



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA- UFRA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

**ANA BEATRIZ MATOS RODRIGUES**

**PROPRIEDADES E QUALIDADE AMBIENTAL DE ESTÉRIL E REJEITO DA  
MINERAÇÃO DE MANGANÊS NO SUDESTE DA AMAZÔNIA**

**Belém**  
**2022**

**ANA BEATRIZ MATOS RODRIGUES**

**PROPRIEDADES E QUALIDADE AMBIENTAL DE ESTÉRIL E REJEITO DA  
MINERAÇÃO DE MANGANÊS NO SUDESTE DA AMAZÔNIA**

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

**Área de concentração: Agronomia.  
Orientador: Prof. Dr. Sílvio Junio Ramos.**

**Belém  
2022**

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

---

- R696p Rodrigues, Ana Beatriz Matos  
Propriedades e qualidade ambiental de estéril e rejeito da mineração de manganês no sudeste da Amazônia / Ana Beatriz Matos Rodrigues. - 2023.  
63 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) - Programa de PÓS-GRADUAÇÃO em Agrônômia (PPGA),  
Campus Universitário de Belém, Universidade Federal Rural Da Amazônia, Belém, 2023.  
Orientador: Prof. Dr. Sílvio Junio Ramos
1. Elementos potencialmente tóxicos.. 2. Rejeito de mineração.. 3. Níveis de  
contaminação.. 4. Riscos ecológicos.. I. Ramos, Sílvio Junio, *orient.* II. Título

---

CDD 631.4

**ANA BEATRIZ MATOS RODRIGUES**

**PROPRIEDADES E QUALIDADE AMBIENTAL DE ESTÉRIL E REJEITO DA  
MINERAÇÃO DE MANGANÊS NO SUDESTE DA AMAZÔNIA**

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


**Aprovada em: 24 de fevereiro de 2023**

**BANCA EXAMINADORA**



---

**Prof. Dr. Sílvio Junio Ramos – Presidente  
Instituto Tecnológico da Vale – ITV**

Documento assinado digitalmente  
 EDNA SANTOS DE SOUZA  
Data: 28/02/2023 20:24:39-0300  
Verifique em <https://verificador.itv.br>


---

**Prof.ª Dr.ª Edna Santos de Souza  
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – UNIFESSPA**



---

**Dr.ª Paula Godinho Ribeiro  
Instituto Tecnológico da Vale – ITV**

Documento assinado digitalmente  
 GABRIEL NEGREIROS SALOMAO  
Data: 01/03/2023 10:49:34-0300  
Verifique em <https://verificador.itv.br>

---

**Dr.ª Gabriel Negreiros Salomão  
Instituto Tecnológico da Vale – ITV**

À Deus e Jesus, fonte de força e coragem para seguir cada trajetória do meu propósito.

Aos meus pais, Mariano Cardoso Rodrigues e Maria Rosângela Amorim de Matos, que nunca mediram esforços para sonhar junto comigo e pelo apoio emocional e espiritual durante toda a vida. Ao meu querido irmão Athos Germano Matos Rodrigues, pelo afeto e amor compartilhado desde o nosso primeiro encontro nesta terra.

Aos meus avós maternos, Beatriz Donata Matos e Brazilino Lopes Amorim, e meu avô paterno Mariano Paes Rodrigues (*in memoriam*), que foram responsáveis por perpetuarem valores virtuosos. À minha avó paterna, Odissineia Cardoso Rodrigues, que ensina sobre garra, perseverança e fé.

Aos meus tios Satiko Rodrigues e Germano Rodrigues, pelo suporte e acolhimento ao longo de toda a minha trajetória profissional. À minha tia, Minéia Amorim, por todo ensinamento e apoio desde a minha infância.

Ao meu companheiro, Alexandre Nahum Santos, que sempre me impulsionou a buscar a minha melhor versão. A quem eu divido os fardos leves e pesados da vida e tenho gratidão por toda sustentação.

**DEDICO**

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus, por cuidar de mim e conceder vitórias, saúde, misericórdia e proteção diária. Por ser meu confidente, refúgio e fortaleza.

À Universidade Federal Rural da Amazônia e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia, por tantos aprendizados de cunho profissional e pessoal no período do mestrado.

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

Ao Instituto Tecnológico Vale, pelo aporte técnico durante o desenvolvimento dessa dissertação.

Ao suporte dado pelas colaboradoras do Laboratório de Elementos Traços, que ajudaram na execução das análises laboratoriais.

À minha amiga Mila Façanha, que desde 2018, tem sido uma fiel companheira e conselheira, ajudando direta e indiretamente na conclusão dessa etapa.

Aos meus parceiros de trabalho, Wendel Pereira e Yan Nunes, pelo comprometimento, acolhimento e ensinamentos ao longo dessa trajetória e pela colaboração efetiva para o desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao meu orientador, Silvio Junio Ramos, pelas orientações e aprendizados ao decorrer desses anos.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Localização da Província Mineral de Carajás, da área de estudo e dos pontos de amostragem.....	33
Figura 2 - Concentrações pseudototais de Mn, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn em solos, estéril e rejeito da mineração de manganês no sudeste da Amazônia, Parauapebas- PA, Brasil....	42
Figura 3 - Análise de componentes principais entre propriedades e concentrações de EPTs no solo de floresta, estéril e rejeito. ....	44
Figura 4 - Fracionamento químico de Mn, Ba, Cu, Zn, Pb, Ni e Mo em solos, estéril e rejeito da mineração de manganês no sudeste da Amazônia, Parauapebas - PA, Brasil...	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades químicas e granulometria dos solos, estéril e rejeito de mineração de Mn no sudeste da Amazônia, Parauapebas- PA, brasil.....	39
Tabela 2 - Fator de enriquecimento (EF), fator de contaminação (CF), índice de geoacumulação (Igeo) e índice de risco ecológico potencial (RI) de Ba, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn em estéril e rejeito da mineração de manganês.....	46
Tabela 3 - Código de avaliação de risco (CAR), fator de contaminação individual (FCI), fator de mobilidade (FM) e fator de contaminação global (FCG) de Mn, Ba, Cu, Zn, Pb, Ni e Mo em estéril e rejeito de mineração de Mn da mina do Azul.....	49



## SUMÁRIO

<b>1 CONTEXTUALIZAÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>1.1 Revisão da literatura</b> .....	<b>11</b>
1.1.1 Mineração .....	11
1.1.2 Origem e comportamento dos Elementos Potencialmente tóxicos no ecossistema .....	12
1.1.3 Elementos Potencialmente Tóxicos em áreas de Mineração de Mn.....	13
1.1.4 Fracionamento químico de elementos potencialmente tóxicos .....	15
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>18</b>
<b>2 PROPRIEDADES E QUALIDADE AMBIENTAL DE ESTÉRIL E REJEITO DA MINERAÇÃO DE MANGANÊS NO SUDESTE DA AMAZÔNIA</b> .....	<b>28</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>28</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1 Introdução</b> .....	<b>30</b>
<b>2.2 Material e métodos</b> .....	<b>31</b>
2.2.1 Área de estudo .....	31
2.2.2 Amostragem e caracterização de solo, estéril e rejeito .....	32
2.2.4 Extração sequencial BCR .....	36
2.2.5 Índices de fracionamento químico .....	37
2.2.6 Análise estatística .....	38
<b>2.3 Resultados e discussão</b> .....	<b>38</b>
2.3.1 Caracterização das amostras para parâmetros de fertilidade .....	38
2.3.2 Concentrações pseudototais de EPTs .....	41
2.3.3 Análise de Componentes Principais.....	44
2.3.4 Índices ambientais.....	45
2.3.5 Extração sequencial e índices de fracionamento químico .....	47
<b>2.4 CONCLUSÃO</b> .....	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>51</b>
<b>Anexos</b> .....	<b>60</b>
<b>Anexo 1 – Valores de recuperação dos EPTs em porcentagem</b> .....	<b>60</b>
<b>Anexo 2 – Autovalores das dimensões na Análise de Componentes Principais (ACP).</b> .....	<b>61</b>
<b>Anexo 3 – Valores de componentes das dimensões da Análise de Componentes Principais (PCA).</b> .....	<b>62</b>

## 1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O manganês (Mn) é um metal encontrado em diferentes ambientes geológicos, nas formas de óxidos, hidróxidos, silicatos e carbonatos. A importância econômica deste metal está fortemente associada à indústria siderúrgica (IMNL, 2020), na qual é utilizado como desoxidante, desulfurante e elemento liga (Steenkamp et al., 2018). A África do Sul detém a maior reserva mundial e o Brasil ocupa o terceiro lugar nesse ranking (Dias e Caxito, 2018), cujas reservas e produção são de elevada expressão no cenário internacional. Apesar de sua abundância na crosta terrestre, o Mn é tido como um elemento estratégico em função de seu grande emprego e sua distribuição geográfica, sendo um mercado bastante atrativo para países de economia emergente como o Brasil (Heider e Amarante, 2018).

