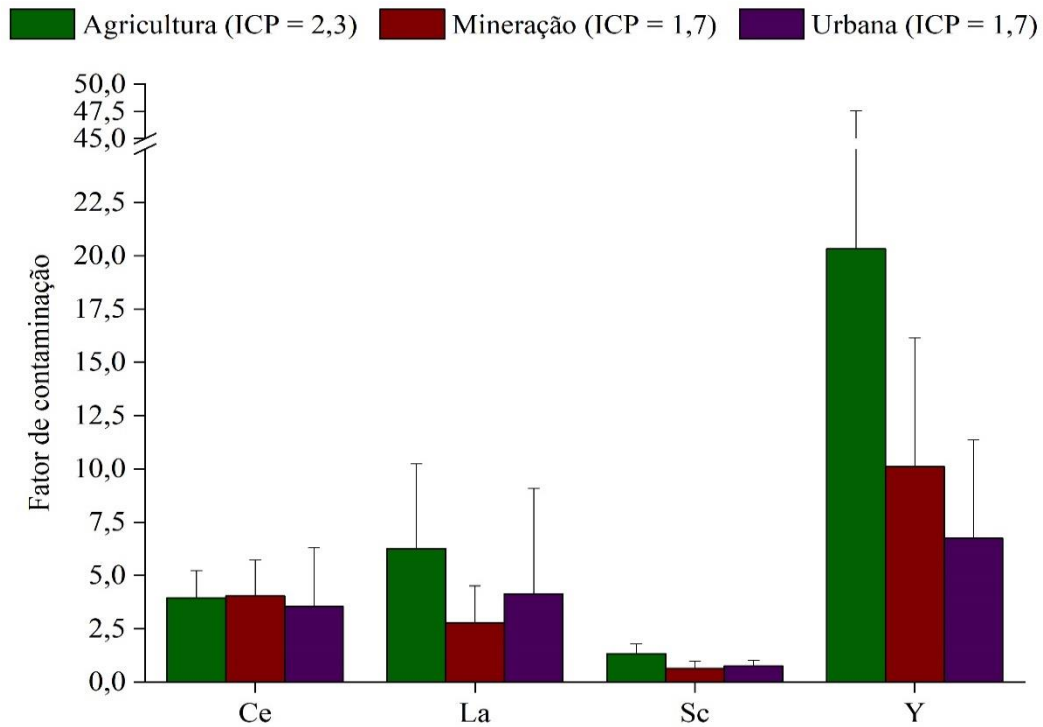
entre essas propriedades. Por outro lado, o Al^{3+} teve relação inversa com os cátions trocáveis e a CTC, demonstrando comportamento oposto. O teor de argila também foi relacionado com os cátions trocáveis e a CTC, possivelmente devido ao papel fundamental do tamanho de partículas na capacidade de retenção de cátions (Sultan e Shazili, 2009).

Os elementos Ce, La e Y foram correlacionados entre si, indicando origem e comportamento semelhantes (Lima et al., 2022), ao contrário do Sc, que não apresentou correlação direta com os demais ETRs, o que provavelmente está relacionado com a menor alteração desse elemento pelas atividades antrópicas em Serra Pelada, evidenciado por sua maior concentração nas áreas de referência. A maior correlação entre Ce e La pode ser explicada pelas semelhanças químicas entre esses elementos (ambos são lantanídeos), o que confere comportamento e características semelhantes (Gwenzi et al., 2018; Mihajlovic e Rinklebe, 2018; Yuan et al., 2018).

2.3.4 Índices de poluição

Com base nos valores de FC, diferentes níveis de contaminação foram observados para os diferentes ETRs (Figura 3). Contaminação considerável foi encontrada para o Ce em todas as áreas antropizadas, com FC variando de 3,5 a 4,0. Para o La, a contaminação foi alta nas áreas agrícolas (6,3), considerável nas áreas urbanas (4,1) e moderada nas áreas de mineração (2,8). A contaminação por Sc foi moderada nas áreas agrícolas (1,3) e baixa nas demais áreas (< 1). Os maiores valores de FC foram observados para o Y, variando de 6,8 (áreas urbanas) a 20,3 (áreas agrícolas), sugerindo alta contaminação em todas as áreas. O ICP variou de 1,7 (áreas de mineração e urbana) a 2,3 (áreas agrícolas), indicando que todos os solos antropizados estão contaminados pela ação conjunta dos ETRs.

Figura 3 – Fatores de contaminação e índices de carga poluente de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.



Fonte: O autor (2023).

O Igeo também indicou diferentes graus de contaminação para Ce, La e Sc, variando de -1,5 a 1,5 (contaminação ausente a moderada) nas áreas estudadas, bem como contaminação moderada a forte por Y, com Igeo na seguinte ordem: áreas urbanas (1,8) < áreas de agricultura (2,3) < áreas de mineração (2,5) (Tabela 3). Os valores de FE revelaram enriquecimento significativo de Ce e La nas áreas agrícolas, urbanas e de mineração, variando de 5,8 a 17,2. Enriquecimento mínimo foi encontrado para o Sc nas áreas de agricultura (1,9) e urbana (1,8), bem como enriquecimento moderado nas áreas de mineração (2,8), enquanto o Y foi associado a enriquecimento significativo nas áreas urbanas (18,2), enriquecimento muito alto nas áreas agrícolas (39,0), e enriquecimento extremamente alto nas áreas de mineração (44,4).

Tabela 3 – Índices de geoacumulação e fatores de enriquecimento de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.

Áreas	Índices	Elementos			
		Cério	Lantânio	Escândio	Ítrio
Agricultura	Igeo	1,3 ± 0,6	1,5 ± 1,4	-0,3 ± 0,6	2,3 ± 2,2
	FE	5,8 ± 2,3	9,3 ± 6,9	1,9 ± 0,6	39,0 ± 61,5
Mineração	Igeo	1,2 ± 0,9	0,6 ± 0,9	-1,5 ± 1,0	2,5 ± 1,0
	FE	17,2 ± 9,9	10,6 ± 3,7	2,8 ± 2,5	44,4 ± 29,7

Urbana	Igeo	$0,9 \pm 0,9$	$0,6 \pm 1,5$	$-1,1 \pm 0,6$	$1,8 \pm 1,1$
	FE	$8,5 \pm 5,1$	$9,5 \pm 9,5$	$1,8 \pm 0,6$	$18,2 \pm 13,2$

Igeo = índice de geoacumulação; FE = fator de enriquecimento.

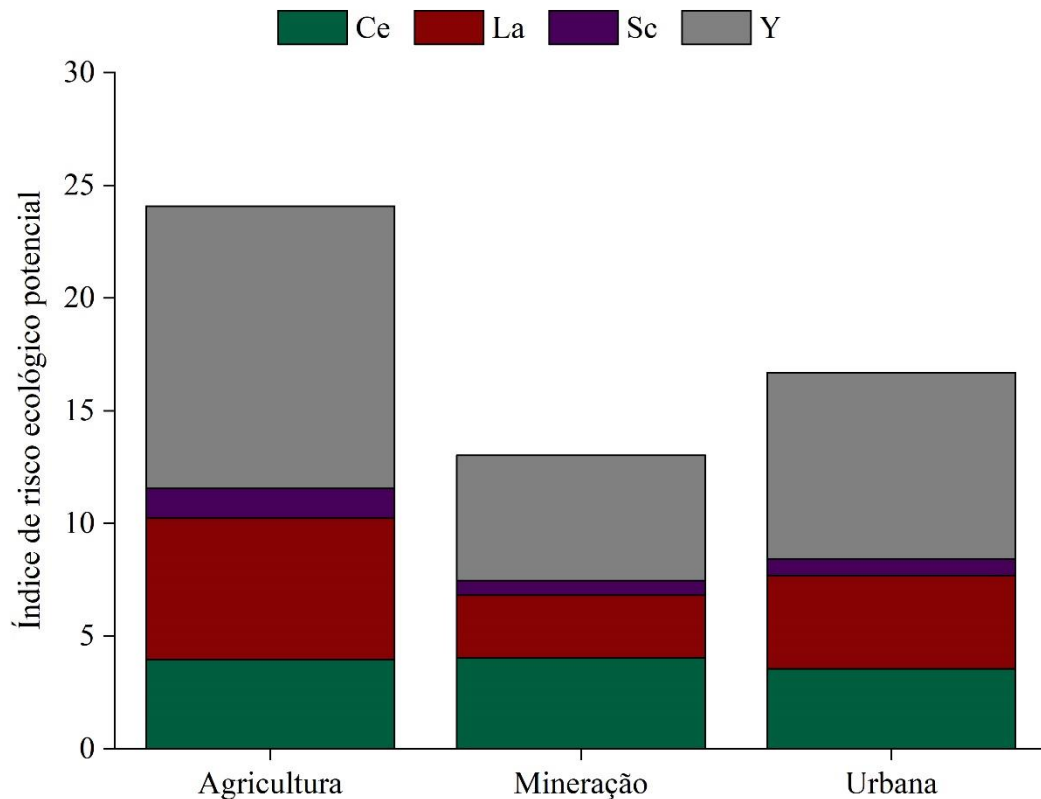
Fonte: O autor (2023).

Valores de FE acima de 1,5 indicam contaminantes de origem antrópica (Covre et al., 2022; Kinimo et al., 2018a), o que sugere que os ETRs apresentam concentrações predominantemente resultantes da ação humana nas áreas estudadas, com graus variados de enriquecimento nas áreas de agricultura e mineração. A contaminação e o enriquecimento de ETRs podem resultar da deposição de resíduos de mineração e da dispersão desses elementos na área de influência da mina (Souza et al., 2017). Enriquecimento significativo (FE de 5 a 20) de Ce e La também foi observado em solos de áreas de mineração na China (Wang e Liang, 2016), diferentemente do Y que teve enriquecimento moderado em áreas agrícolas na Índia (Dantu, 2009; Kumar et al., 2021).

2.3.5 Riscos ambientais

Os maiores valores de FR foram obtidos para o Y, correspondendo a 12,5, 5,6 e 8,3 nas áreas de agricultura, mineração e urbana, respectivamente, enquanto o Sc apresentou os menores resultados, independentemente da área (Figura 4). Os valores de FR do Ce variaram entre 3,5 e 4,0, enquanto o La apresentou FR variando de 2,8 a 6,3. O IR, calculado a partir da soma dos FR de cada elemento, foi de 13,0 nas áreas de mineração, 16,7 nas áreas urbanas e 24,1 nas áreas agrícolas. Tais variações podem estar relacionadas aos diferentes graus de contaminação, bem como aos diferentes fatores de resposta tóxica desses elementos (Chen et al., 2020).

Figura 4 – Índices de risco ecológico potencial de elementos terras raras em solos e resíduos de mineração na área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.



Fonte: O autor (2023).

Os riscos ecológicos dos ETRs incluem redução da absorção de nutrientes, crescimento das raízes, fotossíntese e floração das plantas, alterações no ciclo biogeoquímico e na diversidade da macrofauna, além do potencial radioativo (Akiwumi e D'Angelo, 2018; Gwenzi et al., 2018; Li et al., 2010; Tyler, 2004). No presente estudo, apesar da contaminação e enriquecimento por ETRs, os resultados (FR e IR) indicam que esses elementos estão causando baixo risco à biota a partir de suas concentrações totais (Ngole-Jeme e Fantke, 2017; Pereira et al., 2020). Resultados semelhantes ($IR < 150$) foram observados por Wu et al. (2019), estudando os riscos ambientais de ETRs em áreas alteradas por atividades antrópicas (agricultura, pecuária, industrialização, turismo e construção de estradas) na China.

Na mina artesanal de Serra Pelada, os ETRs podem ser liberados em níveis de risco a longo prazo (Bispo et al., 2021) devido às atividades antrópicas que frequentemente mobilizam e alteram o solo na camada superficial (Souza et al., 2017), bem como pelas fortes chuvas e altas temperaturas da região (Teixeira et al., 2019). As concentrações encontradas nas áreas alteradas indicam que as atividades antrópicas podem causar enriquecimento e contaminação por ETRs, o que torna necessário o monitoramento ambiental e a adoção de mecanismos para

proteger o ecossistema, principalmente a partir do controle da contaminação e da dispersão desses elementos, considerando que os ETRs podem causar problemas como diminuição da germinação de sementes, redução da absorção de nutrientes, menor produção de biomassa e deformações de estruturas celulares em plantas (Carpenter et al., 2015; de Oliveira et al., 2015; Thomas et al., 2014), além de danos para a biota do solo, como menor reprodução de minhocas, aumento da mortalidade de nematoides e redução de comunidades bacterianas e fúngicas (Allison et al., 2015; Luo et al., 2012; Oral et al., 2019).

2.4 Conclusão

As concentrações de ETRs seguem as sequências $Ce > Y > La > Sc$ nas áreas agrícolas, $Sc > Ce > La > Y$ nas áreas de floresta, $Ce > Y > Sc > La$ nas áreas de mineração e $Ce > La > Sc > Y$ nas áreas urbanas. As áreas alteradas pela ação antrópica apresentam níveis de enriquecimento e contaminação por ETRs, especialmente por Y nas áreas agrícolas e de mineração. Todavia, com base nos fatores e índices de risco ecológico, é possível afirmar que os riscos ambientais são baixos pela exposição aos elementos estudados. Na área de estudo, o monitoramento das concentrações de ETRs pode ser essencial para evitar danos ao meio ambiente e à saúde humana, considerando que as fortes condições climáticas e as mudanças causadas por ações antrópicas podem liberar e dispersar maiores concentrações de ETRs a longo prazo. Novas pesquisas são sugeridas na mina de Serra Pelada, incluindo a coleta de um número significativo de amostras para entender a distribuição espacial, não apenas dos ETRs estudados, mas também de outros poluentes emergentes. Além disso, estudos sobre a biodisponibilidade dos ETRs também seriam fundamentais para determinar os riscos reais desses poluentes, considerando que a fração biodisponível representa o dano imediato ao ecossistema e permite evitar superestimativas.

Referências

- Ahamad, M.I., Song, J., Sun, H., Wang, X., Mehmood, M.S., Sajid, M., Su, P., Khan, A.J., 2020. Contamination Level, Ecological Risk, and Source Identification of Heavy Metals in the Hyporheic Zone of the Weihe River, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 1070. <https://doi.org/10.3390/ijerph17031070>
- Akiwumi, F.A., D'Angelo, L., 2018. The Sierra Leone rare earth minerals landscape: An old or new frontier? *Extr. Ind. Soc.* 5, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2017.11.010>
- Allison, J.E., Boutin, C., Carpenter, D., Ellis, D.M., Parsons, J.L., 2015. Cerium chloride heptahydrate (CeCl₃·7H₂O) induces muscle paralysis in the generalist herbivore, *Melanoplus sanguinipes* (Fabricius) (Orthoptera: Acrididae), fed contaminated plant tissues. *Chemosphere* 120, 674–679. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.058>
- Almeida Júnior, A.B. de, Nascimento, C.W.A. do, Biondi, C.M., Souza, A.P. de, Barros, F.M. do R., 2016. Background and Reference Values of Metals in Soils from Paraíba State, Brazil. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 40. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcs20150122>
- Araújo, S.N., Ramos, S.J., Martins, G.C., Teixeira, R.A., Souza, E.S., Sahoo, P.K., Fernandes, A.R., Gastauer, M., Caldeira, C.F., Souza-Filho, P.W.M., Dall'Agnol, R., 2021. Copper mining in the eastern Amazon: an environmental perspective on potentially toxic elements. *Environ. Geochem. Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-01051-5>
- Atibu, E.K., Lacroix, P., Sivalingam, P., Ray, N., Giuliani, G., Mulaji, C.K., Otamonga, J.-P., Mpiana, P.T., Slaveykova, V.I., Poté, J., 2018. High contamination in the areas surrounding abandoned mines and mining activities: An impact assessment of the Dilala, Luilu and Mpingiri Rivers, Democratic Republic of the Congo. *Chemosphere* 191, 1008–1020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.052>
- Berni, G. V., Heinrich, C.A., Lobato, L.M., Wall, V.J., Rosiere, C.A., Freitas, M.A., 2014. The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajás, Brazil: geochemistry, mineralogy, and zoning of hydrothermal alteration. *Econ. Geol.* 109, 1883–1899. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.7.1883>
- Bhuiyan, M.A.H., Parvez, L., Islam, M.A., Dampare, S.B., Suzuki, S., 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *J. Hazard. Mater.* 173, 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.085>
- Bispo, F.H.A., de Menezes, M.D., Fontana, A., Sarkis, J.E. de S., Gonçalves, C.M., de Carvalho, T.S., Curi, N., Guilherme, L.R.G., 2021. Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in Brazilian benchmark soils. *Environ. Pollut.* 289, 117972. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117972>
- Cabral, A.R., Lehmann, B., Kwitko-Ribeiro, R., Costa, C.H.C., 2002a. Palladium and platinum minerals from the Serra Pelada Au-Pd-Pt Deposit, Carajás Mineral Province, Northern Brazil. *Can. Mineral.* 40, 1451–1463.
- Cabral, A.R., Lehmann, B., Kwitko, R., Costa, C.H.C., 2002b. The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajás Mineral Province, Northern Brazil: reconnaissance mineralogy and chemistry of very high grade palladian gold mineralization. *Econ. Geol.* 97, 1127–1138.
- Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez López, R., Nieto, J.M., 2018. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications. *Sci. Total Environ.* 618, 847–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.220>
- Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J.E., Parsons, J.L., Ellis, D.M., 2015. Uptake and Effects of Six Rare Earth Elements (REEs) on Selected Native and Crop Species Growing in Contaminated Soils. *PLoS One* 10, e0129936. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129936>
- Chen, H., Chen, Zhibiao, Chen, Zhiqiang, Ou, X., Chen, J., 2020. Calculation of Toxicity Coefficient of Potential Ecological Risk Assessment of Rare Earth Elements. *Bull.*

- Environ. Contam. Toxicol. 104, 582–587. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02840-x>
- CONAMA, 2009. Resolução Nº 420. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília.
- Covre, W.P., Ramos, S.J., Pereira, W.V. da S., Souza, E.S. de, Martins, G.C., Teixeira, O.M.M., Amarante, C.B. do, Dias, Y.N., Fernandes, A.R., 2022. Impact of copper mining wastes in the Amazon: Properties and risks to environment and human health. *J. Hazard. Mater.* 421, 126688. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126688>
- Cunha, C.S.M., da Silva, Y.J.A.B., Escobar, M.E.O., do Nascimento, C.W.A., 2018. Spatial variability and geochemistry of rare earth elements in soils from the largest uranium–phosphate deposit of Brazil. *Environ. Geochem. Health* 40, 1629–1643. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0077-0>
- Dantu, S., 2009. Heavy metals concentration in soils of southeastern part of Ranga Reddy district, Andhra Pradesh, India. *Environ. Monit. Assess.* 149, 213–222. <https://doi.org/10.1007/s10661-008-0195-8>
- de Oliveira, C., Ramos, S.J., Siqueira, J.O., Faquin, V., de Castro, E.M., Amaral, D.C., Techio, V.H., Coelho, L.C., e Silva, P.H.P., Schnug, E., Guilherme, L.R.G., 2015. Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 122, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.020>
- Duodu, G.O., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A., 2016. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environ. Pollut.* 219, 1077–1091. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.008>
- Egler, S.G., Niemeyer, J.C., Correia, F.V., Saggiaro, E.M., 2022. Effects of rare earth elements (REE) on terrestrial organisms: current status and future directions. *Ecotoxicology*. <https://doi.org/10.1007/s10646-022-02542-6>
- Fernandes, A.R., Souza, E.S. de, de Souza Braz, A.M., Birani, S.M., Alleoni, L.R.F., 2018. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. *J. Geochemical Explor.* 190, 453–463. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>
- Galhardi, J.A., Leles, B.P., de Mello, J.W.V., Wilkinson, K.J., 2020. Bioavailability of trace metals and rare earth elements (REE) from the tropical soils of a coal mining area. *Sci. Total Environ.* 717, 134484. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134484>
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, pp. 383–411.
- Gong, C., Wang, L., Li, X., Wang, H., Jiang, Y., Wang, W., 2019. Responses of seed germination and shoot metabolic profiles of maize (*Zea mays* L.) to Y 2 O 3 nanoparticle stress. *RSC Adv.* 9, 27720–27731. <https://doi.org/10.1039/C9RA04672K>
- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 636, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- He, J., Lü, C.-W., Xue, H.-X., Liang, Y., Bai, S., Sun, Y., Shen, L.-L., Mi, N., Fan, Q.-Y., 2010. Species and distribution of rare earth elements in the Baotou section of the Yellow River in China. *Environ. Geochem. Health* 32, 45–58. <https://doi.org/10.1007/s10653-009-9264-3>
- Höllriegel, V., González-Estecha, M., Trasobares, E.M., Giussani, A., Oeh, U., Herraiz, M.A., Michalke, B., 2010. Measurement of cerium in human breast milk and blood samples. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 24, 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2010.03.001>
- Jeske, A., Gworek, B., 2013. Distribution and mobility of scandium and yttrium in selected types of soils in Poland. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 25, 216–222.

- <https://doi.org/10.3184/095422913X13785465993582>
- Jiang, J., Hu, J., Xie, Z., Cao, Q., Ma, D., Han, Y., Li, Z., 2017. The trivalent cerium-induced cell death and alteration of ion flux in sweetpotato [*Ipomoea batatas* (L.) Lam]. *J. Rare Earths* 35, 1273–1282. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.06.006>
- Jiménez-Reyes, M., Almazán-Sánchez, P.T., Solache-Ríos, M., 2021. Behaviour of cerium(III) in the presence of components of soils and its humate complex. *Environ. Technol.* 42, 4363–4371. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1758219>
- Kabata-Pendias, A., 2010. Trace elements in soils and plants: Fourth edition, *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. <https://doi.org/10.1201/b10158>
- Karczewska, A., Lewińska, K., Siepak, M., Gałka, B., 2019. Lanthanides in Soils of Historical Mining Sites in Poland. *Polish J. Environ. Stud.* 28, 1517–1522. <https://doi.org/10.15244/pjoes/85673>
- Kinimo, K.C., Yao, K.M., Marcotte, S., Kouassi, N.L.B., Trokourey, A., 2018. Distribution trends and ecological risks of arsenic and trace metals in wetland sediments around gold mining activities in central-southern and southeastern Côte d'Ivoire. *J. Geochemical Explor.* <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.013>
- Kowalska, J.B., Mazurek, R., Gasiorek, M., Zaleski, T., 2018. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination - A review. *Environ. Geochem. Health* 40, 2395–2420. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0106-z>
- Kumar, V., Bhatti, S.S., Nagpal, A.K., 2021. Assessment of Metal(loid) Contamination and Genotoxic Potential of Agricultural Soils. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 81, 272–284. <https://doi.org/10.1007/s00244-021-00874-8>
- Li, J., Hong, M., Yin, X., Liu, J., 2010. Effects of the accumulation of the rare earth elements on soil macrofauna community. *J. Rare Earths* 28, 957–964. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60233-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60233-7)
- Li, J., Verweij, R.A., van Gestel, C.A.M., 2018. Lanthanum toxicity to five different species of soil invertebrates in relation to availability in soil. *Chemosphere* 193, 412–420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.040>
- Lima, M.W. de, Pereira, W.V. da S., Souza, E.S. de, Teixeira, R.A., Palheta, D. da C., Faial, K. do C.F., Costa, H.F., Fernandes, A.R., 2022. Bioaccumulation and human health risks of potentially toxic elements in fish species from the southeastern Carajás Mineral Province, Brazil. *Environ. Res.* 204, 112024. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112024>
- Lin, W., Wu, K., Lao, Z., Hu, W., Lin, B., Li, Y., Fan, H., Hu, J., 2019. Assessment of trace metal contamination and ecological risk in the forest ecosystem of dexing mining area in northeast Jiangxi Province, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 167, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.001>
- Looi, L.J., Aris, A.Z., Yusoff, F.M., Isa, N.M., Haris, H., 2019. Application of enrichment factor, geoaccumulation index, and ecological risk index in assessing the elemental pollution status of surface sediments. *Environ. Geochem. Health* 41, 27–42. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0149-1>
- Luo, X.S., Yu, S., Zhu, Y.G., Li, X.D., 2012. Trace metal contamination in urban soils of China. *Sci. Total Environ.* 421–422, 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.020>
- Luo, Y., Zhang, D., Guo, Y., Zhang, S., Chang, L., Qi, Y., Li, X., Liu, J., Guo, W., Zhao, J., Bao, Z., 2022. Comparative insights into influences of co-contamination by rare-earth elements and heavy metals on soil bacterial and fungal communities. *J. Soils Sediments* 22, 2499–2515. <https://doi.org/10.1007/s11368-022-03241-9>
- McGrath, S.P., Cunliffe, C.H., 1985. A simplified method for the extraction of the metals Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb, Cr, Co and Mn from soils and sewage sludges. *J. Sci. Food Agric.* 36, 794–798.
- Mihajlovic, J., Rinklebe, J., 2018. Rare earth elements in German soils - A review.

- Chemosphere 205, 514–523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.059>
- Moroni, M., Girardi, V.A., Ferrario, A., 2001. The Serra Pelada Au-PGE deposit, Serra dos Carajás (Pará State, Brazil): geological and geochemical indications for a composite mineralising process. *Miner. Depos.* 36, 768–785. <https://doi.org/10.1007/s001260100201>
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.*
- Ngole-Jeme, V.M., Fantke, P., 2017. Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil. *PLoS One* 12, e0172517. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172517>
- Oral, R., Pagano, G., Siciliano, A., Toscanesi, M., Gravina, M., Di Nunzio, A., Palumbo, A., Thomas, P.J., Tommasi, F., Burić, P., Lyons, D.M., Guida, M., Trifuoggi, M., 2019. Soil pollution and toxicity in an area affected by emissions from a bauxite processing plant and a power plant in Gardanne (southern France). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 170, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.122>
- Pang, X., Li, D., Peng, A., 2002. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9, 143–148. <https://doi.org/10.1007/BF02987462>
- Pereira, W.V. da S., Teixeira, R.A., Souza, E.S. de, Moraes, A.L.F. de, Campos, W.E.O., Amarante, C.B. do, Martins, G.C., Fernandes, A.R., 2020. Chemical fractionation and bioaccessibility of potentially toxic elements in area of artisanal gold mining in the Amazon. *J. Environ. Manage.* 267, 110644. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110644>
- Prabakaran, K., Nagarajan, R., Eswaramoorthi, S., Anandkumar, A., Franco, F.M., 2019. Environmental significance and geochemical speciation of trace elements in Lower Baram River sediments. *Chemosphere* 219, 933–953. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.158>
- Puga, A.P., Melo, L.C.A., de Abreu, C.A., Coscione, A.R., Paz-Ferreiro, J., 2016. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil Tillage Res.* 164, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.01.008>
- Quinton, J.N., Catt, J.A., 2007. Enrichment of heavy metals in sediment resulting from soil erosion on agricultural fields. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3495–3500. <https://doi.org/10.1021/es062147h>
- Ramos, F.T., Dores, E.F.G. de C., Weber, O.L. dos S., Beber, D.C., Campelo, J.H., Maia, J.C. de S., 2018. Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. *J. Sci. Food Agric.* 98, 3595–3602. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8881>
- Ramos, S.J., Dinali, G.S., de Carvalho, T.S., Chaves, L.C., Siqueira, J.O., Guilherme, L.R.G., 2016a. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases. *J. Geochemical Explor.* 168, 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.06.009>
- Ramos, S.J., Dinali, G.S., Oliveira, C., Martins, G.C., Moreira, C.G., Siqueira, J.O., Guilherme, L.R.G., 2016b. Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Curr. Pollut. Reports* 2, 28–50. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>
- Rim, K.T., Koo, K.H., Park, J.S., 2013. Toxicological Evaluations of Rare Earths and Their Health Impacts to Workers: A Literature Review. *Saf. Health Work* 4, 12–26. <https://doi.org/10.5491/SHAW.2013.4.1.12>
- Salomão, G.N., Dall’Agnol, R., Angélica, R.S., Figueiredo, M.A., Sahoo, P.K., de Medeiros Filho, C.A., da Costa, M.F., 2019. Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province, eastern Amazonian Craton, Brazil. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 19, 431–447. <https://doi.org/10.1144/geochem2018-066>

- Santos, H.G., Jacomine, P.K.T., Anjos, L.H.C., Oliveira, V.A., Lumbrreras, J.F., Coelho, M.R., Almeida, J.A., Araujo-Filho, J.C., Oliveira, J.B., Cunha, T.J.F., 2018. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, 5th ed. Embrapa Solos, Brasília.
- Silva, F.B.V., Nascimento, C.W.A., Alvarez, A.M., Araújo, P.R.M., 2019. Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil correctives. *J. Environ. Manage.* 232, 90–96. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.031>
- Souza, E.S. de, Fernandes, A.R., De Souza Braz, A.M., Oliveira, F.J. de, Alleoni, L.R.F., Campos, M.C.C., 2018. Physical, chemical, and mineralogical attributes of a representative group of soils from the eastern Amazon region in Brazil. *SOIL* 4, 195–212. <https://doi.org/10.5194/soil-4-195-2018>
- Souza, E.S., Texeira, R.A., da Costa, H.S.C., Oliveira, F.J., Melo, L.C.A., do Carmo Freitas Faial, K., Fernandes, A.R., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. *Sci. Total Environ.* 576, 683–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.133>
- Souza Neto, H.F. de, Pereira, W.V. da S., Dias, Y.N., Souza, E.S. de, Teixeira, R.A., Lima, M.W. de, Ramos, S.J., Amarante, C.B. do, Fernandes, A.R., 2020. Environmental and human health risks of arsenic in gold mining areas in the eastern Amazon. *Environ. Pollut.* 265, 114969. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114969>
- STATISTICA (Data Analysis Software System), 2011.
- Su, H., Zhang, D., Antwi, P., Xiao, L., Deng, X., Liu, Z., Long, B., Shi, M., Manefield, M.J., Ngo, H.H., 2021. Exploring potential impact(s) of cerium in mining wastewater on the performance of partial-nitrification process and nitrogen conversion microflora. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 209, 111796. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111796>
- Sultan, K., Shazili, N.A., 2009. Distribution and geochemical baselines of major, minor and trace elements in tropical topsoils of the Terengganu River basin, Malaysia. *J. Geochemical Explor.* 103, 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.07.001>
- Tallarico, F.H.B., Coimbra, C.R., Costa, C.H.C., 2000. The Serra Leste Sediment-Hosted Au-(Pd-Pt) Mineralization, Carajás Province. *Rev. Bras. Geociências* 30, 226–229.
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G. (Eds.), 2017. Manual de métodos de análise de solo, 3rd ed. Embrapa Solos, Brasília.
- Teixeira, R.A., de Souza, E.S., de Lima, M.W., Dias, Y.N., da Silveira Pereira, W.V., Fernandes, A.R., 2019. Index of geoaccumulation and spatial distribution of potentially toxic elements in the Serra Pelada gold mine. *J. Soils Sediments* 19, 2934–2945. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02257-y>
- Teixeira, R.A., Fernandes, A.R., Ferreira, J.R., Vasconcelos, S.S., Braz, A.M. de S., 2018. Contamination and soil biological properties in the Serra Pelada mine - Amazônia, Brazil. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 42, 1–15. <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20160354>
- Teixeira, R.A., Pereira, W.V. da S., Souza, E.S. de, Ramos, S.J., Dias, Y.N., Lima, M.W. de, de Souza Neto, H.F., Oliveira, E.S. de, Fernandes, A.R., 2021. Artisanal gold mining in the eastern Amazon: Environmental and human health risks of mercury from different mining methods. *Chemosphere* 284, 131220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131220>
- Thomas, P.J., Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J.E., 2014. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere* 96, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.020>
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgoländer Meeresuntersuchungen.* <https://doi.org/10.1007/BF02414780>
- Torresi, I., Xavier, R.P., Bortholoto, D.F.A., Monteiro, L.V.S., 2012. Hydrothermal alteration, fluid inclusions and stable isotope systematics of the Alvo 118 iron oxide–copper–gold

- deposit, Carajás Mineral Province (Brazil): Implications for ore genesis. *Miner. Depos.* 47, 299–323. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0373-4>
- Tripathee, L., Kang, S., Rupakheti, D., Zhang, Q., Bajracharya, R.M., Sharma, C.M., Huang, J., Gyawali, A., Paudyal, R., Sillanpää, M., 2016. Spatial distribution, sources and risk assessment of potentially toxic trace elements and rare earth elements in soils of the Langtang Himalaya, Nepal. *Environ. Earth Sci.* 75, 1332. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6140-1>
- Turra, C., 2018. Sustainability of rare earth elements chain: from production to food – a review. *Int. J. Environ. Health Res.* 28, 23–42. <https://doi.org/10.1080/09603123.2017.1415307>
- Tyler, G., 2004. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant Soil* 267, 191–206. <https://doi.org/10.1007/s11104-005-4888-2>
- Veiga, M.M., Hinton, J.J., 2002. Abandoned artisanal gold mines in the Brazilian Amazon: a legacy of mercury pollution. *Nat. Resour. Forum* 26, 15–26.
- Venegas, V.H.A., Novais, R.F., Barros, N.F., Cantarutti, R.B., LOPES, A.S., 1999. Interpretation of soil analysis results, in: Recommendations for the Use of Correctives and Fertilizers in Minas Gerais. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, Viçosa, pp. 25–32.
- Vukojević, V., Đurđić, S., Stefanović, V., Trifković, J., Čakmak, D., Perović, V., Mutić, J., 2019. Scandium, yttrium, and lanthanide contents in soil from Serbia and their accumulation in the mushroom *Macrolepiota procera* (Scop.) Singer. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 5422–5434. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3982-y>
- Wang, L., Liang, T., 2016. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 11330–11338. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6351-8>
- Wang, X.M., Hu, J.Z., Peng, C., Wen, W.J., Ou, H., 2021. Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Four Light Rare Earth Elements in the Anning River Located in Sichuan Province, China. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 849, 012001. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/849/1/012001>
- Wei, B., Li, Y., Li, H., Yu, J., Ye, B., Liang, T., 2013. Rare earth elements in human hair from a mining area of China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 96, 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2013.05.031>
- Wen, B., Liu, Y., Hu, X., Shan, X., 2006. Effect of earthworms (*Eisenia fetida*) on the fractionation and bioavailability of rare earth elements in nine Chinese soils. *Chemosphere* 63, 1179–1186. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.09.002>
- Wu, J., Lu, J., Li, L., Min, X., Zhang, Z., Luo, Y., 2019. Distribution, pollution, and ecological risks of rare earth elements in soil of the northeastern Qinghai–Tibet Plateau. *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 25, 1816–1831. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1475215>
- Yuan, Y., Cave, M., Zhang, C., 2018. Using Local Moran's I to identify contamination hotspots of rare earth elements in urban soils of London. *Appl. Geochemistry* 88, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.011>
- Zhang, P., Qin, C., Hong, X., Kang, G., Qin, M., Yang, D., Pang, B., Li, Y., He, J., Dick, R.P., 2018. Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution from lower reaches of Yellow River irrigation in China. *Sci. Total Environ.* 633, 1136–1147. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.228>
- Zhao, C.-M., Shi, X., Xie, S.-Q., Liu, W.-S., He, E.-K., Tang, Y.-T., Qiu, R.-L., 2019. Ecological Risk Assessment of Neodymium and Yttrium on Rare Earth Element Mine Sites in Ganzhou, China. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 103, 565–570. <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02690-2>