O Sumário Mineral Brasileiro revelou que as maiores reservas de Mn no território brasileiro estavam distribuídas em quatro estados (Brasil, 2016): Minas Gerais (182.200 t/ano), Pará (69.300 t/ano), Amapá (9.700 t/ano) e Mato Grosso do Sul (7.500 t/ano). Em 2019, o Sindicato das Indústrias Minerárias do Estado do Pará (Simineral, 2019) registrou mais de um milhão de toneladas do minério exportado, produzidos principalmente pela mina do Azul, localizada na província Mineral de Carajás, no Sudeste paraense. As atividades nessa mina iniciaram em 1985 e desde março de 2020 as operações estão suspensas, devido às revisões estratégicas (Estados Unidos, 2022). Entretanto, esta mina ainda é considerada a mais importante do país em função da usina de beneficiamento do minério e o alto teor de Mn que é indispensável para a produção de ferroligas (Athayde et al., 2015). Após sua paralisação, a produção em toneladas de minério contido diminuiu 66,23% de acordo com o Boletim do setor Mineral (MME, 2021).

Os depósitos do Azul estão alojados em sequência sedimentar proterozóica, onde a Formação Azul é responsável por hospedar esses minérios de Mn (Araújo e Silva, 2018). Como efeito, o suprimento do Mn nesse depósito está relacionado com a natureza química da Formação Azul e a complexa mineralização do Mn, no qual alguns metais e metalóides são precipitados em meio ácido e introduzidos na estrutura cristalina dos minerais que compõem os minérios de Mn, tais como bário (Ba), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (Costa et al., 2005; Luz e Liz, 2008; Reis, 2010).

Conforme a extração e o tipo de beneficiamento (Alves et al., 2020) o estéril e rejeito (material represado após etapas de beneficiamento), podem ter variáveis teores de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), que são preocupantes devido à sua toxicidade, persistência e natureza não biodegradável no ambiente do solo (Wen et al., 2022). Para avaliar os impactos no ecossistema, as concentrações pseudototais dos EPTs são quantificadas por meio de ataques

ácidos que liberam metais ligados à matéria orgânica, aos óxidos e a outras frações minerais, com exceção da fração silicatada (USEPA, 1996). Contudo, essas concentrações refletem apenas as origens geológicas dos solos, bem como os insumos antropogênicos, como poluentes de processos industriais, sendo indicadores insuficientes de mobilidade e biodisponibilidade (Gabarrón et al., 2019). Por isso, é necessário a realização do fracionamento químico, que é um procedimento realizado para quantificar a fração lábil dos EPTs e avaliar a sua toxicidade e mobilidade no solo (Mngadi et al., 2020). Isso porque os EPTs podem se apresentar em diferentes formas químicas e, algumas dessas formas, podem estar contribuindo para a biodisponibilidade desses elementos no meio ambiente (IUPAC, 2019).

Os metais e metalóides ligados à fração trocável estão facilmente disponíveis para a biota; enquanto que nas frações redutíveis (associados a óxidos de Fe e Mn) e oxidáveis (ligados a sulfetos e matéria orgânica) esses elementos podem estar relativamente biodisponíveis ou fortemente retidos, dependendo das variabilidades bióticas e abióticas (Ma et al., 2022); já aqueles identificados na fração residual estão indisponíveis, o que significa que não apresentam potencial para serem liberados para o meio (Martins et al., 2013). Assim, a especiação de EPTs e a dinâmica entre as diferentes frações geoquímicas é fundamental para o entendimento da biodisponibilidade e facilidade de liberação dos metais no meio, contribuindo para a avaliar o risco ecológico (Guo et al., 2021).

Apesar da importância econômica e mineral, não existem estudos sobre as concentrações pseudototais de EPTs e os níveis de contaminação dos materiais gerados na mina do Azul. Por isso, conhecer as propriedades, concentrações e os riscos associados ao estéril e rejeito, é indispensável para conduzir medidas que evitem danos ao ambiente, como a revegetação, que foi efetuada no complexo do Azul, como determina a Constituição Federal de 1988, art. 225, inciso IV. Esta medida é realizada em áreas pós-mineradas, porém, há poucos registros científicos em minas de Mn no Brasil, incluindo Serra do Navio - AP (Drumond, 2000), Monte Urucum - MS (Veríssimo e Valcarcel, 1992) e Barragem do Kalunga - PA (Ribeiro et al., 2018). As informações também podem subsidiar novas tecnologias que permitam uma utilização mais eficiente e sustentável do estéril e rejeito, preservando as reservas ambientais e evitando prejuízos ao meio ambiente e à saúde humana.

Diante do exposto, este estudo originou-se a partir da hipótese de que a geologia local e a atividade de mineração influenciam nas propriedades, nos teores e nas frações biodisponíveis de EPTs em solos, pilhas de estéril e no rejeito. Desta maneira, os objetivos do presente trabalho foram obter informações quanto às características físicas e químicas, avaliar

os riscos ambientais associados à presença de EPTs em pilhas de estéril e rejeito de Mn e o potencial de disponibilização desses elementos para o meio ambiente.

## **1.1 Revisão da literatura**

### **1.1.1 Mineração**

A atividade de mineração é um empreendimento fundamental para o desenvolvimento da sociedade. Os recursos metálicos e minerais são essenciais para o fornecimento de energia, alimentos, transporte, telecomunicações e infraestrutura (Mukhuty et al., 2022). A mineração é o conjunto de atividades necessárias para obter um produto mineral bruto, concentrado ou aglomerado, destacando-se entre as atividades, a lavra (extração e transporte) e o beneficiamento (britagem, moagem, lavagem, classificação, concentração e/ou aglomeração) (Mesquita et al., 2016). Existem diversos processos geológicos que contribuem para a formação de depósitos minerais contendo um ou mais metais ou minerais economicamente viáveis (Cordani e Juliani, 2019). Porém, um depósito mineral é finito em tamanho, levando à necessidade de encontrar incessantemente mais depósitos lavráveis para continuar a atender às crescentes demandas (Giese, 2022).

Os minerais podem ser divididos em duas grandes categorias: minerais não metálicos e os metálicos. Os minerais não metálicos podem ser subdivididos em: rochas e minerais industriais, como calcário, rochas ornamentais e de revestimento, materiais para construção civil, agrominerais, minerais energéticos, pedras preciosas e semipreciosas e água mineral (Cesário Neto, 2019; Damasceno, 2017). Os minerais metálicos podem ser distribuídos em três categorias: metais ferrosos, como ferro (Fe), nióbio (Nb), manganês e cromo (Cr); não ferrosos, como alumínio (Al), cobalto (Co), cobre, zinco, terras-raras, vanádio (V); e metais preciosos, como prata e ouro (Luz e Lins, 2008; Martins et al., 2014).

O Brasil possui 9.415 minas em regime de concessão de lavra, 2% é de grande porte, 11% de médio porte e 87% é formada por micro e pequenas empresas, além de 1.820 lavras garimpeiras (IBRAM, 2022; Goldberg, 2019). À medida que a mineração cresce, os impactos socioambientais também são significativos, especialmente na mineração artesanal que é realizada de maneira informal, semirudimentar, possui mão-de-obra pouco qualificada e executada, em sua maioria, sem licenciamento ambiental ou planejamento prévio que mitigue os danos ambientais. Este tipo de mineração, pode ocasionar impactos maiores do que a mineração industrial de grande escala (MME, 2018; Brasil, 2020; Otelo, 2018).