3 EXPOSIÇÃO HUMANA E AMBIENTAL A ELEMENTOS TERRAS RARAS EM ÁREAS DE MINERAÇÃO DE OURO NO NORDESTE DA AMAZÔNIA

Resumo

Métodos rudimentares são usados para explorar o ouro (Au) em várias minas artesanais na Amazônia, produzindo resíduos que podem causar riscos de contaminação por elementos terras raras (ETRs). Os objetivos desse estudo foram quantificar as concentrações de cério (Ce), escândio (Sc), neodímio (Nd), ítrio (Y), lantânio (La), praseodímio (Pr), samário (Sm), gadolínio (Gd), disprósio (Dy), érbio (Er), itérbio (Yb), európio (Eu), hólmio (Ho), térbio (Tb), lutécio (Lu) e túlio (Tm) e avaliar seus riscos ao ambiente e à saúde humana em áreas de mineração artesanal de Au no nordeste da Amazônia. Para isso, 25 amostras de solos e resíduos de mineração foram coletadas em áreas de exploração subterrânea, coluvião e de cianetação, bem como em uma floresta natural considerada como referência. As concentrações de ETRs foram extraídas por fusão alcalina e quantificadas por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado. Os resultados foram usados para estimar índices de poluição e de riscos ecológicos e à saúde humana pela exposição aos elementos. Todos os ETRs apresentaram maiores concentrações nas áreas de deposição de resíduos do que nas áreas de referência, especialmente os ETRs leves. Os níveis de contaminação e enriquecimento foram maiores nas áreas de mineração subterrânea e de cianetação, com fatores de contaminação muito altos (6,2 – 27) para Ce, Eu, La, Nd, Pr, Sm e Sc, e fatores de enriquecimento significativos a muito altos (5,5 – 20) para Ce, La, Nd, Pr e Sc. Os índices de risco ecológico variaram de moderado (167,3) a alto (365,7) nas áreas mais contaminadas, enquanto os riscos à saúde humana pela ingestão de ETRs foram baixos em todas as áreas estudadas. Os resultados desse estudo indicam que a mineração artesanal de Au tem o potencial de causar contaminação, enriquecimento e riscos ecológicos por ETRs no nordeste da Amazônia. Medidas mitigadoras devem ser implementadas para proteger o ambiente dos impactos negativos desses poluentes.

Palavras-chave: Poluentes emergentes; contaminação ambiental; índices de poluição; riscos ecológicos; lantanídeos.

Abstract

Rudimentary methods are used to exploit gold (Au) in several artisanal mines in the Amazon, producing residues that can pose risks of contamination by rare earth elements (REEs). The objectives of this study were to quantify the concentrations of cerium (Ce), scandium (Sc), neodymium (Nd), yttrium (Y), lanthanum (La), praseodymium (Pr), samarium (Sm), gadolinium (Gd), dysprosium (Dy), erbium (Er), ytterbium (Yb), europium (Eu), holmium (Ho), terbium (Tb), lutetium (Lu), and thulium (Tm), and assess their risks to the environment and human health in areas of artisanal Au mining in the northeastern Amazon. Thus, 25 samples of soils and mining residues were collected in areas of underground, colluvial, and cyanidation exploration, as well as in a natural forest considered as a reference. The concentrations of REEs were extracted by alkaline fusion and quantified by inductively coupled plasma mass spectrometry. The results were used to estimate pollution indices and ecological and human health risks from exposure to the elements. All REEs showed higher concentrations in the waste disposal areas than in the reference areas, especially the light REEs. Contamination and enrichment levels were higher in the underground and cyanidation mining areas, with very high contamination factors (6.2 – 27) for Ce, Eu, La, Nd, Pr, Sm, and Sc, and significant to very high (5.5 – 20) enrichment factors for Ce, La, Nd, Pr and Sc. Ecological risk indices ranged from moderate (167.3) to high (365.7) in the most contaminated areas, while risks to human health from ingestion of REEs were low in all studied areas. The results of this study indicate that artisanal Au mining has the potential to cause contamination, enrichment, and ecological risks by REEs in the northeastern Amazon. Mitigating measures must be implemented to protect the environment from the negative impacts of these pollutants.

Keywords: Emerging pollutants; environmental contamination; pollution indices; ecological risks; lanthanides.

3.1 Introdução

Elementos terras raras (ETRs) representam poluentes emergentes compostos por cério (Ce), escândio (Sc), neodímio (Nd), ítrio (Y), lantânio (La), praseodímio (Pr), samário (Sm), gadolínio (Gd), disprósio (Dy), érbio (Er), itérbio (Yb), európio (Eu), hólmio (Ho), térbio (Tb), lutécio (Lu), túlio (Tm) e promécio (Pm) (Brewer et al., 2022; Lima e Ottosen, 2021; Wang et al., 2022), dos quais apenas o Pm não ocorre em condições naturais, devido à ausência de isótopos estáveis e à curta meia-vida no ambiente (Ferreira et al., 2021a; Golroudbary et al., 2022). Esses elementos são geralmente agrupados em elementos terras raras leves (ETRLs), que têm menor massa atômica e compreendem Ce, Nd, La, Pr, Sm e Eu, e elementos terras raras pesados (ETRPs), que apresentam maior massa atômica e correspondem a Y, Gd, Dy, Er, Yb, Ho, Tb, Lu e Tm (Galhardi et al., 2020; Li et al., 2020; Ramos et al., 2016b; Wu et al., 2019).

Embora não existam funções biológicas essenciais relacionadas aos ETRs, baixas concentrações desses elementos podem ter efeitos estimulantes em organismos vivos, o que tem promovido a aplicação de ETRs na agricultura, pecuária e pesca (Braz et al., 2022; Chen et al., 2020; Piarulli et al., 2021; Ramos et al., 2016a; Tommasi et al., 2021). Por outro lado, altas concentrações podem causar efeitos inibitórios e riscos ecológicos, como redução da ciclagem biogeoquímica e da diversidade da macrofauna (Gwenzi et al., 2018; Pereira et al., 2022). Além disso, os ETRs podem ser altamente tóxicos para humanos em concentrações elevadas, causando perda de memória (Zhuang et al., 2017), pneumoconiose e fibrose dos pulmões (Pagano et al., 2019) e problemas cardíacos, renais, hepáticos e hematológicos (Zielińska-Dawidziak et al., 2022). Esses impactos negativos indicam que os ETRs precisam de monitoramento adequado, principalmente em áreas de mineração, que estão entre as principais fontes desses elementos no ambiente (Atibu et al., 2018; Galhardi et al., 2020; Pereira et al., 2022).

As minas artesanais representam 65% da área total minerada na Amazônia brasileira e correspondem a aproximadamente 721 km² (Covre et al., 2022; Souza-Filho et al., 2021). Essa atividade tem causado severos impactos ambientais, principalmente as minas artesanais de ouro (Au), onde práticas como descarte inadequado de resíduos, reprocessamento de resíduos com cianeto e amalgamação com mercúrio (Hg) são comuns (Marshall et al., 2020). Vários estudos avaliaram a contaminação por elementos potencialmente tóxicos em minas artesanais de Au na Amazônia brasileira (Pereira et al., 2020; Souza et al., 2017; Souza Neto et al., 2020; Teixeira et al., 2021, 2019), mas estudos sobre ETRs são escassos. Uma pesquisa recente realizada na Amazônia oriental revelou que essa forma de mineração causou altos níveis de contaminação e enriquecimento por ETRs na superfície do solo (Pereira et al., 2022), o que indica que o

monitoramento dessas áreas é essencial para evitar danos ao ecossistema e à saúde humana pela exposição a esses elementos (Akiwumi e D'Angelo, 2018; Gwenzi et al., 2018).

No nordeste da Amazônia brasileira, a mineração artesanal de Au é realizada por métodos rudimentares que incluem exploração subterrânea, reaproveitamento por cianetação e exploração superficial de colúvio, normalmente sem controle dos impactos ambientais, sobretudo pela deposição desordenada dos resíduos no ecossistema. Nessas áreas de mineração, a deposição de diferentes resíduos pode ter aumentado as concentrações de ETRs na superfície do solo e criado um cenário de riscos para a biota e os habitantes da região, o que nunca foi avaliado. Estudos dessa natureza são fundamentais para proteger o ambiente e a saúde pública dos impactos negativos dos ETRs. Portanto, os objetivos desse estudo foram determinar as concentrações de Ce, Sc, Nd, Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Yb, Eu, Ho, Tb, Lu e Tm em áreas de deposição de resíduos oriundos de diferentes formas de mineração artesanal de Au, e calcular os riscos ao ambiente e à saúde humana decorrentes da exposição a esses poluentes emergentes.

3.2 Material e métodos

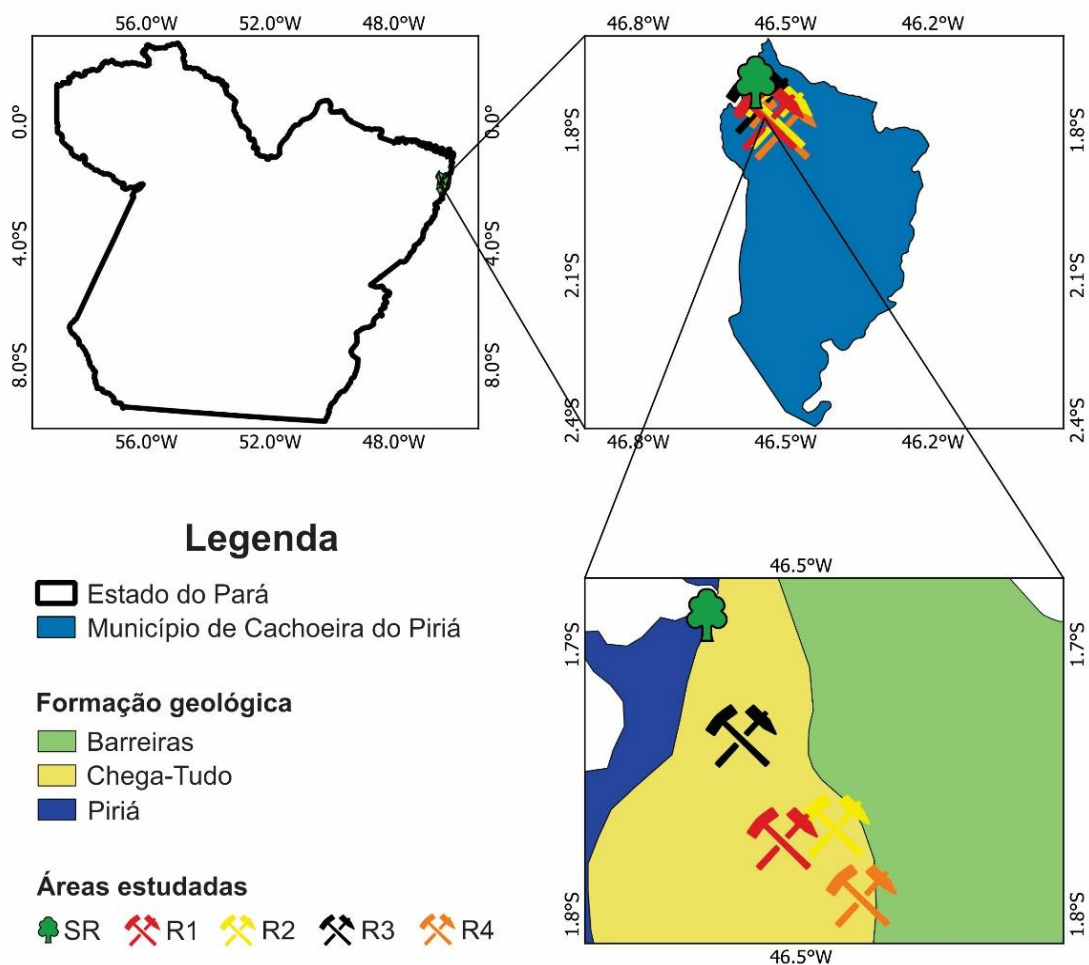
3.2.1 Área de estudo e amostragem

O município de Cachoeira do Piriá está situado na microrregião do Guamá, no estado do Pará, Amazônia brasileira, com 2.419 km² de extensão territorial e cerca de 35.000 habitantes (IBGE, 2021). O clima predominante é o tropical de monção (tipo Am, classificação de Köppen) (Alvares et al., 2013), com temperatura média anual de 26,2 °C, variando de 25,1 °C em novembro a 27,9 °C em março, e precipitação total anual de 1985 mm, variando de 31 mm em outubro a 380 mm em março. A vegetação predominante é a floresta latifoliada equatorial, subtipo floresta de várzea (Cordeiro et al., 2017).

O município faz parte do cinturão do Gurupi, que representa uma das mais antigas províncias produtoras de Au do Brasil e consiste em um cinturão móvel que teve origem no período Neoproterozoico-Cambriano, desenvolvido na borda sul-sudeste do Fragmento Cratônico São Luís (Klein, 2017). As áreas de mineração artesanal selecionadas para o estudo estão localizadas na Formação Chega-Tudo, que representa uma sequência metavulcanossedimentar de composição litológica variada, com ocorrência de rochas metavulcânicas, metavulcanoclásticas e metassedimentares, cujos minerais predominantes incluem metariolito, metadacito, metandesito, metabasalto, clorita xisto, talco xisto, tremolita xisto, tufos ácidos, quartzo-moscovita (ou sericita) xisto, xisto carbonoso/grafitoso, filito e silexito (Klein, 2017).

Os principais métodos de extração de Au na região incluem a exploração subterrânea (150 m de profundidade), usando amalgamação em placa de cobre (Cu) com Hg; exploração de coluvião, na qual bombas hidráulicas são adotadas para extrair materiais ricos em Au; e exploração de cianetação, na qual o Au é extraído dos resíduos de mineração subterrânea com uma solução de cianeto. Assim, as áreas estudadas foram identificadas como: R1 – áreas com resíduos de mineração subterrânea depositados há 13 anos; R2 – áreas com resíduos de mineração subterrânea depositados há 7 anos; R3 – áreas com deposição de resíduos de mineração de coluvião; e R4 – áreas com deposição de resíduos de mineração de cianetação. Adicionalmente, amostras de solo foram coletadas em áreas de floresta nativa, consideradas como referência e identificadas como SR (Figura 5).

Figura 5 – Localização dos pontos de coleta de solos e resíduos de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.



SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de coluvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação.

Fonte: O autor (2023).

Cinco amostras compostas (2,5 kg) de solos e resíduos de mineração foram coletadas na camada superficial (0,0 a 0,2 m) em todas as áreas estudadas, e cada amostra composta foi formada por cinco subamostras (0,5 kg). Todas as amostras foram coletadas usando trado holandês de aço inoxidável, secas ao ar, peneiradas (2 mm) e armazenadas para caracterização química e granulométrica.

3.2.2 Caracterização das amostras

As amostras de solos e resíduos de mineração foram analisadas em duplicata, conforme proposto por Teixeira et al. (2017). Em síntese, o pH foi medido em uma suspensão solo-água (relação 1:2,5) usando um potenciômetro. As concentrações disponíveis de fósforo (P) e potássio (K^+) foram extraídas com solução de Mehlich-1, composta por ácido clorídrico (HCl) 0,05 M e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,0125 M, e determinadas por espectrofotometria (P) e fotometria de chama (K^+). As concentrações trocáveis de alumínio (Al^{3+}), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) foram obtidas usando solução de cloreto de potássio (KCl) 1 M e titulação com hidróxido de sódio (NaOH) 0,025 M para Al^{3+} e EDTA 0,0125 M para Mg^{2+} e Ca^{2+} . A capacidade de troca catiônica (CTC) foi estimada a partir dos resultados do complexo de troca ($Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Al^{3+}$). Os teores de carbono orgânico (CO) foram obtidos usando dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) e titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) 0,102 M, e os teores de matéria orgânica (MO) foram estimados multiplicando o CO por 1,724. A granulometria dos materiais estudados foi determinada pelo método da pipeta (Gee e Bauder, 1986).