Em contrapartida, a mineração industrial utiliza recursos capazes de melhorar a

eficiência na proteção ambiental, como a implementação da economia circular que agrega valor aos resíduos gerados (rejeitos), além dos relatórios de sustentabilidade e certificações responsáveis (Kinnunen e Kaksonen, 2019; Spooren et al., 2020). Nesse setor, a inovação ambiental tecnológica é a principal ferramenta para mitigar os impactos ambientais, minimizar o consumo de energia e recursos nas minas, fechar os ciclos e reduzir perdas significativas (Sharma et al., 2022).

A engenharia verde pode garantir um ciclo de recursos mais sustentável e possibilitar melhoras tanto na gestão dos resíduos, quanto no desenvolvimento de novas tecnologias de produção. Isso porque o grande desafio de uma empresa de grande porte é equilibrar o conjunto de questões sociais, ambientais e econômicas (Whitworth et al., 2022). É importante salientar, que estas modificações possuem um tempo de aperfeiçoamento para serem consideradas as “melhores técnicas disponíveis”, de modo que estas novas tecnologias também devem apresentar benefícios econômicos para a organização (Balci e Kumral, 2022).

#### 1.1.2 Origem e comportamento dos Elementos Potencialmente tóxicos no ecossistema

Os EPTs podem ser essenciais nos organismos em doses não nocivas, como é o caso dos elementos Mn, Fe, Cu e Zn que podem servir como micronutriente para plantas, enquanto que Ba, Cd, Cr, Co, Pb, Hb (bóhrrio), Se (Selênio) e V são altamente tóxicos para os seres vivos mesmo em concentrações mínimas (Ali et al., 2019). No ambiente, a interação entre os EPTs e as plantas, os animais e microrganismos varia de acordo com as especificidades de cada ser vivo. Quanto aos teores, mesmo em baixas concentrações, a ação combinada de vários elementos de forma individual ou conjunta com outros produtos químicos orgânicos e sintéticos, pode resultar em efeitos adversos para o ecossistema e em níveis maiores, para a saúde humana (Atangana e Oberholster, 2021; Kortenkamp et al., 2019; Martin et al., 2021)

As fontes naturais de EPTs são provenientes do intemperismo de rochas metálicas, erupções vulcânicas e o transporte de materiais de origem coluvial, fluvial e eólica (Belon et al., 2012; Jaishankar et al., 2014). De forma geral, após a liberação de fontes geogênicas e antropogênicas (como a mineração), os EPTs podem contaminar mananciais superficiais e subterrâneos, sedimentos e solos (Barzegar et al., 2019; Savignan et al., 2021). O Relatório Global de Avaliação da Poluição do Solo (FAO e UNEP, 2021), destaca que a contaminação dos solos degrada a estrutura do solo e os estoques de carbono orgânico, reduz a resiliência do ecossistema terrestre e afeta a capacidade de proteger e garantir a qualidade da água.

A mineração e o processamento de minérios de Mn, bem como, a produção de

ferroligas, são capazes de modificar ciclos geoquímicos, o equilíbrio bioquímico, a mobilidade e acelerar a liberação de EPTs para o ambiente (Fernández-Olmo et al., 2021). Os solos atuam como um sumidouro a longo prazo desses EPTs, que podem ser mobilizados pelos escoamentos da erosão de resíduos de minas, poeiras produzidas durante o transporte de minérios brutos, corrosão de metais e lixiviação, que impacta outros compartimentos ambientais (Chen et al., 2018; Jaskuła et al., 2022), contribuindo para a perda de biodiversidade (Zhang et al., 2022).

Os parâmetros físico-químicos e biológicos, como pH, capacidade de troca catiônica (CTC), teor de matéria orgânica, textura, reações redox, presença e concentração de ligantes orgânicos e inorgânicos e exsudatos radiculares, podem interferir na mobilidade e biodisponibilidade dos EPTs no ambiente (Violante et al., 2010). Com isso, a forma química e a abundância em que um elemento está presente no ambiente influencia sua disponibilidade para absorção por um organismo (Webster et al., 2022).

### 1.1.3 Elementos Potencialmente Tóxicos em áreas de Mineração de Mn

Na Amazônia, o crescimento populacional ao longo da colonização da rodovia Transamazônica, possibilitou o incremento de atividades econômicas, como grandes projetos de mineração, principalmente na região sudeste paraense (Becker, 2013; Cardoso, 2018; Cruz, 2022). A urbanização amazônica relativamente rápida e subsequente, não possuiu infraestrutura adequada, facilitando o acúmulo de EPTs em diversas matrizes geológicas (Silva-Filho et al., 2014). Os comportamentos antropogênicos facilitam a entradas desses elementos no meio ambiente, por meio de atividades como mineração, aplicação inadequada de pesticidas, emissões industriais e domésticas (Li et al., 2021; Yu et al., 2021). Nas atividades minerárias, os EPTs podem ser liberados para o meio ambiente durante as operações de lavra, processamento e transporte de minérios, podendo causar impactos ecológicos e à saúde humana devido sua toxicidade, não biodegradabilidade, persistência e fácil acúmulo nas matrizes do solo e sedimentos (Entwistle et al., 2019; Tian et al., 2019).

Os estados do Pará e Mato Grosso do Sul, representam 90% da produção de Mn no país, sendo a mina do Azul, localizada no município de Parauapebas, estado do Pará, a de maior destaque. Além desses estados, o minério também é extraído em Minas Gerais, Ceará e na Bahia (Santos et al., 2021; Silveira, 2020; Souza, 2009). A presença de EPTs pode ter forte relação com a mineralogia dos minérios de Mn, que é variada e complexa. Na mina do Azul, os minérios estão fortemente enriquecidos com EPTs devido às substituições que ocorrem na estrutura cristalina dos minerais e da natureza química da bacia Águas Claras (Reis, 2010). Na mina de

Urucum (Corumbá - MS), os EPTs, além de poderem ser adsorvidos às argilas, também protagonizam substituições iônicas. No caso da mina Morro da Mina (Conselheiro Lafaiete - MG), há uma maior quantidade de minerais que podem possuir substituições iônicas e isomórficas por um ou mais EPTs (Candia e Girardi, 1979).

Atualmente, as jazidas de Conselheiro Lafaiete – MG e Serra do Navio – AP estão esgotadas, além de baixas reservas e operações no Mato Grosso (Urucum) e na Bahia. No Pará, a mina do Azul ainda é a principal mina manganésifera do Brasil (Costa, 2017), mas suas operações foram paralisadas em 2020 para revisões estratégicas (Estado Unidos, 2022). Devido a este cenário, a maioria dos estudos sobre essas minas são de cunho mineralógico (Angerer et al., 2021; Apolo e Figueira, 2018; Araújo et al., 2021; Almeida, 2010; Costa, 2017; Figueira et al., 2013; Huang et al., 2021; Mendes et al., 2019; Pereira et al., 2014; Polgári et al., 2021; Reis et al., 2010; Salgado et al., 2019; Vélchez, 2016; Viana et al., 2009). Portanto, há uma escassez de dados quanto à presença de EPTs e os riscos ecológicos associados em minas de Mn no Brasil. Com exceção de alguns estudos sobre a exposição de EPTs em municípios do estado do Amapá, os quais apontam graves danos ambientais que refletem na saúde da população (Bundschuh et al., 2021; Eline et al., 2017; Lima et al., 2007).

Entre as maiores reservas mundiais de Mn, os depósitos africanos paleoproterozóicos (Beukes et al., 2016) de Kalahari (África do Sul) e Moanda (Gabão), além de possuírem semelhanças geoquímicas (idade e configuração geológica) com alguns depósitos brasileiros (Cabral et al., 2019; Chisonga et al., 2012; Roy, 2006, Santos et al., 2021; Salgado et al., 2019), também registraram episódios de contaminação. Em Moanda, no Gabão, os níveis de Cu, Fe, Al, Mn, Zn, Ni, Cr e Co em solos agrícolas, estão acima dos limites críticos de toxicidade recomendados para a segurança alimentar, aumentando o risco de contaminação, especialmente por Mn que atingiu uma concentração crítica de  $240.000 \text{ mg kg}^{-1}$  (Ndong et al., 2021). Em Gana, também foram relatados impactos ambientais e ameaças à saúde humana decorrentes da mineração de Mn e Ouro (Au) (Emmanuel et al., 2018; Tay et al., 2019). A mineração Mn na região de Gana, foi relacionada com a degradação dos corpos d'água superficiais e subterrâneos e ao aumento do risco de contaminação em crianças e adultos nessas áreas (Asare-Donkor e Adimado, 2020; Ewusi et al., 2022).

Na China, em uma área de mineração de Mn em Xiangtan (sul da China central), foi detectado a contaminação severa por Mn ( $8.853,42 \text{ mg kg}^{-1}$ ), cádmio (Cd) e Pb no solo e na lavoura, impactando a cadeia alimentar e sendo um risco significativo para a saúde da população (Jiang, et al., 2020). Em Changyang, houve poluição considerável por Mn ( $206 \text{ mg kg}^{-1}$ ) a montante e a jusante do rio Danshui, onde a exploração de Mn na região foi a principal

fonte dessa poluição (Liu et al., 2021). Nas minas de Mn de Nancha, Xiangjiang e Huayuan, também no sul do país, o Mn atingiu uma concentração maior ( $4.710,64 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e foi o EPT predominante na superfície do solo das minas, seguidos Cr, Zn, Cu, Pb e Cd.

Na Austrália, a mineração de Mn tem afetado a vida selvagem de uma espécie de animal carnívoro (conhecidos como “quolls do norte”), que vive próximo de instalações de extração, processamento e armazenamento de Mn em Groote Eylandt, território do Norte. A poeira de Mn conduziu ao acúmulo do elemento ( $2.791 \mu\text{g m}^{-3}$ ) nos pelos, testículos e em duas regiões do cérebro desse animal, onde a exposição pode causar efeitos reprodutivos e nerológicos adversos nessa e em outras espécies da vida selvagem (Nasir et al., 2018).

No depósito de Mn, em Nikopol, na Ucrânia, o teste de crescimento em plantas, revelou que o nível de toxicidade no solo das proximidades é baixo, assim como o nível de periculosidade da escória. Apesar disso, o Mn excedeu ( $3.300 \text{ mg kg}^{-1}$ ) o limite máximo de concentração permitida ( $1.500 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e alcançou juntamente com o Zn, um índice de risco elevado (1,15), principalmente na direção oeste da região (Makarova e Yarusova, 2020).

#### 1.1.4 Fracionamento químico de elementos potencialmente tóxicos

A extração sequencial compreende uma variedade de metodologias comumente aplicadas para avaliar a mobilidade de EPTs e fornecer informações detalhadas como origem, modo de ocorrência, disponibilidade biológica e físico-química, mobilização e transporte de metais em sedimentos, solos e outras matrizes ambientais (Milačič et al., 2012; Qureshi et al., 2020). A especiação química é importante para os estudos de contaminação ambiental, porque o comportamento dos EPTs em sistemas naturais depende das formas, interações bióticas e abióticas, bem como das quantidades que estão presentes no ambiente (Zhao et al., 2021).

Quanto à técnica, a extração sequencial submete uma amostra sólida (solo, sedimento ou outras matrizes) à ataques sucessivos com reagentes que possuem propriedades químicas diferentes (acidez, potencial redox ou propriedades de complexação), em que cada extrato inclui uma parte dos EPTs associado com a amostra (Świetlik e Trojanowska, 2022). Os procedimentos mais adotados são os desenvolvidos por Tessier et al. (1979) e pela Bureau Community of Reference – BCR (Ure et al., 1993), este último foi proposto devido à diversidade de procedimentos e à falta de uniformidade em diferentes protocolos. O BCR harmonizou os esquemas de extração sequencial para análise de sedimentos (Okoro et al., 2012), já que o método de Tessier foi desenvolvido apenas para solos (Tang et al., 2018). Após seis anos, o BCR foi adaptado e validado (BCR-701) como resultado de estudos colaborativos



(Rauret et al, 1999; Sahuquillo et al, 1999).

O principal fator que diferencia esses dois métodos é a quantidade de frações, no método Tessier, as frações são separadas em cinco etapas (troçável, carbonácea, oxidável, redutível e residual), enquanto que no protocolo BCR apenas quatro frações são consideradas (troçável, redutível, oxidável e residual) e os EPTs ligados a carbonatos são extraídos na fração troçável (Alan e Kara, 2019). Além dos processos, também há diferença na quantidade e a molaridade dos reagentes entre estes métodos (Gabarrón et al., 2019). O método BCR utiliza baixos valores de pH e alta proporção entre líquido/sólido (Ure et al., 1993; Gleyzes et al., 2002)

No procedimento BCR, a extração com ácido acético (HCl) determina os EPTs solúveis em água, troçáveis e ligados a carbonatos, os quais são retidos na superfície do solo por interação eletrostática e co-precipitados com carbonatos. As formas solúveis em água e troçáveis são consideradas potencialmente móveis e biodisponíveis para a biota (Hlavay et al., 2004; Violante et al., 2010). A fração redutível, determina por meio de uma solução de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ ), os EPTs instáveis em condições redutoras que são ligados a óxidos e hidróxidos de Fe e Mn. A fração oxidável, degrada a matéria orgânica em condições oxidantes com uma solução de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e acetato de amônio ( $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$ ), extraíndo os EPTs ligados aos sulfetos. Por fim, ocorre a digestão pseudototal do resíduo das etapas anteriores dissolvendo os EPTs retidos na estrutura cristalina do mineral (Bacon e Davidson, 2008; Rosado et al., 2016).

Os EPTs associadas a carbonatos, óxidos de Fe, Mn e matéria orgânica podem ser considerados relativamente biodisponíveis ou fortemente retidos, o que varia em função dos atributos físicos e químicos dos solos e sedimentos, possuindo grande influência na geoquímica do solo. Enquanto que os metais incorporados nas estruturas cristalinas das argilas são relativamente inativos (Amnai et al., 2021; Qasim e Motelica-Heino, 2014). A fração solúvel (fase aquosa), fornece um meio móvel para reações químicas, como transferência e circulação de metais do solo para organismos terrestres e aquáticos. Por esse motivo, esta é a fração mais vulnerável às mudanças abióticas e bióticas e indispensável para avaliar o potencial de mobilidade e biodisponibilidade desses metais e assim, caracterizar o risco ecológico atual e potencial (Baird e Cann, 2011).

Na Eslováquia, o fracionamento químico de amostras coletadas em solo de várzeas afetadas pela mineração, revelaram que Cd, Zn e Pb estavam associados principalmente às frações troçáveis e redutíveis, enquanto que o Cu estava presente principalmente na fração oxidável, indicando maior mobilidade e biodisponibilidade na ordem  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ . Além disso, todo transporte a jusante de sólidos em suspensão foi uma fonte de EPTs para solos, que

ocasionou contaminação em terras agrícolas distantes nas colinas de Podunajská pahorkatina (Kanianska et al., 2022).

A extração sequencial de amostras coletadas em solos ao longo de três rios e nos rejeitos da mina de Antimônio Stolice, na Sérvia, apontou que os óxidos de Fe-Mn são responsáveis por mobilizar EPTs em sistemas aquáticos sob condições oxidantes, sendo os principais sumidouros de Cd, As (arsênio), Pb e Sb (Antimônio). Além disso, eventos hidrológicos como inundações periódicas, podem facilitar o acesso dos EPTs na fração mais biodisponível, representando um risco para o meio ambiente (Randelović et al., 2020). Estudos pioneiros nos Estados Unidos e na Índia, também identificaram EPTs na fração redutível em condições oxidantes e riscos ecológicos associados (Brook e Moore, 1988; Singh et al., 1999).

No Brasil, a especiação química de amostras coletadas em campos agrícolas em uma região rural no entorno de uma mina U (urânio) nos municípios de Caldas e Poços de Caldas, Minas Gerais, revelou que a mobilidade na fração solúvel que é a de maior interesse ambiental (lábil), decresceu de acordo com a ordem: Ni > Zn > Ba > Cu > Mn > Co > Cd > As > Cr > U > Pb, onde qualquer extensão da contaminação do solo para as lavouras pode prejudicar a saúde humana, via cadeia alimentar (Galhardi et al., 2020).