3.2.3 Quantificação e assinaturas geoquímicas dos ETRs

As concentrações de ETRs foram extraídas em duplicata e usando o método de fusão alcalina. Para isso, 1,4 g de tetrametaborato de lítio (64,67% $LiBO_2$, 34,83% $Li_2B_4O_7$, 0,5% LiBr) foi aplicado a 0,1 g de solo ou resíduo de mineração (100 mesh) em uma máquina de fusão (Fluxer BIS, Claisse), à temperatura de 1000 °C. A mistura resultante foi então dissolvida em béqueres com 50 mL de uma solução composta de ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) (2,5% v/v) e ácido nítrico (HNO_3) (10% v/v). Os béqueres foram então colocados em uma placa aquecedora na temperatura de 120 ± 20 °C, sob agitação até total solubilização. As amostras foram colocadas em frascos de 100 mL e o volume foi completado com a mesma solução ácida utilizada anteriormente (Dinali et al., 2019). As concentrações de ETRs foram quantificadas usando espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, Perkin Elmer). Além disso, as concentrações de Al foram determinadas usando água régia (HCl +

HNO₃, na proporção 3:1) e ICP-MS. Para garantir a qualidade analítica, padrões internos (índio e rênio), materiais de referência (GRE-3 – carbonatito e OREAS 905 – minério de óxido de cobre e estéril intemperizado de riodacito) e amostras em branco foram incluídos. As taxas de recuperação variaram de 97 a 103% (Anexo 2).

As assinaturas geoquímicas dos ETRs foram obtidas a partir de normalização utilizando os valores da crosta continental sugeridos por Rudnick e Fountain (1995), considerando que esse conjunto de dados é mais adequado para as características geológicas do cráton amazônico (Ferreira et al., 2021a). Além disso, as razões La/Yb, La/Lu, Sm/Yb e ETRL/ETRP foram calculadas usando as concentrações normalizadas para entender o processo de fracionamento de ETRs nas áreas estudadas (Fernández-Caliani e Grantcharova, 2021; Medas et al., 2013).

3.2.4 Avaliação da poluição

O fator de contaminação (FC) e o fator de enriquecimento (FE) foram calculados para avaliar a contaminação nas áreas de mineração. Nesses cálculos, as áreas de floresta natural foram consideradas como referência devido à ausência de impactos significativos de atividades humanas. O FC é amplamente adotado para estudar a contaminação associada a elementos tóxicos (Ahamad et al., 2020; Prabakaran et al., 2019), obtido por meio da equação 7:

$$FC = \frac{C_{ETR}}{B_{ETR}} \quad (7)$$

Onde C_{ETR} é a concentração do ETR (mg kg⁻¹) na área alterada e B_{ETR} é a concentração média do ETR (mg kg⁻¹) nas áreas de referência. Os valores de FC foram interpretados de acordo com Hakanson (1980) (Anexo 3).

O FE é amplamente utilizado para determinar o enriquecimento de ETRs em áreas impactadas (Tripathee et al., 2016), encontrado usando a equação 8:

$$FE = \left(\frac{C_{ETR}}{C_{Al}}\right) / \left(\frac{B_{ETR}}{B_{Al}}\right) \quad (8)$$

Onde C_{ETR} é a concentração do ETR (mg kg⁻¹) na amostra, C_{Al} é a concentração de Al (mg kg⁻¹) na mesma amostra, B_{ETR} é a concentração média do ETR (mg kg⁻¹) nas áreas de referência, e B_{Al} é a concentração média de Al (mg kg⁻¹) nas áreas de referência. A normalização geoquímica foi realizada utilizando o Al devido ao comportamento conservador desse metal (Galhardi et al., 2020). Os resultados do FE foram interpretados de acordo com Sutherland (2000) (Anexo 3).

3.2.5 Avaliação dos riscos ao ambiente e à saúde humana

Os riscos ambientais dos ETRs foram estudados a partir do fator de risco ecológico potencial (FREP) e do índice de risco ecológico potencial (IREP) (Hakanson, 1980). Esses índices são geralmente adotados para determinar os riscos relacionados a elementos tóxicos em resíduos de mineração e solos (Kowalska et al., 2018; Lin et al., 2019; Pereira et al., 2020). O FREP retrata o risco de cada ETR, encontrado por meio da equação 9:

$$FREP = T \times \frac{C_{ETR}}{B_{ETR}} \quad (9)$$

Onde T é o fator de resposta à toxidez (Lu = 20; Eu, Ho, Tb e Tm = 10; Dy, Er, Gd, Pr, Sm e Yb = 5; Nd e Y = 2; Ce, La e Sc = 1) (Chen et al., 2020; Wu et al., 2019), C_{ETR} é a concentração do ETR (mg kg^{-1}) na amostra e B_{ETR} é a concentração média do ETR (mg kg^{-1}) nas áreas de referência. Os resultados do FREP foram classificados de acordo com Hakanson (1980) (Anexo 4).

O IREP indica os riscos ecológicos relacionados ao efeito simultâneo dos ETRs (Chen et al., 2020; Wang et al., 2021; Wu et al., 2019), encontrado de acordo com a equação 10:

$$IREP = FREP_1 + FREP_2 + FREP_3 + \dots + FREP_n \quad (10)$$

Onde FREP é o fator de risco ecológico potencial e n representa o número de ETRs em estudo. Os valores do IREP foram classificados de acordo com Hakanson (1980) (Anexo 4).

Os riscos à saúde de adultos e crianças foram baseados na exposição aos ETRs via ingestão (USEPA, 2001). Assim, a dose diária média (DDM) e o quociente de risco (QR) foram calculados usando as equações 11 e 12:

$$DDM = C \times \frac{TI \times FE \times DE}{PC \times TM} \quad (11)$$

$$QR = \frac{DDM}{DR} \quad (12)$$

Onde DDM representa a dose diária média ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$); C representa a concentração do ETR (mg kg^{-1}); TI representa a taxa de ingestão, 100 e 200 mg d^{-1} para adultos e crianças, respectivamente (USEPA, 2001); FE representa a frequência de exposição, 279 d ano^{-1} (USEPA, 2001); DE representa a duração da exposição, 24 e 4 anos para adultos e crianças, respectivamente (USEPA, 2001); PC representa o peso corporal, 70 e 16 kg para adultos e crianças, respectivamente (Moreira et al., 2018); TM representa o tempo médio, sem efeitos carcinogênicos ($DE \times 365 \text{ d}$) e com efeitos carcinogênicos ($70 \text{ anos} \times 365 \text{ d}$); e DR representa a dose de referência, 0,02 $\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$ (Sun et al., 2017).

O QR carcinogênico para adultos e crianças foi obtido usando a equação 13:

$$QR \text{ carcinogênico} = DDM \times FI \quad (13)$$

Onde DDM representa a dose diária média ($\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$); e FI é o fator de inclinação usado para produzir um nível de risco de câncer, $3,2 \times 10^{-12}$ (Sun et al., 2017).

Os efeitos da exposição simultânea aos ETRs na saúde de adultos e crianças foram baseados nos índices de risco (IR), calculados de acordo com as equações 14 e 15:

$$IR \text{ não carcinogênico} = \sum QR \text{ Não carcinogênico} \quad (14)$$

$$IR \text{ carcinogênico} = \sum QR \text{ carcinogênico} \quad (15)$$

Onde $\sum QR$ não carcinogênico representa a soma dos quocientes de risco não carcinogênico obtidos para os ETRs; e $\sum QR$ carcinogênico representa a soma dos quocientes de risco carcinogênico obtidos para os ETRs. Valores de IR não carcinogênico acima de 1 indicam risco para a saúde humana, enquanto valores de IR carcinogênico acima de 10^{-4} sugerem ocorrência de riscos carcinogênicos (Sun et al., 2017; USEPA, 2001).

3.2.6 Análises estatísticas

A análise estatística descritiva e o teste de normalidade de Shapiro-Wilk ($p < 0,05$) foram realizados com os resultados obtidos, e os dados sem distribuição normal foram transformados usando Box-Cox. Após isso, uma análise de componentes principais (ACP) foi realizada incluindo as concentrações de ETRs e as propriedades químicas e granulometria dos solos e resíduos de mineração. Todas as análises foram realizadas usando R (R Core Team, 2021).

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Propriedades dos solos e resíduos de mineração

Os teores de MO foram consideravelmente menores (até 5 vezes) nas áreas alteradas pela mineração (Tabela 4). Esses resultados podem ser explicados pela maior cobertura vegetal nas áreas de referência, que contribui com a incorporação de resíduos orgânicos (principalmente com a queda de galhos e folhas), promove a atividade biológica e protege a superfície do solo contra a ação das fortes chuvas e altas temperaturas características da Amazônia. Além disso, os resíduos de mineração apresentam teores mais baixos de MO em função da predominância de material mineral oriundo de camadas profundas, resultante da mobilização e deposição nas áreas de exploração. Resultados semelhantes foram observados em áreas de mineração de Cu e Au na Província Mineral de Carajás, sudeste da Amazônia (Covre et al., 2022; Pereira et al., 2022).

Tabela 4 – Propriedades químicas e granulometria de solos e resíduos de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.

Propriedades	Áreas				
	SR	R1	R2	R3	R4
Matéria orgânica (g kg ⁻¹)	39,4 ± 10,6	10,3 ± 3,2	13,0 ± 2,8	7,7 ± 1,5	8,6 ± 0,3
pH (em água)	4,9 ± 0,4	7,5 ± 1,0	8,7 ± 0,1	5,1 ± 0,7	8,6 ± 0,1
Fósforo disponível (mg kg ⁻¹)	0,32 ± 0,15	0,77 ± 0,11	2,03 ± 1,25	0,22 ± 0,25	1,92 ± 0,52
Cálcio trocável (cmol _c kg ⁻¹)	1,31 ± 0,77	1,35 ± 0,6	0,77 ± 0,23	0,56 ± 0,46	1,05 ± 0,1
Magnésio trocável (cmol _c kg ⁻¹)	1,49 ± 0,39	1,18 ± 0,27	0,7 ± 0,16	1,65 ± 0,54	0,84 ± 0,15
Potássio trocável (cmol _c kg ⁻¹)	0,14 ± 0,04	< LD	< LD	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,01
Alumínio trocável (cmol _c kg ⁻¹)	1,3 ± 1,13	0,18 ± 0,02	0,14 ± 0,04	1,17 ± 1,47	0,12 ± 0,04
Capacidade de troca catiônica (cmol _c kg ⁻¹)	4,3 ± 0,8	2,7 ± 0,9	1,6 ± 0,4	3,4 ± 1,9	2,0 ± 0,2
Argila (%)	6,8 ± 1,5	4,4 ± 4,3	0,4 ± 0,2	10,5 ± 7,9	1,0 ± 0,3
Areia (%)	63,5 ± 7,5	31,2 ± 6,8	26,8 ± 7,5	65,1 ± 19,5	90,0 ± 0,9
Silte (%)	29,7 ± 7,2	64,4 ± 11,0	72,8 ± 7,4	24,4 ± 11,8	9,1 ± 0,8

SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de colúvio; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação. LD = limite de detecção.

Fonte: O autor (2023).

As áreas de deposição de resíduos apresentaram valores de pH mais elevados do que as áreas de referência, principalmente R1, R2 e R4, que consistem nas áreas de mineração subterrânea e de cianetação (Tabela 4). Nessas áreas, a menor acidez pode estar relacionada com a possível dissolução de minerais carbonáticos, a qual consome íons H⁺ e produz espécies carbonáticas aquosas e cátions divalentes que aumentam o pH do meio (Lindsay et al., 2015). A CTC média também foi maior (até 63%) na áreas de referência quando comparada com as áreas alteradas pela mineração, o que provavelmente está relacionado ao maior teor de MO, que é fundamental para a retenção de cátions em áreas tropicais (Fernandes et al., 2018; Ramos et al., 2018), o que foi evidenciado a partir das maiores concentrações de cátions trocáveis nas áreas de referência.

A granulometria foi siltosa em R1 e R2, franco-arenosa em R3 e SR e arenosa em R4 (Santos et al., 2018). A predominância de partículas mais grossas indica maior suscetibilidade à erosão, o que pode contribuir com o carreamento de resíduos para áreas adjacentes, mesmo em regiões distantes dos locais de exploração, o que é intensificado pela ausência de cobertura vegetal nas áreas de deposição de resíduos. Esses resultados indicam a necessidade de restaurar as áreas impactadas com cobertura vegetal e de aumentar os teores de MO do solo, visando reduzir os impactos ambientais nesses locais alterados.

3.3.2 Concentrações e assinaturas geoquímicas

As concentrações de Ce, La, Nd e Y foram as maiores em todas as áreas estudadas, enquanto Ho, Lu, Tb, Tm e Yb foram encontrados em menores concentrações (Tabela 5). Além disso, todos os elementos apresentaram maiores concentrações em áreas de deposição de resíduos do que na área de referência, principalmente Ce, Dy, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Sc e Tb, que tiveram valores maiores em todas as áreas impactadas pela mineração. Tais resultados refletiram diretamente nas concentrações de ETRs leves e pesados ($\sum\text{ETRL}$ e $\sum\text{ETRP}$), que foram maiores em todas as áreas alteradas, exceto $\sum\text{ETRP}$ em R2.

Tabela 5 – Concentrações de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.

Elementos	Áreas				
	SR	R1	R2	R3	R4
Ce (mg kg ⁻¹)	8,1 ± 3,1	105,0 ± 67,1	42,0 ± 10,6	20,0 ± 4,3	41,5 ± 7,8
Sc (mg kg ⁻¹)	0,6 ± 0,3	16,2 ± 3,7	6,4 ± 0,9	1,5 ± 0,4	10,7 ± 1,0
Nd (mg kg ⁻¹)	3,7 ± 1,5	40,2 ± 19,6	19,6 ± 5,0	8,7 ± 2,0	20,1 ± 4,7
Y (mg kg ⁻¹)	8,6 ± 2,5	18,0 ± 6,6	8,0 ± 1,3	11,2 ± 1,8	11,9 ± 3,0
La (mg kg ⁻¹)	3,4 ± 1,5	38,4 ± 19,4	19,9 ± 5,4	9,0 ± 2,3	19,8 ± 3,7
Pr (mg kg ⁻¹)	0,9 ± 0,4	9,8 ± 4,9	4,9 ± 1,3	2,1 ± 0,5	4,9 ± 0,9
Sm (mg kg ⁻¹)	1,1 ± 0,1	7,6 ± 6,1	3,6 ± 3,2	1,8 ± 0,8	3,9 ± 2,7
Gd (mg kg ⁻¹)	1,4 ± 0,3	5,5 ± 2,2	2,5 ± 0,5	1,9 ± 0,4	3,4 ± 0,7
Dy (mg kg ⁻¹)	1,5 ± 0,4	3,9 ± 1,4	1,8 ± 0,4	2,0 ± 0,3	2,6 ± 0,6
Er (mg kg ⁻¹)	1,0 ± 0,3	1,9 ± 0,7	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,3
Yb (mg kg ⁻¹)	1,4 ± 0,2	1,6 ± 0,6	0,7 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,1 ± 0,3
Eu (mg kg ⁻¹)	0,3 ± 0,1	1,9 ± 0,8	0,9 ± 0,2	0,5 ± 0,1	1,1 ± 0,2
Ho (mg kg ⁻¹)	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1
Tb (mg kg ⁻¹)	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,3	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,0	0,5 ± 0,1
Lu (mg kg ⁻¹)	0,3 ± 0,0	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,1 ± 0,0
Tm (mg kg ⁻¹)	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,0	0,2 ± 0,0
$\sum\text{ETRL}$ (mg kg ⁻¹)	17,4 ± 2,7	203,0 ± 35,1	90,9 ± 14,2	42,1 ± 6,7	91,3 ± 13,9
$\sum\text{ETRP}$ (mg kg ⁻¹)	14,9 ± 2,5	32,7 ± 5,4	14,7 ± 2,4	19,0 ± 3,3	21,5 ± 3,5

SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de coluvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação.

Fonte: O autor (2023).

As maiores concentrações encontradas em áreas alteradas pela mineração podem estar diretamente relacionadas ao processamento de rochas ricas em ETRs e à deposição de resíduos na superfície do solo, visto que não há uso de produtos contendo ETRs na mineração local (Souza Neto et al., 2020; Teixeira et al., 2021). Além disso, os valores mais altos de pH e MO podem estar contribuindo com uma maior adsorção de ETRs nas áreas de mineração

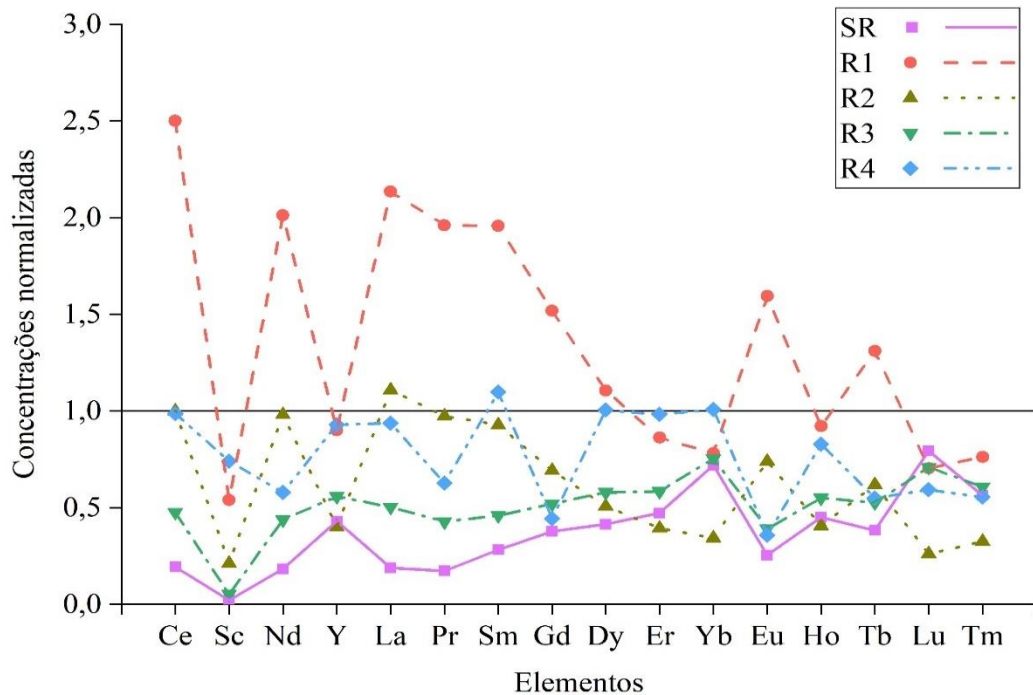
subterrânea e de cianetação (Yuan et al., 2018). Esse comportamento também foi encontrado para ETRs em áreas de mineração artesanal de Au em Serra Pelada, no sudeste da Amazônia (Pereira et al., 2022).