Na Amazônia oriental, o fracionamento químico em uma área de mineração artesanal de Cu, revelou que 61% do teor de Cu estão concentrados nas frações mais reativas (trocáveis, redutíveis e oxidáveis), no qual o estéril artesanal e o rejeito de rocha artesanal corresponderam a 13% e 19% das concentrações pseudototais, respectivamente (Covre et al., 2022). Na mina de ouro de Serra Pelada (sudeste amazônico), o Ba possuiu altas concentrações nas formas de maior mobilidade na área de mineração, no qual o revolvimento do solo durante a extração do minério, pode ter contribuído para o acesso do Ba as formas mais móveis (Pereira et al., 2020). Na região amazônica, as altas temperaturas e precipitação pluviométrica influenciam na dispersão e reatividade de EPTs (Moreira et al., 2018; Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019), tendo em vista que altas concentrações desses elementos na fração trocável têm o maior potencial de causar risco à biota, pela dispersão do solo, água e rejeitos (Souza Neto et al., 2020).

## REFERÊNCIAS

- Alan, M., Kara, D., 2019. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey. *Talanta*, 194, 189–198. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.10.030>
- Ali, H., Khan, E., Ilahi, I., 2019. Environmental chemistry and ecotoxicology of hazardous heavy metals: Environmental persistence, toxicity, and bioaccumulation. *Journal of Chemistry*, 2019. <https://doi.org/10.1155/2019/6730305>.
- Alves, W., Ferreira, P.; Araújo, M., 2020. Challenges and pathways for Brazilian mining sustainability. *Resources Policy*, p. 101648.
- Almeida, A. B., 2010. Caracterização químico-mineralógica de minérios de manganês. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, 87f. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-8QVJQY>.
- Amir Abdul Nasir, A. F., Cameron, S. F., von Hippel, F. A., Postlethwait, J., Niehaus, A. C., Blomberg, S., Wilson, R. S., 2018. Manganese accumulates in the brain of northern quolls (*Dasyurus hallucatus*) living near an active mine. *Environmental Pollution*, 233, 377–386. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.10.088>.
- Amnai, A., Radola, D., Choulet, F., Buatier, M., Gimbert, F., 2021. Impact of ancient iron smelting wastes on current soils: Legacy contamination, environmental availability and fractionation of metals. *Science of The Total Environment*, 776, 145929. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145929>.
- Angerer, T., Hagemann, S.G., Walde, D. H. G., 2021. Diagenetic and supergene ore forming processes in the iron formation of the Neoproterozoic Jacadigo Group, Corumbá, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 108, 102902. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102902>.
- Apolo, B., Figueira, M., 2018. Os rejeitos da indústria mineral de mn da amazônia para a produção de materiais de óxidos de mn importância tecnológica. <https://repositorio.ufopa.edu.br/jspui/handle/123456789/186>.
- Araújo, R. N., Sousa, M. J., 2018. Área de Relevante Interesse Mineral, Província Mineral de Carajás, PA: estratigrafia e análise do minério de Mn de Carajás, áreas Azul, Sereno, Buritirama e Antônio Vicente. In: Belém, CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Technical report, p. 198. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/20421>.
- Araújo Filho, R. C., Nogueira, A. C. R., Araújo, R. N., 2020. New stratigraphic proposal of a Paleoproterozoic siliciclastic succession: Implications for the evolution of the Carajás Basin, Amazonian craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 102, 102665. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102665>.
- Araújo, R., Filho, R. A., Costa, L., 2021. Tectono-sedimentary evolution of the Paleoproterozoic succession of the Carajás Basin, southeastern Amazonian Craton, Brazil: Insights from sedimentology, stratigraphy, and U–Pb detrital zircon geochronology. *Precambrian Research*, 362, 106290. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2021.106290>.
- Asare-Donkor, N. K., Adimado, A. A., 2020. Groundwater quality assessment in the Northern and Upper East Regions of Ghana. *Environmental Earth Sciences*, 79, 1–19. <https://doi.org/10.1007/S12665-020-08956-X/TABLES/9>.
- Atangana, E., Oberholster, P. J., 2021. Using heavy metal pollution indices to assess water quality of surface and groundwater on catchment levels in South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 182, 104254. <https://doi.org/10.1016/J.JAFREARSCI.2021.104254>.
- Brasil, Departamento Nacional de Produção Mineral., 2016. Sumário Mineral. Coordenadores Lima, T. M., Neves, C. A. R. Brasília: DNPM, 2018. 131 p. ISSN 0101 2053.

- Brasil, 2020. Ministério Público Federal. Câmara de coordenação e Revisão, 4. Mineração ilegal de ouro na Amazônia: marcos jurídicos e questões controversas. Brasília: MPF, 7, 259 p. Disponível em: <http://www.mpf.mp.br/atuacao-tematica/ccr4/da-dos-da-atuacao/publicacoes/roteiros-da-4a-ccr/ManualMineraoIlegaldoOuro-naAmazniaVF.pdf>.
- Balci, M., Kumral, M., 2022. Building an innovation strategy and culture on the structural characteristics of the mining industries. *Resources Policy*, 78, 102936. <https://doi.org/10.1016/J.RESOURPOL.2022.102936>.
- Barzegar, R., Asghari Moghaddam, A., Soltani, S., Baomid, N., Tziritis, E., Adamowski, J., Inam, A., 2019. Natural and anthropogenic origins of selected trace elements in the surface waters of Tabriz area, Iran. *Environmental Earth Sciences*, 78, 1–12. <https://doi.org/10.1007/S12665-019-8250-Z/TABLES/5>.
- Bacon, J. R.; Davidson, C. M., 2008. Is there a future sequential chemical extraction?. *Analyst*. 133, 25-46. <http://dx.doi.org/10.1039/b711896a>.
- Baird, C., Cann M., 2011. Química Ambiental. Port Joy: Bookman, 4<sup>a</sup> ed., 844.
- Becker, B., 2013. A urbe amazônica. 1. ed. Rio de Janeiro: Garamond, 88p. ISBN: 9788576172963.
- Belon, E., Boisson, M., Deportes, I., Eglin, T. K., Feix, I., Bispo, A. O., Galsomies, L., Leblond, S., Guellier, C. R., 2012 An inventory of trace elements inputs to French agricultural soils. *Sci.Total Environ.*, 15, 87-95. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.011>.
- Beukes, N. J., Swindell, E. P. W., Wabo, H., 2016. Manganese deposits of Africa. *Episodes*, 39, 285–317. <https://doi.org/10.18814/EPIIUGS/2016/V39I2/95779>
- Brook, E. J., Moore, J. N., 1988. Particle-size and chemical control of As, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in bed sediment from the Clark Fork River, Montana (U.S.A.). *Science of The Total Environment*, 76, 247–266. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(88\)90111-8](https://doi.org/10.1016/0048-9697(88)90111-8).
- Bundschuh, J., Schneider, J., Alam, M. A., Niazi, N. K., Herath, I., Parvez, F., Tomaszewska, B., Guilherme, L. R. G., Maity, J. P., López, D. L., Cirelli, A. F., Pérez-Carrera, A., Morales-Simfors, N., Alarcón-Herrera, M. T., Baisch, P., Mohan, D., Mukherjee, A., 2021. Seven potential sources of arsenic pollution in Latin America and their environmental and health impacts. *Science of The Total Environment*, 780, 146274. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.146274>.
- Cabral, A. R., Armin, Z., Viana, N. C. S., Castro, M. P., Frantisek, L., Queiroga, G., 2019. Alabandite (MnS) in metamorphosed manganese rocks at Morro da Mina, Brazil: palaeoenvironmental significance. *Geoscienceworld.Org*. <https://pubs.geoscienceworld.org/eurjmin/article-abstract/31/5-6/973/572837>.
- Candia, M. A. F., Girardi, V. A. V., 1979. The Lafaiete Formation at Morro da Mina, Lafaiete District, Minas Gerais: Metamorphic Aspects. *Boletim IG, Instituto de Geociências, USP*, 10, 19 – 30.
- Cardoso, D. M., 2018. Mineração e subdesenvolvimento: impactos da atividade mineradora nos municípios de Canaã dos Carajás, Marabá e Parauapebas (2004 -2015). Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Economia, São Paulo. Disponível em: [www.tcpdf.org](http://www.tcpdf.org).
- Cesário Neto, E. D., 2020. Os impactos da Indústria 4.0 na mineração. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Ciências Econômicas), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 78 f. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/28296>
- Cordani, U. G., Juliani, C., 2019. Potencial mineral da Amazônia: problemas e desafios. *Potencial mineral de la Amazonia: problemas y desafios*. 6, 91-108. <https://doi.org/10.14201/reb201961191108>.
- 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. *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126688. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126688>.
- Costa, M. L., Fernandez, O. J. C., Requelme, M. E. R., 2005. Depósito de manganês do Azul, Carajás: estratigrafia, mineralogia, geoquímica e evolução geológica. In: Marini J., Queiroz E.T., Ramos B.W. (eds.). *Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia*. Brasília, DNPM, FINEP, ADIMB, p. 227-333.
- Costa, F. F. O., 2017. A sucessão siliciclástica Paleoproterozóica associada ao depósito de manganês do Azul da Serra dos Carajás. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, Brasil, 62f. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/9438>.
- Chen, Y., Jiang, Y., Huang, H., Mou, L., Ru, J., Zhao, J., Xian, S., 2018. Long-term and high-concentration heavy-metal contamination strongly influences the microbiome and functional genes in Yellow River sediments. Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718317509>.
- Chisonga, B., Gutzmer, J., Beukes, N., Huizenga., 2012. Nature and origin of the protolith succession to the Paleoproterozoic Serra do Navio manganese deposit, Amapa Province, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*. 143, 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2011.06.006>.
- Cruz, L.O., 2022. Migração e ocupações de maranhenses no sudeste do Pará: um estudo de caso a partir da moderna mineração em Parauapebas. Tese (Doutorado), Universidade Estadual Paulista (UNESP). Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/236500>.
- Damasceno, G. C., 2017. Geologia, mineração e meio ambiente. Cruz das Almas, Bahia: UFRB, 64p. Disponível em: [https://www2.ufrb.edu.br/ead/images/imagensACESSE/Geologia\\_Minera%C3%A7%C3%A3o\\_e\\_Meio\\_Ambiente.pdf](https://www2.ufrb.edu.br/ead/images/imagensACESSE/Geologia_Minera%C3%A7%C3%A3o_e_Meio_Ambiente.pdf).
- Duodu G.O., Goonetilleke A., Ayoko G.A., 2016. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metal in Brisbane River sediment. *Environ Polut* 219, 1077-1091. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.09.008>.
- Dias, T. G., Caxito, F., 2018. Recursos minerais de Minas Gerais - Manganês. Companhia de desenvolvimento de Minas Gerais. Disponível em: [http://recursomineralmg.codemge.com.br/substanciasminerais/manganes/#:~:text=O%20min%C3%A9rio%20de%20mangan%C3%AAs%20%C3%A9,ROM%20\(Run%20of%20Mine\)](http://recursomineralmg.codemge.com.br/substanciasminerais/manganes/#:~:text=O%20min%C3%A9rio%20de%20mangan%C3%AAs%20%C3%A9,ROM%20(Run%20of%20Mine)).
- Entwistle, J. A., Hursthouse, A. S., Marinho Reis, P. A., Stewart, A. G., 2019. Metalliferous Mine Dust: Human Health Impacts and the Potential Determinants of Disease in Mining Communities. *Current Pollution Reports*, 5, 67–83. <https://doi.org/10.1007/S40726-019-00108-5/TABLES/2>.
- Estados Unidos. Comissão de Valores Mobiliários. Relatório Anual, de acordo com a seção 13 ou 15 (d) da Lei de mercado de capitais de 1934. Washington, D.C.: CVM, 2022. Disponível em: <http://vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Documents/Form%2020F%20-%202021.pdf>
- Emmanuel, A. Y., Jerry, C. S., Dzigbodi, D. A., 2018. Review of Environmental and Health Impacts of Mining in Ghana. *Journal of Health and Pollution*, 8, 43–52. <https://doi.org/10.5696/2156-9614-8.17.43>.
- Ewusi, A., Sunkari, E. D., Seidu, J., Coffie-Anum, E., 2022). Hydrogeochemical characteristics, sources and human health risk assessment of heavy metal dispersion in the mine pit water–surface water–groundwater system in the largest manganese mine in

- Ghana. *Environmental Technology Innovation*, 26, 102312. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2022.102312>.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations., UNEP., United Nations Environment Programme., 2021. Global assessment of soil pollution. Global Assessment of Soil Pollution. <https://doi.org/10.4060/CB4827EN>.
- Fernández-Olmo, I., Mantecón, P., Markiv, B., Ruiz-Azcona, L., Santibáñez, M., 2021.. A Review on the Environmental Exposure to Airborne Manganese, Biomonitoring, and Neurological/Neuropsychological Outcomes. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 254, 85–130. [https://doi.org/10.1007/398\\_2020\\_46/COVER](https://doi.org/10.1007/398_2020_46/COVER).
- Figueira, B. A. M., Angélica, R. S., Costa, M. L., Biggemann, D., Mercury, J. M. R., Pöllmann, H., 2013. Hydrothermal synthesis of Na-birnessite-type material using ores from Carajás (Amazon Region, Brazil) as Mn source. *Microporous and Mesoporous Materials*, 179, 212–216. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.011>.
- Galhardi, J. A., de Mello, J. W. V., Wilkinson, K. J., (2020). Bioaccumulation of potentially toxic elements from the soils surrounding a legacy uranium mine in Brazil. *Chemosphere*, 261, 127679. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127679>.
- Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M., 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 451-467. [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(02\)00603-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00603-9).
- Giese, E. C., 2022. Strategic minerals: Global challenges post-COVID-19. *The Extractive Industries and Society*, 101113. <https://doi.org/10.1016/J.EXIS.2022.101113>
- Gillings, M. M., Fry, K. L., Morrison, A. L., Taylor, M. P., 2022. Spatial distribution and composition of mine dispersed trace metals in residential soil and house dust: Implications for exposure assessment and human health. *Environmental Pollution*, 293, 118462. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2021.118462>.
- Goldberg, S. Setor de mineração traça estratégias para a retomada. *Valor Econômico*. Disponível em: <https://valor.globo.com/empresas/noticia/2019/09/09/setor-de-mineracao-traca-estrategias-para-a-retomada.ghtml>.
- Guo, Z., Yang, J., Sarkodie, E.K., Li, K., Deng, Y., Meng, D., Miao, B., Liu, H., Liang, Y., Yin, H., Liu, X., Jiang, L., 2021. Vertical distribution of the toxic metal(loid)s chemical fraction and microbial community in waste heap at a nonferrous metal mining site. *Ecotoxicol Environ Saf* 228, 113037. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2021.113037>
- Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W. W., Stingeder, G. J., 2004. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions: (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 76, 415–442. <https://doi.org/10.1351/PAC200476020415/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- Heider, M., Amarante, J. L., 2018. Evolução da produção do manganês no Brasil. In *the mine*, ed. 72 e 73, março/abril 2018. Disponível em: <https://www.inthemine.com.br/site/evolucao-da-producao-do-manganes-no-brasil/>.
- Huang, Q., Viehmann, S., Walde, D. H. G., Li, W., 2021. Iron isotope constraints on the metal source and depositional environment of the Neoproterozoic banded iron- and manganese deposits in Urucum, Brazil. *Geochemistry*, 81, 125771. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMER.2021.125771>.
- IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. Rejeitos da Mineração como Potenciais Remineralizadores de Solos e Fertilizantes Naturais. 2022, Painel 3: Recursos Potenciais da Mineração. As Perspectivas de Uso de Resíduos Mínero-Metalúrgicos para Remineralizadores Disponível em: <http://antigo.mme.gov.br/documents/36108/411072/3+->