Não existem valores orientadores de qualidade do solo definidos para ETRs pela legislação brasileira (CONAMA, 2009). Nesse sentido, valores de referência de qualidade (VRQ) foram propostos para esses elementos em solos da Amazônia (Ferreira et al., 2021a), e os valores encontrados no presente estudo para vários ETRs estão acima dos VRQs estabelecidos para a região do Rio Negro, na Amazônia ocidental (Ferreira et al., 2021a). Esses resultados indicam que as áreas de deposição de resíduos têm maiores concentrações de ETRs do que os solos naturais em virtude das atividades de mineração, particularmente em áreas de mineração subterrânea e de cianetação.

As concentrações de ETRLs foram mais afetadas pela mineração artesanal do que as concentrações de ETRPs, com concentrações variando de 2 a 12 vezes maiores do que nas áreas de referência (Tabela 5). Esses resultados também indicam que as atividades de mineração subterrânea e de cianetação têm maior potencial de mobilização de ETRLs quando comparada com a mineração de colúvio, possivelmente pela ação de produtos utilizados no processamento primário (Hg) e reprocessamento de resíduos (cianeto). Na área de estudo, os ETRLs podem apresentar maior mobilização em decorrência das suas propriedades químicas, como menor massa atômica e maior raio iônico, que conferem maior mobilidade e solubilidade a esses elementos (Egler et al., 2022; Tian et al., 2018).

As assinaturas geoquímicas dos ETRs revelaram que existem anomalias positivas (> 1) de Ce, Nd, Pr, La, Sm, Gd, Dy, Eu e Tb em R1, Ce e La em R2, e Nd, La e Sm em R4 (Figura 6), com base nos valores da crosta continental (Rudnick e Fountain, 1995). Além disso, as razões La/Yb, La/Lu, Sm/Yb e ETRL/ETRP, calculadas usando concentrações normalizadas, seguiram a ordem $R2 > R1 > R4 > R3 > SR$, com valores acima de 1 para todas as razões calculadas em R1, R2 e R4 (Anexo 5). Esses resultados indicam que as áreas alteradas pela mineração apresentam acúmulo de ETRs, principalmente ETRLs nas áreas de mineração subterrânea e de cianetação. Maior acúmulo de ETRLs também foi encontrado por Galhardi et al. (2020) em solos próximos a áreas de mineração de carvão no Brasil, e por Li et al. (2014) em solos sob influência da mineração de ETRs na província de Fujian, China.

Figura 6 – Assinaturas geoquímicas de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.



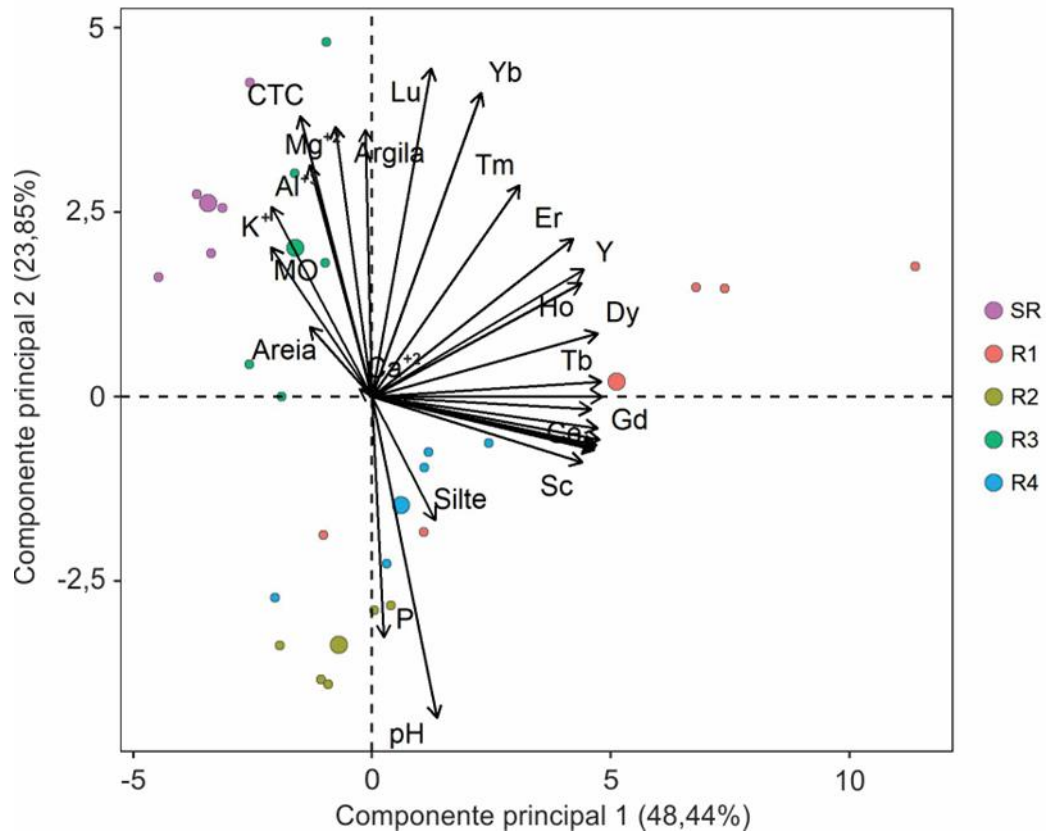
SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de colúvio; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação. Normalização usando os valores da crosta continental propostos por Rudnick e Fountain (1995).

Fonte: O autor (2023).

3.3.3 Análise de componentes principais

As duas primeiras componentes principais (CP) foram responsáveis por mais de 70% da variabilidade dos dados, com 48,44% explicado pela CP1 e 23,85% pela CP2 (Figura 7). Na CP1, a maioria dos ETRs apresentou alta correlação entre si, enquanto Lu, Tm e Yb tiveram correlação mais baixa com os demais elementos. Na CP2, os elementos Lu, Tm e Yb foram altamente correlacionados entre si e com areia e CTC, mas tiveram uma relação oposta com o pH. Em geral, os ETRs foram mais correlacionados com as áreas de mineração subterrânea e de cianetação (R1, R2 e R4).

Figura 7 – Análise de componentes principais entre propriedades das amostras e concentrações de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.



SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de coluvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação.

Fonte: O autor (2023).

A maior relação entre Ce, Sc, Nd, Y, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Er, Eu, Ho e Tb indica que esses elementos têm comportamento semelhante nas áreas estudadas (Lima et al., 2022; Pereira et al., 2022). Por outro lado, a menor relação de Lu, Tm e Yb com os demais ETRs demonstra que esses elementos têm um comportamento diferente, o que foi evidenciado pela menor variação entre as áreas de referência e as áreas impactadas pela mineração (Tabela 5). A relação oposta entre Lu, Tm, Yb e pH está relacionada ao menor acúmulo desses elementos nos resíduos de mineração, que apresentaram menor acidez. ETRPs como Lu, Tm e Yb tendem a apresentar menor reatividade do que ETRLs (de Freitas et al., 2021).

Além disso, os resultados da ACP indicam que os teores de MO e argila contribuem diretamente para a CTC nas áreas SR e R3, respectivamente, influenciando diretamente na retenção de cátions trocáveis no solo (Figura 7). Em regiões tropicais, a MO é essencial para a retenção de cátions devido à predominância de óxidos e argilominerais 1:1 (como a caulinita),

que naturalmente possuem baixa capacidade de retenção de cátions (Fernandes et al., 2018; Souza et al., 2018).

3.3.4 Índices de poluição

R1 foi a área mais contaminada por ETRs, com FC indicando contaminação muito alta (> 6) por Ce, Sc, Nd, La, Pr, Sm e Eu, e contaminação considerável (3 – 6) por Gd e Tb (Tabela 6). R2 e R4 apresentaram contaminação muito alta por Sc e contaminação considerável por Ce, Nd, Pr e Sm, enquanto R3 teve FC indicando contaminação baixa (< 1) por Lu e contaminação moderada (1 – 3) para os demais elementos (Hakanson, 1980). Esses resultados indicam que a mineração subterrânea e o reprocessamento por cianetação têm maior potencial de causar contaminação pela deposição inadequada dos resíduos de exploração.

Tabela 6 – Fatores de contaminação de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.

Elemento	Áreas			
	R1	R2	R3	R4
Ce	12,9 ± 8,3	5,2 ± 1,3	2,5 ± 0,5	5,1 ± 1,0
Sc	27,0 ± 10,2	10,6 ± 5,3	2,6 ± 1,3	17,9 ± 4,4
Nd	10,9 ± 5,3	5,3 ± 1,4	2,4 ± 0,5	5,5 ± 1,3
Y	2,1 ± 0,8	0,9 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,3
La	11,4 ± 5,7	5,9 ± 1,6	2,7 ± 0,7	5,8 ± 1,1
Pr	11,4 ± 5,7	5,7 ± 1,5	2,5 ± 0,6	5,7 ± 1,0
Sm	7,0 ± 3,4	3,3 ± 0,8	1,6 ± 0,4	3,6 ± 0,9
Gd	4,0 ± 1,6	1,8 ± 0,4	1,4 ± 0,3	2,5 ± 0,5
Dy	2,7 ± 1,0	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,8 ± 0,4
Er	1,8 ± 0,7	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,3
Yb	1,1 ± 0,4	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0,8 ± 0,2
Eu	6,2 ± 2,7	2,9 ± 0,7	1,5 ± 0,2	3,6 ± 0,7
Ho	2,0 ± 0,7	0,9 ± 0,2	1,2 ± 0,2	1,4 ± 0,3
Tb	3,4 ± 1,3	1,6 ± 0,3	1,4 ± 0,2	2,2 ± 0,5
Lu	0,9 ± 0,4	0,3 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1
Tm	1,4 ± 0,6	0,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,2

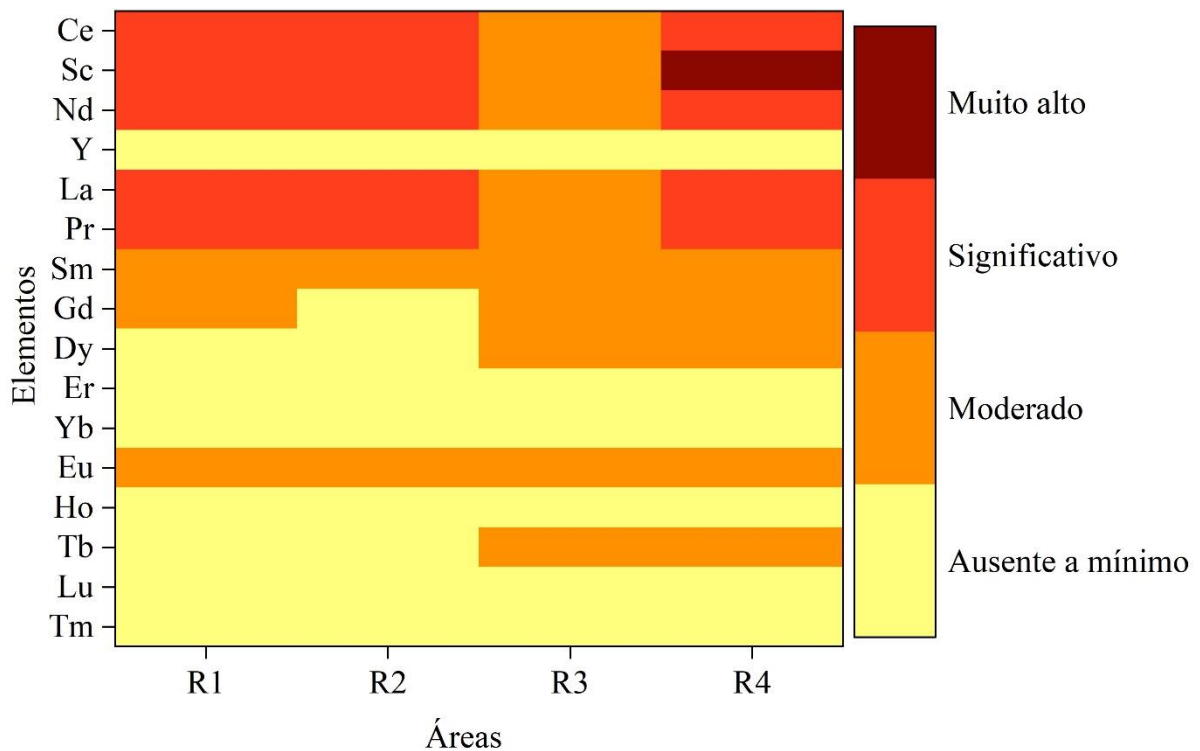
R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de colúvio; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação.

Fonte: O autor (2023).

Os valores de FE indicaram enriquecimento variando de ausente a muito alto para os diferentes ETRs (Figura 8) (Sutherland, 2000). As áreas de mineração subterrânea e de cianetação apresentaram enriquecimento significativo (5 – 20) por Ce, La, Nd, Pr e Sc, com

exceção de Sc em R4, que teve enriquecimento muito alto (> 20). Por outro lado, as áreas de mineração de coluvião tiveram enriquecimento mínimo (< 2) por Y, Eu, Yb, Ho, Lu e Tm, e enriquecimento moderado (2 – 5) por Ce, Sc, Nd, La, Pr, Sm, Gd, Dy, Eu e Tb.

Figura 8 – Fatores de enriquecimento de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.



R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de coluvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação.

Fonte: O autor (2023).

Contribuições antropogênicas significativas são comumente associadas a FE maior que 1,5 (Galhardi et al., 2020; Godwyn-Paulson et al., 2022; Kinimo et al., 2018b). Os valores de FE observados nesse estudo indicam que a mineração é a principal fonte da maioria dos ETRs e está causando enriquecimento por esses elementos na camada superficial do solo. Os maiores níveis de contaminação e enriquecimento nas áreas de mineração subterrânea e de cianetação podem ser explicados pela maior riqueza de ETRs nas rochas que ocorrem em profundidade na área estudada. Essas rochas são escavadas, processadas durante a mineração de Au e depositadas na superfície do solo. Em R3, há um menor enriquecimento de ETRs, o que pode

estar relacionado à mineração de superfície, maior acidez e menor teor de MO encontrados nessa área (Cánovas et al., 2018; Pereira et al., 2022).

3.3.5 Riscos ao ambiente e à saúde humana

Os valores de FREP revelaram que há baixo risco (< 40) pela exposição individual a todos os ETRs nas áreas estudadas (Hakanson, 1980), com exceção de Eu e Pr em R1, que apresentaram risco moderado ($40 - 80$) (Tabela 7). Esses resultados indicam que, nas áreas estudadas, a maioria dos ETRs tem baixo potencial para levar riscos ao ecossistema. Assim como observado em R1, riscos moderados por Eu também foram observados em solos sob influência da mineração e outras atividades antrópicas no nordeste do planalto Qinghai-Tibet, China (Li et al., 2018).

Tabela 7 – Fatores de risco ecológico potencial de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.