- +As+Perspectivas+de+Uso+de+Res%C3%ADduos+M%C3%ADnero+Metal%C3%B  
Argicos+para+Remineralizadores+-+IBRAM.pdf/272a2d61-a17a-91a4-dae2-  
1e5d96766eb0?version=1.0.
- IMNL. Instituto Internacional de Manganês, 2020. O manganês. Disponível em: <https://www.manganese.org/>.
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2019. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/>.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Ambalagan, N., Mathew, B. B., Beeregowda, K. N., 2014. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip Toxicol.* 7, 60-70. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4427717/>.
- Jaskuła, J., Sojka, M., 2022. Assessment of spatial distribution of sediment contamination with heavy metals in the two biggest rivers in Poland. *Catena*, 211, 105963. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105959>.
- Jeswiet, j.; Szekeres, A., 2016. Energy Consumption in Mining Comminution. *Procedia CIRP*, 48, 140–145. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.250>.
- Kanianska, R., Varga, J., Benková, N., Kizeková, M., Jančová, Ľ., 2022. Floodplain soils contamination assessment using the sequential extraction method of heavy metals from past mining activities. *Scientific Reports.* 12, 1–15. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06929-7>.
- Kinnunen, P. H. M., Kaksonen, A. H., 2019. Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. *Journal of Cleaner Production*, 228, 153–160. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.04.171>.
- Kirchherr, J., Reike, D., Hekkert, M., 2017. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions. *Resources, Conservation and recycling.* 127, 221-232. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344917302835>.
- Kortenkamp, A., Faust, M., Backhaus, T., Altenburger, R., Scholze, M., Müller, C., Ermler, S., Posthuma, L., Brack, W., 2019. Mixture risks threaten water quality: the European Collaborative Project SOLUTIONS recommends changes to the WFD and better coordination across all pieces of European chemicals legislation to improve protection from exposure of the aquatic environment to multiple pollutants. *Environmental Sciences Europe*, 31. <https://doi.org/10.1186/S12302-019-0245-6>.
- Lima, S. E. A., Almeida, A. F., Bezerra, R. M., Braga, F. S., Azevedo, B. O., Milhomem, W. M. C; Silva, A. K. P., Viana, M. A., Moreira, O. S., Dantas, D. S., Gomes, M. R. S., 2017. Biomonitoring through the laboratory evaluation of a population exposed to ores. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, 38, 1–9. <http://rcfba.fcfar.unesp.br/index.php/ojs/article/view/645>.
- Lima, M. O., Faial, K. R. F., Brabo, E. S., Santos, E. C. O., Angélica, R. S., Mendes, R. A., Carneiro, B. S., Sá, L. L. C., Vale, E. R., Jesus, I. M., 2007. Avaliação de arsênio total, de elementos traços e bacteriológica em águas de consumo na comunidade do Elesbão, Município de Santana, estado do Amapá, Brasil. *Cad. Saúde Colet.*, (Rio J.), 467–482. [http://www.cadernos.iesc.ufrj.br/cadernos/images/csc/2007\\_4/artigos/CSC\\_IESC\\_2007\\_4\\_3.pdf](http://www.cadernos.iesc.ufrj.br/cadernos/images/csc/2007_4/artigos/CSC_IESC_2007_4_3.pdf).
- Liu, Z., Kuang, Y., Lan, S., Cao, W., Yan, Z., Chen, L., Chen, Q., Feng, Q., Zhou, H., 2021. Pollution Distribution of Potentially Toxic Elements in a Karstic River Affected by Manganese Mining in Changyang, Western Hubei, Central China. *International Journal of Environmental Research and Public Health.* 18, 1870. <https://doi.org/10.3390/IJERPH18041870>.
- Luz, A. B., Lins, F. A.F, 2008. Rochas & Minerais Industriais Usos e Especificações. 2 Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT. 990p. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/handle/cetem/522>. ISBN: 978-85-61121-37-2

- Ma, T., Luo, H., Huang, K., Tao, X., Sun, J., Lu, G., 2022. Hierarchical health risk assessment and influence factors of an ecological post-restoration oil shale mining area based on metal bioavailability. *Science of The Total Environment* 821, 153480. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.153480>
- Martins, C. A. S. et al., 2013. A dinâmica de metais-traço no solo. *Current Agricultural Science and Technology*, 17, p.383-391, 2013
- Martins, C.; Lima, P. C. R.; Teixeira, L. S.; Teixeira, M. P., Filho, A. P. Q., 2014. Minerais estratégicos e terras-raras. Brasília: Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 241 p. Disponível em: <https://www2.camara.leg.br/a-camara/estruturaadm/altosestudios/pdf/minerais-estrategicos-e-terras-raras>.
- Martin, O., Scholze, M., Ermler, S. McPhie, J. Bopp, S. K., Kienzler, A., Parissis, N., Kortenkamp, A., 2021. Ten years of research on synergisms and antagonisms in chemical mixtures: A systematic review and quantitative reappraisal of mixture studies. *Environment International*. 146, 106206. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412020321619>.
- Mesquita, P. P. D.; Carvalho, P. S. L., Ogando, L. D., 2016. Desenvolvimento e inovação em mineração e metais. *BNDES Setorial*. v.43, p.325-361.
- Mendes, K. C., Figueira, B. A. M., Lavra, T. C. C., Fernandez, O. J. C., Gómez, P. C., Rivas Mercury, J. M., 2019. Hydrothermal synthesis of o-LiMnO<sub>2</sub> employing Mn mining residues from Amazon (Brazil) as starting material. *Materials Letters*. 2, 100012. <https://doi.org/10.1016/J.MLBLUX.2019.100012>.
- Milačić, R., Zuliani, T., Ščančar, J., 2012. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. *Sci. Total Environ*. 426, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.080>.
- MME, Ministério de Minas e Energia, 2018. Diagnóstico Socioeconômico e Ambiental da Mineração em Pequena Escala Brasil (MPE). Relatório do Inventário da Mineração em Pequena Escala das Gemas. São Paulo.
- Mukhuty, S., Upadhyay, A., Rothwell, H., 2022. Strategic sustainable development of Industry 4.0 through the lens of social responsibility: The role of human resource practices. *Business Strategy and the Environment*, 31, 2068–2081. <https://doi.org/10.1002/BSE.3008>.
- Makarova, V. N., Yarusova, S. B., 2020. Estimation of the Soil Toxicity Level in the Areas of Anthropogenic Mineral Deposits by Means of Quantitative Parameters and Biotesting. *Russian Journal of General Chemistry*. 89, 2741–2745. <https://doi.org/10.1134/S1070363219130012>.
- Moreira, L. J. D., da Silva, E. B., Fontes, M. P. F., Liu, X., Ma, L. Q., 2018. Speciation, bioaccessibility and potential risk of chromium in Amazon forest soils. *Environmental Pollution*, 239, 384–391. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2018.04.025>.
- Mukhuty, S., Upadhyay, A., Rothwell, H., 2022. Strategic sustainable development of Industry 4.0 through the lens of social responsibility: The role of human resource practices. *Business Strategy and the Environment*, 31, 2068–2081. <https://doi.org/10.1002/BSE.3008>.
- Nicaise Lepengue, A., Nzengue, E., Mombo, S., Yene Essougou, C., Souviens Tshi-Tshi Ontod, D., Mokea-Niaty, A., Mbatchi, B., 2019. Effet du Manganèse sur la Croissance de la Patate Douce (*Ipomoea batatas* L.) au Gabon. 15, 1857-7881. <https://doi.org/10.19044/esj.2019.v15n24p281>.
- Ndong, A. N. M. M., Bouraïma, A., Bissielou, C., Anguile, J.-J., Makani, T., Ndong, A. N. M. M., Bouraïma, A., Bissielou, C., Anguile, J.-J., Makani, T., 202. Chemical Composition Assessment by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence of Agricultural Soils in the