Elementos	Áreas			
	R1	R2	R3	R4
Ce	$12,9 \pm 8,3$	$5,2 \pm 1,3$	$2,5 \pm 0,5$	$5,1 \pm 1,0$
Sc	$27,0 \pm 10,2$	$10,6 \pm 5,3$	$2,6 \pm 1,3$	$17,9 \pm 4,4$
Nd	$21,9 \pm 10,6$	$10,7 \pm 2,7$	$4,8 \pm 1,1$	$10,9 \pm 2,5$
Y	$4,2 \pm 1,5$	$1,9 \pm 0,3$	$2,6 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,7$
La	$11,4 \pm 5,7$	$5,9 \pm 1,6$	$2,7 \pm 0,7$	$5,8 \pm 1,1$
Pr	$57,1 \pm 28,5$	$28,4 \pm 7,4$	$12,4 \pm 3,1$	$28,6 \pm 5,2$
Sm	$34,8 \pm 17,0$	$16,5 \pm 3,9$	$8,2 \pm 1,8$	$17,9 \pm 4,4$
Gd	$20,1 \pm 8,1$	$9,2 \pm 1,8$	$6,9 \pm 1,5$	$12,4 \pm 2,7$
Dy	$13,3 \pm 4,8$	$6,1 \pm 1,2$	$7,0 \pm 0,9$	$8,9 \pm 2,1$
Er	$9,1 \pm 3,5$	$4,2 \pm 0,6$	$6,2 \pm 0,6$	$6,1 \pm 1,3$
Yb	$5,4 \pm 2,0$	$2,4 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,9$	$3,9 \pm 1,0$
Eu	$62,5 \pm 27,4$	$29,0 \pm 6,9$	$15,3 \pm 2,5$	$36,4 \pm 7,2$
Ho	$20,5 \pm 7,1$	$9,0 \pm 1,5$	$12,2 \pm 2,2$	$13,9 \pm 3,0$
Tb	$34,3 \pm 13,3$	$16,2 \pm 3,2$	$13,7 \pm 2,0$	$21,7 \pm 5,0$
Lu	$17,7 \pm 7,8$	$6,6 \pm 2,1$	$17,9 \pm 3,0$	$11,1 \pm 2,9$
Tm	$13,6 \pm 6,0$	$5,8 \pm 0,9$	$10,8 \pm 1,3$	$9,8 \pm 2,5$

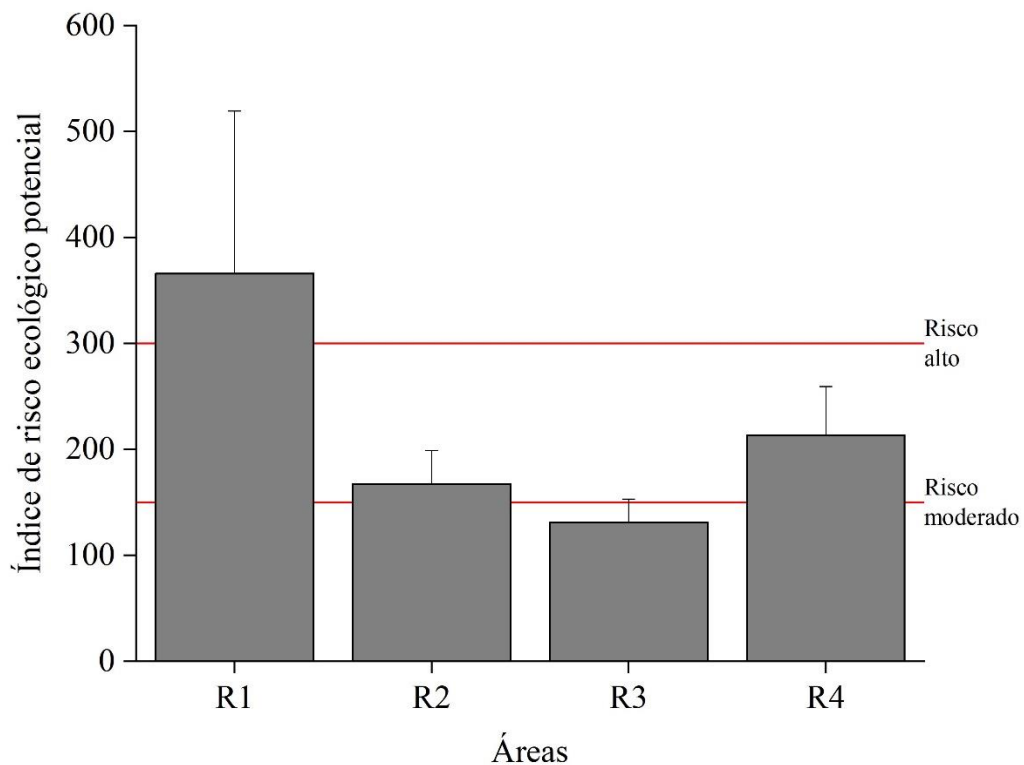
R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de coluvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação.

Fonte: O autor (2023).

Os resultados do IREP foram altos (> 300) em R1, moderados ($150 - 300$) em R2 e R4 e baixos (< 150) em R3 (Figura 9), sugerindo que a exposição simultânea aos ETRs pode afetar negativamente a comunidade biológica. Os maiores riscos ambientais dos ETRs em R1, R2 e

R4 estão diretamente relacionados ao maior nível de contaminação observado nesses locais de mineração, com destaque para Ce, Eu, Gd, La, Nd, Pr, Sm, Sc e Tb. Tais resultados merecem atenção devido à longa meia-vida dos ETRs no solo, que pode favorecer a bioacumulação e a biomagnificação desses elementos na cadeia alimentar e causar efeitos ecotoxicológicos em organismos terrestres (Egler et al., 2022; Yuan et al., 2018).

Figura 9 – Índices de risco ecológico potencial de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.



R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de colúvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação.

Fonte: O autor (2023).

A biodisponibilidade e a toxicidade dos ETRs variam dependendo das características do solo, como CTC, MO, pH, potencial redox e mineralogia, bem como das características dos elementos (Egler et al., 2022; Landim et al., 2022; Mihajlovic et al., 2019). Portanto, mudanças nas propriedades do solo podem contribuir para o aumento da disponibilidade de ETRs nas áreas estudadas. Altas concentrações de ETRs têm sido associadas a diversos danos em plantas, como redução da germinação de sementes (Thomas et al., 2014), absorção de nutrientes (de Oliveira et al., 2015) e produção de biomassa (Carpenter et al., 2015), bem como deformações

nas estruturas celulares (de Oliveira et al., 2015; Kotelnikova et al., 2019). Danos aos organismos do solo também têm sido relatados, incluindo paralisia em apêndices de insetos (Allison et al., 2015), redução da reprodução de minhocas (Li et al., 2018), aumento da mortalidade de nematoides (Oral et al., 2019) e diminuição da diversidade e abundância de comunidades bacterianas e fúngicas (Luo et al., 2022).

Riscos não carcinogênicos para a saúde humana são comumente associados a IR maior que 1 (USEPA, 2001), enquanto riscos carcinogênicos são mais prováveis quando o IR é maior que 10^{-4} (Sun et al., 2017). Nesse estudo, os valores de IR carcinogênicos e não carcinogênicos seguiram a sequência $R1 > R4 > R2 > R3 > SR$ para adultos e crianças, com valores abaixo dos limites de risco em ambos os casos (Tabela 8, Anexos 6 e 7). Valores baixos de IR também foram observados por Ferreira et al. (2021b) em solos da Amazônia Ocidental e por Sun et al. (2017) na cidade industrial de Zhuzhou, China.

Tabela 8 – Índices de risco carcinogênico e não carcinogênico de elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.

Áreas		Risco não carcinogênico		Risco carcinogênico	
		Adultos	Crianças	Adultos	Crianças
SR	Média	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-17}$	$5,2 \times 10^{-16}$
	Desvio padrão	$5,5 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-17}$	$1,6 \times 10^{-16}$
R1	Média	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-1}$	$4,6 \times 10^{-16}$	$4,0 \times 10^{-15}$
	Desvio padrão	$7,1 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-16}$	$2,1 \times 10^{-15}$
R2	Média	$6,1 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-16}$	$1,8 \times 10^{-15}$
	Desvio padrão	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-17}$	$4,1 \times 10^{-16}$
R3	Média	$3,4 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-16}$	$1,0 \times 10^{-15}$
	Desvio padrão	$6,9 \times 10^{-4}$	$6,1 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-17}$	$2,0 \times 10^{-16}$
R4	Média	$7,0 \times 10^{-3}$	$6,1 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-16}$	$2,0 \times 10^{-15}$
	Desvio padrão	$1,0 \times 10^{-3}$	$9,1 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-17}$	$3,0 \times 10^{-16}$

SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de colúvio; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação.

Fonte: O autor (2023).

Os valores de IR indicam que os ETRs têm baixo potencial de causar riscos à saúde humana nas áreas estudadas. No entanto, é importante ressaltar que a frequente deposição de resíduos e o forte intemperismo (característico da região) podem contribuir com a liberação de ETRs dos materiais explorados e favorecer o acúmulo desses poluentes emergentes. Além disso, considerando que a agricultura é outra atividade importante em Cachoeira do Piriá e que os resíduos de mineração têm alto potencial de dispersão no ambiente, os ETRs podem ser

acumulados em solos agrícolas e absorvidos pelas plantas, podendo causar riscos à saúde da população local, mesmo em locais distantes das áreas de exploração (Shi et al., 2022).

Embora os riscos à saúde humana sejam baixos nas áreas estudadas, riscos ecológicos foram evidenciados e a contaminação por ETRs deve ser mitigada. Algumas estratégias têm sido avaliadas para a remediação de áreas contaminadas por elementos potencialmente tóxicos na Amazônia, incluindo o uso de plantas fitorremediadoras, resíduos orgânicos e biocarvão (Covre et al., 2020; Dias et al., 2022, 2019; Silva et al., 2018; Souza et al., 2019), mas o potencial desses mecanismos ainda não foi avaliado em relação aos ETRs. Portanto, novos estudos devem ser desenvolvidos para estabelecer técnicas de remediação de solos poluídos por ETRs.

3.4 Conclusão

As concentrações de ETRs são maiores nas áreas de deposição quando comparadas às áreas sem interferência humana, especialmente Ce, Eu, La, Nd, Pr, Sm e Sc nas áreas de mineração subterrânea e de cianetação, possivelmente devido aos métodos de processamento com maior potencial de mobilização e à maior riqueza de ETRs nos materiais explorados. O fracionamento dos ETRs indica predominância de ETRLs sobre ETRPs na maioria das áreas estudadas, e a normalização geoquímica sugere anomalias positivas de Ce, Nd, Pr, La, Sm, Gd, Dy, Eu e Tb. Os níveis mais preocupantes de enriquecimento e contaminação foram observados nas áreas de mineração subterrânea e de cianetação, que apresentam vários elementos com fatores de contaminação muito altos (6,2 – 27) e fatores de enriquecimento significativos a muito altos (5,5 – 20). Os índices de risco ecológico potencial variam de moderado (167,3) a alto (365,7) nas áreas com maiores concentrações de ETRs, mas os riscos à saúde de crianças e adultos são baixos nos locais estudados. Esses resultados indicam que medidas de remediação ambiental precisam ser implementadas para proteger o ecossistema, considerando que vários organismos podem ser prejudicados por altas concentrações de ETRs no ambiente. Novos estudos são sugeridos para definir técnicas viáveis de controle da contaminação por esses elementos no nordeste da Amazônia.

Referências

- Ahamad, M.I., Song, J., Sun, H., Wang, X., Mehmood, M.S., Sajid, M., Su, P., Khan, A.J., 2020. Contamination Level, Ecological Risk, and Source Identification of Heavy Metals in the Hyporheic Zone of the Weihe River, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 17, 1070. <https://doi.org/10.3390/ijerph17031070>
- Akiwumi, F.A., D'Angelo, L., 2018. The Sierra Leone rare earth minerals landscape: An old or new frontier? *Extr. Ind. Soc.* 5, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2017.11.010>
- Allison, J.E., Boutin, C., Carpenter, D., Ellis, D.M., Parsons, J.L., 2015. Cerium chloride heptahydrate (CeCl₃·7H₂O) induces muscle paralysis in the generalist herbivore, *Melanoplus sanguinipes* (Fabricius) (Orthoptera: Acrididae), fed contaminated plant tissues. *Chemosphere* 120, 674–679. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.058>
- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., de Moraes Gonçalves, J.L., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Zeitschrift* 22, 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>
- Atibu, E.K., Lacroix, P., Sivalingam, P., Ray, N., Giuliani, G., Mulaji, C.K., Otamonga, J.-P., Mpiana, P.T., Slaveykova, V.I., Poté, J., 2018. High contamination in the areas surrounding abandoned mines and mining activities: An impact assessment of the Dilala, Luilu and Mpingiri Rivers, Democratic Republic of the Congo. *Chemosphere* 191, 1008–1020. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.052>
- Braz, A.M. de S., da Costa, M.L., Ramos, S.J., Pereira, W.V. da S., Rizzo, R., Fernandes, A.R., 2022. Effects of long-term phosphate fertilization on potential risks of emerging contaminants in agroecosystems of the eastern Amazon, Brazil. *Environ. Pollut. Bioavailab.* 34, 74–87. <https://doi.org/10.1080/26395940.2022.2046506>
- Brewer, A., Dror, I., Berkowitz, B., 2022. Electronic waste as a source of rare earth element pollution: Leaching, transport in porous media, and the effects of nanoparticles. *Chemosphere* 287, 132217. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132217>
- Cánovas, C.R., Macías, F., Pérez López, R., Nieto, J.M., 2018. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications. *Sci. Total Environ.* 618, 847–857. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.220>
- Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J.E., Parsons, J.L., Ellis, D.M., 2015. Uptake and Effects of Six Rare Earth Elements (REEs) on Selected Native and Crop Species Growing in Contaminated Soils. *PLoS One* 10, e0129936. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0129936>
- Chen, H., Chen, Zhibiao, Chen, Zhiqiang, Ou, X., Chen, J., 2020. Calculation of Toxicity Coefficient of Potential Ecological Risk Assessment of Rare Earth Elements. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 104, 582–587. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02840-x>
- CONAMA, 2009. Resolução N° 420. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília.
- Cordeiro, I.M.C.C., Arbage, M.J.C., Schwartz, G., 2017. Nordeste do Pará: configuração atual e aspectos identitários, in: Cordeiro, I. M. C. C., Rangel-Vasconcelos, L.G.T., Schwartz, G., Oliveira, F.A. (Eds.), *Nordeste Paraense: Panorama Geral e Uso Sustentável Das Florestas Secundárias*. EDUFRA, Belém, p. 323.
- Covre, W.P., Pereira, W.V. da S., Gonçalves, D.A.M., Teixeira, O.M.M., Amarante, C.B. do, Fernandes, A.R., 2020. Phytoremediation potential of *Khaya ivorensis* and *Cedrela fissilis* in copper contaminated soil. *J. Environ. Manage.* 268, 110733. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110733>
- Covre, W.P., Ramos, S.J., Pereira, W.V. da S., Souza, E.S. de, Martins, G.C., Teixeira, O.M.M., Amarante, C.B. do, Dias, Y.N., Fernandes, A.R., 2022. Impact of copper mining wastes in the Amazon: Properties and risks to environment and human health. *J. Hazard. Mater.* 421, 126688. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126688>

- de Freitas, T.O.P., Pedreira, R.M.A., Hatje, V., 2021. Distribution and fractionation of rare earth elements in sediments and mangrove soil profiles across an estuarine gradient. *Chemosphere* 264, 128431. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128431>
- de Oliveira, C., Ramos, S.J., Siqueira, J.O., Faquin, V., de Castro, E.M., Amaral, D.C., Techio, V.H., Coelho, L.C., e Silva, P.H.P., Schnug, E., Guilherme, L.R.G., 2015. Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 122, 136–144. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.07.020>
- Dias, Y.N., Pereira, W.V. da S., Costa, M.V. da, Souza, E.S. de, Ramos, S.J., Amarante, C.B. do, Campos, W.E.O., Fernandes, A.R., 2022. Biochar mitigates bioavailability and environmental risks of arsenic in gold mining tailings from the eastern Amazon. *J. Environ. Manage.* 311, 114840. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114840>
- Dias, Y.N., Souza, E.S., da Costa, H.S.C., Melo, L.C.A., Penido, E.S., do Amarante, C.B., Teixeira, O.M.M., Fernandes, A.R., 2019. Biochar produced from Amazonian agro-industrial wastes: properties and adsorbent potential of Cd²⁺ and Cu²⁺. *Biochar* 1, 389–400. <https://doi.org/10.1007/s42773-019-00031-4>
- Dinali, G.S., Ramos, S.J., de Carvalho, T.S., Carvalho, G.S., de Oliveira, C., Siqueira, J.O., Guilherme, L.R.G., 2019. Dissolution techniques for determination of rare earth elements in phosphate products: Acid digestion or alkaline fusion? *J. Geochemical Explor.* 197, 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.11.016>
- Egler, S.G., Niemeyer, J.C., Correia, F.V., Saggiaro, E.M., 2022. Effects of rare earth elements (REE) on terrestrial organisms: current status and future directions. *Ecotoxicology*. <https://doi.org/10.1007/s10646-022-02542-6>
- Fernandes, A.R., Souza, E.S. de, de Souza Braz, A.M., Birani, S.M., Alleoni, L.R.F., 2018. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. *J. Geochemical Explor.* 190, 453–463. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>
- Fernández-Caliani, J.C., Grantcharova, M.M., 2021. Enrichment and Fractionation of Rare Earth Elements in an Estuarine Marsh Soil Receiving Acid Discharges from Legacy Sulfide Mine Wastes. *Soil Syst.* 5, 66. <https://doi.org/10.3390/soilsystems5040066>
- Ferreira, M. da S., Fontes, M.P.F., Bellato, C.R., Marques Neto, J. de O., Lima, H.N., Fendorf, S., 2021a. Geochemical signatures and natural background values of rare earth elements in soils of Brazilian Amazon. *Environ. Pollut.* 277, 116743. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116743>
- Ferreira, M. da S., Fontes, M.P.F., Lima, M.T.W.D.C., Cordeiro, S.G., Wyatt, N.L.P., Lima, H.N., Fendorf, S., 2021b. Human health risk assessment and geochemical mobility of rare earth elements in Amazon soils. *Sci. Total Environ.* 151191. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151191>
- Galhardi, J.A., Leles, B.P., de Mello, J.W.V., Wilkinson, K.J., 2020. Bioavailability of trace metals and rare earth elements (REE) from the tropical soils of a coal mining area. *Sci. Total Environ.* 717, 134484. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134484>
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, pp. 383–411.
- Godwyn-Paulson, P., Jonathan, M.P., Rodríguez-Espinosa, P.F., Rodríguez-Figueroa, G.M., 2022. Rare earth element enrichments in beach sediments from Santa Rosalia mining region, Mexico: An index-based environmental approach. *Mar. Pollut. Bull.* 174, 113271. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113271>
- Golroudbary, S.R., Makarava, I., Kraslawski, A., Repo, E., 2022. Global environmental cost of using rare earth elements in green energy technologies. *Sci. Total Environ.* 832, 155022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155022>
- Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., 2018.

- Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Sci. Total Environ.* 636, 299–313. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- IBGE, 2021. IBGE Cidades - Cachoeira do Piriá. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.
- Kinimo, K.C., Yao, K.M., Marcotte, S., Kouassi, N.L.B., Trokourey, A., 2018. Distribution trends and ecological risks of arsenic and trace metals in wetland sediments around gold mining activities in central-southern and southeastern Côte d'Ivoire. *J. Geochemical Explor.* 190, 265–280. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.013>
- Klein, E.L., 2017. Área de relevante interesse mineral: cinturão do Gurupi.
- Kotelnikova, A., Fastovets, I., Rogova, O., Volkov, D.S., Stolbova, V., 2019. Toxicity assay of lanthanum and cerium in solutions and soil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 167, 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.117>
- Kowalska, J.B., Mazurek, R., Gąsiorek, M., Zaleski, T., 2018. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environ. Geochem. Health* 40, 2395–2420. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0106-z>
- Landim, J.S.P., da Silva, Yuri Jacques Agra Bezerra, do Nascimento, C.W.A., da Silva, Ygor Jacques Agra Bezerra, Nascimento, R.C., Boechat, C.L., Silva, C.M.C.A.C., de Olinda, R.A., Barbosa, R.S., dos Santos Silva, T., Biondi, C.M., Collins, A.L., 2022. Distribution of rare earth elements in soils of contrasting geological and pedological settings to support human health assessment and environmental policies. *Environ. Geochem. Health* 44, 861–872. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00993-0>
- Li, J., Verweij, R.A., van Gestel, C.A.M., 2018. Lanthanum toxicity to five different species of soil invertebrates in relation to availability in soil. *Chemosphere* 193, 412–420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.040>
- Li, L., Wu, J., Lu, J., Min, X., Xu, J., Yang, L., 2018. Distribution, pollution, bioaccumulation, and ecological risks of trace elements in soils of the northeastern Qinghai-Tibet Plateau. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 166, 345–353. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.09.110>
- Li, X., Chen, Zhi-biao, Chen, Zhi-qiang, 2014. Distribution and fractionation of rare earth elements in soil–water system and human blood and hair from a mining area in southwest Fujian Province, China. *Environ. Earth Sci.* 72, 3599–3608. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3271-0>
- Li, Z., Liang, T., Li, K., Wang, P., 2020. Exposure of children to light rare earth elements through ingestion of various size fractions of road dust in REEs mining areas. *Sci. Total Environ.* 743, 140432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140432>
- Lima, A.T., Ottosen, L., 2021. Recovering rare earth elements from contaminated soils: Critical overview of current remediation technologies. *Chemosphere* 265, 129163. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129163>
- Lima, M.W. de, Pereira, W.V. da S., Souza, E.S. de, Teixeira, R.A., Palheta, D. da C., Faial, K. do C.F., Costa, H.F., Fernandes, A.R., 2022. Bioaccumulation and human health risks of potentially toxic elements in fish species from the southeastern Carajás Mineral Province, Brazil. *Environ. Res.* 204, 112024. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112024>
- Lin, W., Wu, K., Lao, Z., Hu, W., Lin, B., Li, Y., Fan, H., Hu, J., 2019. Assessment of trace metal contamination and ecological risk in the forest ecosystem of dexing mining area in northeast Jiangxi Province, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 167, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.001>
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Geochem.* 57, 157–177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>

- Luo, Y., Zhang, D., Guo, Y., Zhang, S., Chang, L., Qi, Y., Li, X., Liu, J., Guo, W., Zhao, J., Bao, Z., 2022. Comparative insights into influences of co-contamination by rare-earth elements and heavy metals on soil bacterial and fungal communities. *J. Soils Sediments* 22, 2499–2515. <https://doi.org/10.1007/s11368-022-03241-9>
- Marshall, B.G., Veiga, M.M., da Silva, H.A.M., Guimarães, J.R.D., 2020. Cyanide Contamination of the Puyango-Tumbes River Caused by Artisanal Gold Mining in Portovelo-Zaruma, Ecuador. *Curr. Environ. Heal. Reports*. <https://doi.org/10.1007/s40572-020-00276-3>
- Medas, D., Cidu, R., De Giudici, G., Podda, F., 2013. Geochemistry of rare earth elements in water and solid materials at abandoned mines in SW Sardinia (Italy). *J. Geochemical Explor.* 133, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.05.005>
- Mihajlovic, J., Bauriegel, A., Stärk, H.-J., Roßkopf, N., Zeitz, J., Milbert, G., Rinklebe, J., 2019. Rare earth elements in soil profiles of various ecosystems across Germany. *Appl. Geochemistry* 102, 197–217. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.02.002>
- Moreira, L.J.D., Silva, E.B., Fontes, M.P.F., Liu, X., Ma, L.Q., 2018. Speciation, bioaccessibility and potential risk of chromium in Amazon forest soils. *Environ. Pollut.* 239, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.025>
- Oral, R., Pagano, G., Siciliano, A., Toscanesi, M., Gravina, M., Di Nunzio, A., Palumbo, A., Thomas, P.J., Tommasi, F., Burić, P., Lyons, D.M., Guida, M., Trifuoggi, M., 2019. Soil pollution and toxicity in an area affected by emissions from a bauxite processing plant and a power plant in Gardanne (southern France). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 170, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.122>
- Pereira, W.V. da S., Ramos, S.J., Melo, L.C.A., Braz, A.M. de S., Dias, Y.N., Almeida, G.V. de, Fernandes, A.R., 2022. Levels and environmental risks of rare earth elements in a gold mining area in the Amazon. *Environ. Res.* 211, 113090. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113090>
- Pereira, W.V. da S., Teixeira, R.A., Souza, E.S. de, Moraes, A.L.F. de, Campos, W.E.O., Amarante, C.B. do, Martins, G.C., Fernandes, A.R., 2020. Chemical fractionation and bioaccessibility of potentially toxic elements in area of artisanal gold mining in the Amazon. *J. Environ. Manage.* 267, 110644. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110644>
- Piarulli, S., Hansen, B.H., Ciesielski, T., Zocher, A.-L., Malzahn, A., Olsvik, P.A., Sonne, C., Nordtug, T., Jenssen, B.M., Booth, A.M., Farkas, J., 2021. Sources, distribution and effects of rare earth elements in the marine environment: Current knowledge and research gaps. *Environ. Pollut.* 291, 118230. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118230>
- Prabakaran, K., Nagarajan, R., Eswaramoorthi, S., Anandkumar, A., Franco, F.M., 2019. Environmental significance and geochemical speciation of trace elements in Lower Baram River sediments. *Chemosphere* 219, 933–953. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.158>
- R Core Team, 2021. R: A language and environment for statistical computing.
- Ramos, F.T., Dores, E.F.G. de C., Weber, O.L. dos S., Beber, D.C., Campelo, J.H., Maia, J.C. de S., 2018. Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under no-till farming in Brazil. *J. Sci. Food Agric.* 98, 3595–3602. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8881>
- Ramos, S.J., Dinali, G.S., de Carvalho, T.S., Chaves, L.C., Siqueira, J.O., Guilherme, L.R.G., 2016a. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases. *J. Geochemical Explor.* 168, 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.06.009>
- Ramos, S.J., Dinali, G.S., Oliveira, C., Martins, G.C., Moreira, C.G., Siqueira, J.O., Guilherme, L.R.G., 2016b. Rare Earth Elements in the Soil Environment. *Curr. Pollut. Reports* 2, 28–

50. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>
- Rudnick, R.L., Fountain, D.M., 1995. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. *Rev. Geophys.* 33, 267. <https://doi.org/10.1029/95RG01302>
- Santos, H.G., Jacomine, P.K.T., Anjos, L.H.C., Oliveira, V.A., Lumbrreras, J.F., Coelho, M.R., Almeida, J.A., Araujo-Filho, J.C., Oliveira, J.B., Cunha, T.J.F., 2018. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*, 5th ed. Embrapa Solos, Brasília.
- Shi, Z., Yong, L., Liu, Z., Wang, Y., Sui, H., Mao, W., Zhang, L., Li, Y., Liu, J., Wei, S., Song, Y., 2022. Risk assessment of rare earth elements in fruits and vegetables from mining areas in China. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 29, 48694–48703. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-19080-7>
- Silva, J.R.R., Fernandes, A.R., Junior, M.L., Santos, C.R.C., Lobato, A.K.S., 2018. Tolerance mechanisms in *Cassia alata* exposed to cadmium toxicity - potential use for phytoremediation. *Photosynthetica* 56, 495–504. <https://doi.org/10.1007/s11099-017-0698-z>
- Souza-Filho, P.W.M., Lobo, F., Cavalcante, R., Mota, J.A., Nascimento, W., Santos, D.C., Novo, E., Barbosa, C.C.F., Siqueira, J.O., 2021. Land-use intensity of official mineral extraction in the Amazon region: Linking economic and spatial data. *L. Degrad. Dev.* 32, 1706–1717. <https://doi.org/10.1002/ldr.3810>
- Souza, E.S. de, Fernandes, A.R., De Souza Braz, A.M., Oliveira, F.J. de, Alleoni, L.R.F., Campos, M.C.C., 2018. Physical, chemical, and mineralogical attributes of a representative group of soils from the eastern Amazon region in Brazil. *SOIL* 4, 195–212. <https://doi.org/10.5194/soil-4-195-2018>
- Souza, E.S., Dias, Y.N., Costa, H.S.C., Pinto, D.A., Oliveira, D.M., Souza Falção, N.P., Teixeira, R.A., Fernandes, A.R., 2019. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 169, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.032>
- Souza, E.S., Teixeira, R.A., Costa, H.S.C., Oliveira, F.J., Melo, L.C.A., Faial, K.C.F., Fernandes, A.R., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. *Sci. Total Environ.* 576, 683–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.133>
- Souza Neto, H.F. de, Pereira, W.V. da S., Dias, Y.N., Souza, E.S. de, Teixeira, R.A., Lima, M.W. de, Ramos, S.J., Amarante, C.B. do, Fernandes, A.R., 2020. Environmental and human health risks of arsenic in gold mining areas in the eastern Amazon. *Environ. Pollut.* 265, 114969. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114969>
- Sun, G., Li, Z., Liu, T., Chen, J., Wu, T., Feng, X., 2017. Rare earth elements in street dust and associated health risk in a municipal industrial base of central China. *Environ. Geochem. Health* 39, 1469–1486. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9982-x>
- Sutherland, R.A., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environ. Geol.* 39, 611–627.
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G. (Eds.), 2017. *Manual de métodos de análise de solo*, 3rd ed. Embrapa Solos, Brasília.
- Teixeira, R.A., de Souza, E.S., de Lima, M.W., Dias, Y.N., da Silveira Pereira, W.V., Fernandes, A.R., 2019. Index of geoaccumulation and spatial distribution of potentially toxic elements in the Serra Pelada gold mine. *J. Soils Sediments* 19, 2934–2945. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02257-y>
- Teixeira, R.A., Pereira, W.V. da S., Souza, E.S. de, Ramos, S.J., Dias, Y.N., Lima, M.W. de, de Souza Neto, H.F., Oliveira, E.S. de, Fernandes, A.R., 2021. Artisanal gold mining in the eastern Amazon: Environmental and human health risks of mercury from different mining methods. *Chemosphere* 284, 131220. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131220>

- Thomas, P.J., Carpenter, D., Boutin, C., Allison, J.E., 2014. Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species. *Chemosphere* 96, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.020>
- Tian, S., Liang, T., Li, K., Wang, L., 2018. Source and path identification of metals pollution in a mining area by PMF and rare earth element patterns in road dust. *Sci. Total Environ.* 633, 958–966. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.227>
- Tommasi, F., Thomas, P.J., Pagano, G., Perono, G.A., Oral, R., Lyons, D.M., Toscanesi, M., Trifuoggi, M., 2021. Review of Rare Earth Elements as Fertilizers and Feed Additives: A Knowledge Gap Analysis. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 81, 531–540. <https://doi.org/10.1007/s00244-020-00773-4>
- Tripathee, L., Kang, S., Rupakheti, D., Zhang, Q., Bajracharya, R.M., Sharma, C.M., Huang, J., Gyawali, A., Paudyal, R., Sillanpää, M., 2016. Spatial distribution, sources and risk assessment of potentially toxic trace elements and rare earth elements in soils of the Langtang Himalaya, Nepal. *Environ. Earth Sci.* 75, 1332. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6140-1>
- USEPA, 2001. Supplemental guidance for developing soil screening levels for superfund sites. Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington.
- Wang, X.M., Hu, J.Z., Peng, C., Wen, W.J., Ou, H., 2021. Distribution and Potential Ecological Risk Assessment of Four Light Rare Earth Elements in the Anning River Located in Sichuan Province, China. *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 849, 012001. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/849/1/012001>
- Wang, Y., Wang, G., Sun, M., Liang, X., He, H., Zhu, J., Takahashi, Y., 2022. Environmental risk assessment of the potential “Chemical Time Bomb” of ion-adsorption type rare earth elements in urban areas. *Sci. Total Environ.* 822, 153305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153305>
- Wu, J., Lu, J., Li, L., Min, X., Zhang, Z., Luo, Y., 2019. Distribution, pollution, and ecological risks of rare earth elements in soil of the northeastern Qinghai–Tibet Plateau. *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 25, 1816–1831. <https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1475215>
- Yuan, Y., Cave, M., Zhang, C., 2018. Using Local Moran’s I to identify contamination hotspots of rare earth elements in urban soils of London. *Appl. Geochemistry* 88, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.011>
- Zhuang, M., Zhao, J., Li, S., Liu, D., Wang, K., Xiao, P., Yu, L., Jiang, Y., Song, J., Zhou, J., Wang, L., Chu, Z., 2017. Concentrations and health risk assessment of rare earth elements in vegetables from mining area in Shandong, China. *Chemosphere* 168, 578–582. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.023>
- Zielińska-Dawidziak, M., Czapka-Matyasik, M., Wojciechowska, Z., Proch, J., Kowalski, R., Niedzielski, P., 2022. Rare Earth Elements Accumulation in the Hair of Malagasy Children and Adolescents in Relation to Their Age and Nutritional Status. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 19, 455. <https://doi.org/10.3390/ijerph19010455>

4 CONCLUSÕES GERAIS

De maneira geral, as áreas alteradas pelas atividades antrópicas apresentam maiores concentrações de ETRs, implicando em variados níveis de contaminação e enriquecimento. Em Serra Pelada, La e Y são os elementos com maior acúmulo em áreas alteradas, principalmente em áreas de produção agrícola, enquanto Ce, Eu, La, Nd, Pr, Sm e Sc têm maior acúmulo em Cachoeira do Piriá, especialmente em áreas de mineração subterrânea e de cianetação. Os riscos ecológicos dos ETRs são baixos em Serra Pelada, mas variam de moderado a alto nas áreas de mineração subterrânea e de cianetação em Cachoeira do Piriá. Os riscos para a saúde humana são baixos nas áreas estudadas. Tais resultados sugerem diferenças marcantes entre as áreas localizadas ao sudeste e ao nordeste da Amazônia, como o maior acúmulo de Y em Serra Pelada e de Sc em Cachoeira do Piriá, possivelmente em função da composição litológica e dos diferentes métodos de mineração adotados. Os resultados desse estudo são pioneiros e podem ser utilizados para a formulação de políticas de proteção ambiental nas áreas de mineração artesanal de Au na Amazônia oriental. Novas pesquisas devem ser realizadas para melhor compreender a dinâmica dos ETRs nessas áreas de mineração, em virtude do potencial dessa atividade para causar acúmulo e riscos ambientais por esses poluentes. Técnicas de remediação ambiental devem ser testadas e implementadas, incluindo o uso associado de plantas fitorremediadoras e resíduos orgânicos, para mitigar a contaminação e a dispersão desses elementos no ecossistema.

ANEXOS

Anexo 1 – Taxas de recuperação nas baterias de análises realizadas no sudeste da Amazônia, Brasil.

Elemento	Material de referência	Valor certificado	Valor obtido	Taxa de recuperação (%)
Fe (%)	OREAS 905	3,5	3,5 ± 0,1	99,7 ± 3,8
Ce (mg kg ⁻¹)	OREAS 905	80,0	79,0 ± 4,0	101,5 ± 5,1
La (mg kg ⁻¹)	OREAS 905	39,8	39,6 ± 3,0	100,9 ± 8,0
Sc (mg kg ⁻¹)	OREAS 905	1,9	1,7 ± 0,1	109,8 ± 6,3
Y (mg kg ⁻¹)	OREAS 905	7,1	7,1 ± 0,5	99,6 ± 7,9

Anexo 2 – Taxas de recuperação nas baterias de análises realizadas no nordeste da Amazônia, Brasil.

Elemento	Material de referência	Valor certificado	Valor obtido	Taxa de recuperação (%)
Al (%)	OREAS 905	0,817	0,83 ± 0,0	101,6 ± 5,3
Ce (mg kg ⁻¹)	GRE-3	4354,1	4403,3 ± 179,9	101,1 ± 4,1
Sc (mg kg ⁻¹)	GRE-3	49,85	48,7 ± 0,4	97,8 ± 0,8
Nd (mg kg ⁻¹)	GRE-3	1835,9	1888,3 ± 56,3	102,9 ± 3,1
Y (mg kg ⁻¹)	GRE-3	320,6	314,3 ± 11,7	98 ± 3,6
La (mg kg ⁻¹)	GRE-3	2224	2283,3 ± 102,1	102,7 ± 4,6
Pr (mg kg ⁻¹)	GRE-3	496,6	511,3 ± 13,8	103 ± 2,8
Sm (mg kg ⁻¹)	GRE-3	279,4	286,0 ± 4,2	102,4 ± 1,5
Gd (mg kg ⁻¹)	GRE-3	191	185,5 ± 4,4	97,1 ± 2,3
Dy (mg kg ⁻¹)	GRE-3	92,33	94,1 ± 3,6	101,9 ± 3,9
Er (mg kg ⁻¹)	GRE-3	28,84	28,6 ± 1,3	99,1 ± 4,4
Yb (mg kg ⁻¹)	GRE-3	15,5	15,0 ± 0,6	97 ± 4,1
Eu (mg kg ⁻¹)	GRE-3	75,24	75,7 ± 4,0	100,6 ± 5,3
Ho (mg kg ⁻¹)	GRE-3	13,53	13,3 ± 0,6	98,5 ± 4,3
Tb (mg kg ⁻¹)	GRE-3	21,65	21,2 ± 0,9	98,1 ± 4,2
Lu (mg kg ⁻¹)	GRE-3	1,81	1,8 ± 0,1	99,4 ± 5
Tm (mg kg ⁻¹)	GRE-3	3,08	3,1 ± 0,1	99,2 ± 3,8

Anexo 3 – Intervalos usados na interpretação dos fatores de contaminação e fatores de enriquecimento.

Fator de contaminação	Nível de contaminação	Fator de enriquecimento	Nível de enriquecimento
< 1	Baixo	< 2	Ausente a mínimo
1 – 3	Moderado	2 – 5	Moderado
3 – 6	Considerável	5 – 20	Significante
> 6	Muito alto	20 – 40	Muito alto
-	-	40 <	Extremo

Anexo 4 – Intervalos usados na interpretação dos fatores de risco ecológico potencial e índices de risco ecológico potencial.

Fator de risco ecológico potencial	Risco ambiental unielementar	Índice de risco ecológico potencial	Risco ambiental multielementar
< 40	Baixo	< 150	Baixo
40 – 80	Moderado	150 – 300	Moderado
80 – 160	Considerável	300 – 600	Alto
160 – 320	Alto	600 <	Muito alto
320 <	Muito alto	-	-

Anexo 5 – Fracionamento de elementos terras raras após normalização usando valores da crosta continental.

Razões	Áreas				
	SR	R1	R2	R3	R4
La/Yb	0,26 ± 0,08	2,73 ± 0,73	3,23 ± 1,15	0,67 ± 0,09	1,98 ± 0,31
La/Lu	0,24 ± 0,08	3,04 ± 0,68	4,25 ± 2,28	0,71 ± 0,09	2,48 ± 0,40
Sm/Yb	0,39 ± 0,07	2,51 ± 0,60	2,70 ± 0,85	0,61 ± 0,06	1,82 ± 0,18
ETRL/ETRP	0,28 ± 0,05	1,37 ± 0,28	1,45 ± 0,38	0,50 ± 0,04	1,03 ± 0,08

SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de coluvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação. Valores apresentados como média ± desvio padrão. Normalização usando valores da crosta continental propostos por Rudnick e Fountain (1995).

Anexo 6 – Quocientes e índices de risco à saúde de adultos pela exposição a elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.

Elementos		Áreas									
		SR		R1		R2		R3		R4	
		QR1	QR2	QR1	QR2	QR1	QR2	QR1	QR2	QR1	QR2
Ce	Média	4×10^{-4}	1×10^{-17}	6×10^{-3}	2×10^{-16}	2×10^{-3}	8×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}	2×10^{-3}	8×10^{-17}
	Desvio padrão	2×10^{-4}	6×10^{-18}	4×10^{-3}	1×10^{-16}	6×10^{-4}	2×10^{-17}	2×10^{-4}	8×10^{-18}	2×10^{-4}	7×10^{-18}
Sc	Média	3×10^{-5}	1×10^{-18}	9×10^{-4}	3×10^{-17}	3×10^{-4}	1×10^{-17}	8×10^{-5}	3×10^{-18}	6×10^{-4}	2×10^{-17}
	Desvio padrão	8×10^{-6}	3×10^{-19}	3×10^{-4}	1×10^{-17}	2×10^{-4}	6×10^{-18}	4×10^{-5}	1×10^{-18}	1×10^{-4}	5×10^{-18}
Nd	Média	2×10^{-4}	7×10^{-18}	2×10^{-3}	7×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}	5×10^{-4}	2×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}
	Desvio padrão	8×10^{-5}	3×10^{-18}	1×10^{-3}	4×10^{-17}	3×10^{-4}	9×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	3×10^{-4}	8×10^{-18}
Y	Média	5×10^{-4}	2×10^{-17}	1×10^{-3}	3×10^{-17}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	6×10^{-4}	2×10^{-17}	6×10^{-4}	2×10^{-17}
	Desvio padrão	1×10^{-4}	4×10^{-18}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	7×10^{-5}	2×10^{-18}	1×10^{-4}	3×10^{-18}	2×10^{-4}	5×10^{-18}
La	Média	2×10^{-4}	6×10^{-18}	2×10^{-3}	7×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}	5×10^{-4}	2×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}
	Desvio padrão	8×10^{-5}	3×10^{-18}	1×10^{-3}	4×10^{-17}	3×10^{-4}	1×10^{-17}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	2×10^{-4}	7×10^{-18}
Pr	Média	5×10^{-5}	2×10^{-18}	5×10^{-4}	2×10^{-17}	3×10^{-4}	9×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	3×10^{-4}	9×10^{-18}
	Desvio padrão	2×10^{-5}	7×10^{-19}	3×10^{-4}	9×10^{-18}	7×10^{-5}	2×10^{-18}	3×10^{-5}	1×10^{-18}	5×10^{-5}	2×10^{-18}
Sm	Média	6×10^{-5}	2×10^{-18}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	2×10^{-4}	7×10^{-18}	1×10^{-4}	3×10^{-18}	2×10^{-4}	7×10^{-18}
	Desvio padrão	2×10^{-5}	6×10^{-19}	2×10^{-4}	7×10^{-18}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	2×10^{-5}	7×10^{-19}	5×10^{-5}	2×10^{-18}
Gd	Média	7×10^{-5}	2×10^{-18}	3×10^{-4}	1×10^{-17}	1×10^{-4}	5×10^{-18}	1×10^{-4}	3×10^{-18}	2×10^{-4}	6×10^{-18}
	Desvio padrão	2×10^{-5}	5×10^{-19}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	3×10^{-5}	9×10^{-19}	2×10^{-5}	7×10^{-19}	4×10^{-5}	1×10^{-18}
Dy	Média	8×10^{-5}	3×10^{-18}	2×10^{-4}	7×10^{-18}	1×10^{-4}	3×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	1×10^{-4}	5×10^{-18}
	Desvio padrão	2×10^{-5}	8×10^{-19}	8×10^{-5}	3×10^{-18}	2×10^{-5}	7×10^{-19}	1×10^{-5}	5×10^{-19}	3×10^{-5}	1×10^{-18}
Er	Média	6×10^{-5}	2×10^{-18}	1×10^{-4}	3×10^{-18}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	7×10^{-5}	2×10^{-18}	7×10^{-5}	2×10^{-18}
	Desvio padrão	1×10^{-5}	5×10^{-19}	4×10^{-5}	1×10^{-18}	6×10^{-6}	2×10^{-19}	7×10^{-6}	2×10^{-19}	1×10^{-5}	5×10^{-19}
Yb	Média	8×10^{-5}	3×10^{-18}	9×10^{-5}	3×10^{-18}	4×10^{-5}	1×10^{-18}	8×10^{-5}	3×10^{-18}	6×10^{-5}	2×10^{-18}
	Desvio padrão	1×10^{-5}	3×10^{-19}	3×10^{-5}	1×10^{-18}	6×10^{-6}	2×10^{-19}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	1×10^{-5}	5×10^{-19}
Eu	Média	2×10^{-5}	6×10^{-19}	1×10^{-4}	3×10^{-18}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	3×10^{-5}	9×10^{-19}	6×10^{-5}	2×10^{-18}
	Desvio padrão	3×10^{-6}	9×10^{-20}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	4×10^{-6}	1×10^{-19}	1×10^{-5}	4×10^{-19}
Ho	Média	2×10^{-5}	6×10^{-19}	4×10^{-5}	1×10^{-18}	2×10^{-5}	6×10^{-19}	2×10^{-5}	8×10^{-19}	3×10^{-5}	9×10^{-19}
	Desvio padrão	6×10^{-6}	2×10^{-19}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	3×10^{-6}	9×10^{-20}	4×10^{-6}	1×10^{-19}	6×10^{-6}	2×10^{-19}
Tb	Média	1×10^{-5}	4×10^{-19}	4×10^{-5}	1×10^{-18}	2×10^{-5}	6×10^{-19}	2×10^{-5}	5×10^{-19}	3×10^{-5}	8×10^{-19}

Lu	Desvio padrão	4×10^{-6}	1×10^{-19}	2×10^{-5}	5×10^{-19}	4×10^{-6}	1×10^{-19}	2×10^{-6}	8×10^{-20}	6×10^{-6}	2×10^{-19}
	Média	1×10^{-5}	5×10^{-19}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	5×10^{-6}	2×10^{-19}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	8×10^{-6}	3×10^{-19}
Tm	Desvio padrão	2×10^{-6}	5×10^{-20}	6×10^{-6}	2×10^{-19}	1×10^{-6}	5×10^{-20}	2×10^{-6}	7×10^{-20}	2×10^{-6}	7×10^{-20}
	Média	1×10^{-5}	3×10^{-19}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	6×10^{-6}	2×10^{-19}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	1×10^{-5}	3×10^{-19}
	Desvio padrão	2×10^{-6}	6×10^{-20}	6×10^{-6}	2×10^{-19}	9×10^{-7}	3×10^{-20}	1×10^{-6}	4×10^{-20}	2×10^{-6}	8×10^{-20}

SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de coluvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação; QR1 = quociente de risco não carcinogênico; QR2 = quociente de risco carcinogênico.

Anexo 7 – Quocientes e índices de risco à saúde de crianças pela exposição a elementos terras raras em áreas de mineração artesanal no nordeste da Amazônia, Brasil.

Elementos		Áreas									
		SR		R1		R2		R3		R4	
		QR1	QR2	QR1	QR2	QR1	QR2	QR1	QR2	QR1	QR2
Ce	Média	4×10^{-3}	1×10^{-16}	5×10^{-2}	2×10^{-15}	2×10^{-2}	7×10^{-16}	1×10^{-2}	3×10^{-16}	2×10^{-2}	7×10^{-16}
	Desvio padrão	1×10^{-3}	5×10^{-17}	3×10^{-2}	1×10^{-15}	5×10^{-3}	2×10^{-16}	2×10^{-3}	7×10^{-17}	2×10^{-3}	6×10^{-17}
Sc	Média	3×10^{-4}	1×10^{-17}	8×10^{-3}	3×10^{-16}	3×10^{-3}	1×10^{-16}	7×10^{-4}	2×10^{-17}	5×10^{-3}	2×10^{-16}
	Desvio padrão	7×10^{-5}	2×10^{-18}	3×10^{-3}	1×10^{-16}	2×10^{-3}	5×10^{-17}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}
Nd	Média	2×10^{-3}	6×10^{-17}	2×10^{-2}	6×10^{-16}	9×10^{-3}	3×10^{-16}	4×10^{-3}	1×10^{-16}	1×10^{-2}	3×10^{-16}
	Desvio padrão	7×10^{-4}	2×10^{-17}	9×10^{-3}	3×10^{-16}	2×10^{-3}	8×10^{-17}	9×10^{-4}	3×10^{-17}	2×10^{-3}	7×10^{-17}
Y	Média	4×10^{-3}	1×10^{-16}	9×10^{-3}	3×10^{-16}	4×10^{-3}	1×10^{-16}	5×10^{-3}	2×10^{-16}	6×10^{-3}	2×10^{-16}
	Desvio padrão	1×10^{-3}	4×10^{-17}	3×10^{-3}	1×10^{-16}	6×10^{-4}	2×10^{-17}	9×10^{-4}	3×10^{-17}	1×10^{-3}	5×10^{-17}
La	Média	2×10^{-3}	5×10^{-17}	2×10^{-2}	6×10^{-16}	1×10^{-2}	3×10^{-16}	4×10^{-3}	1×10^{-16}	9×10^{-3}	3×10^{-16}
	Desvio padrão	7×10^{-4}	2×10^{-17}	9×10^{-3}	3×10^{-16}	3×10^{-3}	9×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}	2×10^{-3}	6×10^{-17}
Pr	Média	4×10^{-4}	1×10^{-17}	5×10^{-3}	2×10^{-16}	2×10^{-3}	8×10^{-17}	1×10^{-3}	3×10^{-17}	2×10^{-3}	8×10^{-17}
	Desvio padrão	2×10^{-4}	6×10^{-18}	2×10^{-3}	8×10^{-17}	6×10^{-4}	2×10^{-17}	3×10^{-4}	8×10^{-18}	4×10^{-4}	1×10^{-17}
Sm	Média	5×10^{-4}	2×10^{-17}	4×10^{-3}	1×10^{-16}	2×10^{-3}	6×10^{-17}	9×10^{-4}	3×10^{-17}	2×10^{-3}	6×10^{-17}
	Desvio padrão	2×10^{-4}	5×10^{-18}	2×10^{-3}	6×10^{-17}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	2×10^{-4}	6×10^{-18}	5×10^{-4}	2×10^{-17}
Gd	Média	6×10^{-4}	2×10^{-17}	3×10^{-3}	9×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}	9×10^{-4}	3×10^{-17}	2×10^{-3}	5×10^{-17}
	Desvio padrão	1×10^{-4}	5×10^{-18}	1×10^{-3}	4×10^{-17}	2×10^{-4}	8×10^{-18}	2×10^{-4}	7×10^{-18}	3×10^{-4}	1×10^{-17}
Dy	Média	7×10^{-4}	2×10^{-17}	2×10^{-3}	6×10^{-17}	8×10^{-4}	3×10^{-17}	1×10^{-3}	3×10^{-17}	1×10^{-3}	4×10^{-17}
	Desvio padrão	2×10^{-4}	7×10^{-18}	7×10^{-4}	2×10^{-17}	2×10^{-4}	6×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	3×10^{-4}	1×10^{-17}
Er	Média	5×10^{-4}	2×10^{-17}	9×10^{-4}	3×10^{-17}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	6×10^{-4}	2×10^{-17}	6×10^{-4}	2×10^{-17}
	Desvio padrão	1×10^{-4}	4×10^{-18}	3×10^{-4}	1×10^{-17}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	6×10^{-5}	2×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}
Yb	Média	7×10^{-4}	2×10^{-17}	7×10^{-4}	2×10^{-17}	3×10^{-4}	1×10^{-17}	7×10^{-4}	2×10^{-17}	5×10^{-4}	2×10^{-17}
	Desvio padrão	9×10^{-5}	3×10^{-18}	3×10^{-4}	9×10^{-18}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}
Eu	Média	1×10^{-4}	5×10^{-18}	9×10^{-4}	3×10^{-17}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	2×10^{-4}	7×10^{-18}	5×10^{-4}	2×10^{-17}
	Desvio padrão	2×10^{-5}	8×10^{-19}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	1×10^{-4}	3×10^{-18}	4×10^{-5}	1×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}
Ho	Média	2×10^{-4}	5×10^{-18}	3×10^{-4}	1×10^{-17}	1×10^{-4}	5×10^{-18}	2×10^{-4}	7×10^{-18}	2×10^{-4}	8×10^{-18}
	Desvio padrão	5×10^{-5}	2×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	2×10^{-5}	8×10^{-19}	4×10^{-5}	1×10^{-18}	5×10^{-5}	2×10^{-18}
Tb	Média	1×10^{-4}	3×10^{-18}	4×10^{-4}	1×10^{-17}	2×10^{-4}	6×10^{-18}	1×10^{-4}	5×10^{-18}	2×10^{-4}	7×10^{-18}

Lu	Desvio padrão	3×10^{-5}	1×10^{-18}	1×10^{-4}	5×10^{-18}	3×10^{-5}	1×10^{-18}	2×10^{-5}	7×10^{-19}	5×10^{-5}	2×10^{-18}
	Média	1×10^{-4}	4×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	4×10^{-5}	1×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	7×10^{-5}	2×10^{-18}
Tm	Desvio padrão	1×10^{-5}	4×10^{-19}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	2×10^{-5}	6×10^{-19}	2×10^{-5}	6×10^{-19}
	Média	9×10^{-5}	3×10^{-18}	1×10^{-4}	4×10^{-18}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	9×10^{-5}	3×10^{-18}	8×10^{-5}	3×10^{-18}
	Desvio padrão	2×10^{-5}	5×10^{-19}	5×10^{-5}	2×10^{-18}	8×10^{-6}	3×10^{-19}	1×10^{-5}	4×10^{-19}	2×10^{-5}	7×10^{-19}

SR = áreas de referência; R1 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (13 anos de deposição); R2 = áreas de resíduos de mineração subterrânea (7 anos de deposição); R3 = áreas de resíduos de mineração de coluvião; e R4 = áreas de resíduos de mineração de cianetação; QR1 = quociente de risco não carcinogênico; QR2 = quociente de risco carcinogênico.