- Mining Town of Moanda, Gabon. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 10, 345–358. <https://doi.org/10.4236/JACEN.2021.103022>.
- MME, Ministério de Minas e Energia, 2021. Boletim do setor Mineral. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes-1/boletim-do-setor-mineral>.
- Okoro, H.; Fatoki, O. S.; Adekola, F. A.; Ximba, B. J.; Snyman, R. G., 2012. A review of sequential extraction procedures for heavy metals speciation in soil and sediments. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*. 1,1-9. <http://dx.doi.org/10.4172/scientificreports.181>.
- Otelo, A. Q., 2018. Validação de Termo de Referência para licenciamento de Mineração Artesanal e de Pequena Escala (MAPE) de minério de ouro no Estado de Pernambuco. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Pernambuco. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, 216p. Disponível em:<https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/32836>.
- Pereira, M. J., Lima, M. M. F., Lima, R. M. F., 2014. Calcination and characterisation studies of a Brazilian manganese ore tailing. *International Journal of Mineral Processing*, 131, 26–30. <https://doi.org/10.1016/J.MINPRO.2014.08.003>.
- 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. *Journal of Environmental Management*, 267. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110644>.
- Polgári, M., Biondi, J. C., Gyollai, I., Fintor, K., Szabó, M., 2021. Origin of the Urucum iron formations (Neoproterozoic, Brazil): Textural and mineralogical evidence (Mato Grosso do Sul – Brazil). *Ore Geology Reviews*, 139, 104456. <https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2021.104456>.
- Qasim, B., Motelica-Heino, M., 2014). Potentially toxic element fractionation in technosoils using two sequential extraction schemes. *Environmental Science and Pollution Research International*, 21, 5054–5065. <https://doi.org/10.1007/S11356-013-2457-4>.
- Qureshi, A. A., Kazi, T. G., Baig, J. A., Arain, M. B., Afridi, H. I., 2020. Exposure of heavy metals in coal gangue soil, in and outside the mining area using BCR conventional and vortex assisted and single step extraction methods. *Impact on orchard grass*. *Chemosphere*, 255, 126960. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126960>.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, Ph., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal of Environmental Monitoring*. 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/A807854H>.
- Randelović, D., Mutić, J., Marjanović, P., Đorđević, T., Kašanin-Grubin, M., 2020. Geochemical distribution of selected elements in flotation tailings and soils/sediments from the dam spill at the abandoned antimony mine Stolice, Serbia. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 6253–6268. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-07348-4/FIGURES/8>.
- Reis, E. L., 2010. Caracterização e tratamento de alguns minérios de manganês utilizados para a produção de ferro-ligas, com ênfase no comportamento do As, Pb, Cd, Hg e Zn. 2010. 202 f. Tese. Doutorado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- Ribeiro R. A et al., 2018. Topsoil application during the rehabilitation of manganese tailing dam increases plant taxonomic, phylogenetic and functional diversity. *J Environ Manage*. 227:386–394. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.060>.

- Rosado D., Usero J., Morillo J., 2016. Assessment of heavy metals bioavailability and toxicity toward *Vibrio fischeri* in sediment of the Huelva estuary. *Chemosphere*. 153, 1. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.040>.
- Roy, S., 2006. Sedimentary manganese metallogenesis in response to the evolution of the Earth system. 77, 273-305. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2006.03.004>.
- Salgado, S., Caxito, F. A., Queiroga, G. M., Castro, M. P., 2019. Stratigraphy, petrography and tectonics of the manganese-bearing Buritirama Formation, northern Carajás domain, Amazon Craton. *Brazilian Journal of geolog.* 49, <http://dx.doi.org/10.1590/2317-4889201920180106>.
- Sahuquillo, A., Lopez-Sanchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G., Thomas, R. P., Davidson, C. M., 1999. Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 382, 317–327. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00754-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00754-5).
- Santos, F. H. dos, Amaral, W. da S., Konhauser, K., Martins, D. T., Castro, M. P. de, Queiroga, G. N., Chi Fru, E., Andersen, M. B., 2021. Unraveling sedimentary precursors and metal enrichment of high-grade metamorphosed manganese-rich rocks from the Borborema Province, northeastern Brazil. *Ore Geology Reviews*, 137, 104283. <https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2021.104283>.
- Savignan, L., Lee, A., Coynel, A., Jalabert, S., Faucher, S., Lespes, G., Chéry, P., 2021. Spatial distribution of trace elements in the soils of south-western France and identification of natural and anthropogenic sources. *Catena*, 205, 105446. <https://doi.org/10.1016/J.CATENA.2021.105446>.
- Sharma, M., Kumar, A., Luthra, S., Joshi, S., Upadhyay, A., 2022. The impact of environmental dynamism on low-carbon practices and digital supply chain networks to enhance sustainable performance: An empirical analysis. *Business Strategy and the Environment*, 31, 1776–1788. <https://doi.org/10.1002/BSE.2983>.
- Silva-Filho, E. v., Marques, E. D., Vilaça, M., Gomes, O. V. O., Sanders, C. J., Kutter, V. T., 2014. Distribution of trace metals in stream sediments along the Trans-Amazonian Federal Highway, Pará State, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 54, 182–195. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMES.2014.04.011>.
- Singh, A. K., Hasnain, S. I., Banerjee, D. K., 1999. Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River – a tributary of the lower Ganga, India. *Environmental Geology* 1999 39:1, 39, 90–98. <https://doi.org/10.1007/S002540050439>.
- Souza, E., 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. 15, 683-695. [10.1016/j.scitotenv.2016.10.133](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.133).
- Spooren, J., Binnemans, K., Björkmalm, J., Breemersch, K., Dams, Y., Folens, K., González-Moya, M., Horckmans, L., Komnitsas, K., Kurylak, W., Lopez, M., Mäkinen, J., Onisei, S., Oorts, K., Peys, A., Pietek, G., Pontikes, Y., Snellings, R., Tripiana, M., Kinnunen, P., 2020. Near-zero-waste processing of low-grade, complex primary ores and secondary raw materials in Europe: technology development trends. *Resources, Conservation and Recycling*, 160, 104919. <https://doi.org/10.1016/J.RESCONREC.2020.104919>.
- Silveira, G. S. P., 2020. Impactos socioambientais das explorações minerais nos geossistemas do município de Vitória da Conquista- BA. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia. Programa de Pós-Graduação em Geografia - PPGeo, Vitória da Conquista, 149f. Disponível em: <http://www2.uesb.br/ppg/ppgeo/wp>

- content/uploads/2020/08/disserta%C3%A7%C3%A3o-para-enviar-para-o-ppgeo-proviisoria-1.pdf.
- Simineral, 2019. Sindicato das Indústrias Mineraias do Estado do Pará. 8º Anuário Mineral do Pará. Disponível em: [https://simineral.org.br/pdf/anuarios/8-desktop\\_pt-br.pdf](https://simineral.org.br/pdf/anuarios/8-desktop_pt-br.pdf).
- Świetlik, R., Trojanowska, M., 2022. Chemical Fractionation in Environmental Studies of Potentially Toxic Particulate-Bound Elements in Urban Air: A Critical Review. In *Toxics*. 10, 124. <https://doi.org/10.3390/toxics10030124>.
- Souza Neto, H. F., Pereira, W. V. S., Dias, Y. N., Souza, E. S., Texeira, R. A., Lima, M. W., Ramos, S. J., Amarante, C. B., Fernandes, A. R., 2020. Environmental and human health risks of arsenic in gold mining areas in the eastern Amazon. *Environmental Pollution*. 265, 114969. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114969>.
- Steenkamp, J. D., Bam, W. G., Ringdalen, E., Mushwana, M., Hockaday, S. A. C., & Sithole, N. A. (2018). Working towards an increase in manganese ferroalloy production in South Africa-a research agenda. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 118(6), 645-654.
- Teixeira, R.A., Souza, E.S., Lima, M.W., Dias, Y.N., Pereira, W.V. da S., 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>.
- Ure, A. M.; Queuvallier, Ph. Muntau, H.; Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *International Journal of Environmental Chemistry*, 51, 135-151. <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>.
- USEPA. United State Environmental Protection Agency; USEPA 3050B, Method 3050B., 1996. Acid Digestion of Sediments, Sludges and Soils. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3050b.pdf>.
- Veríssimo E. W, Valcarcel R. 1992. Recuperação de áreas degradadas por mineração de manganês no morro do Urucum, MS. Resumos. In: Anais Do I Simpósio Nacional de Recuperação de Áreas Degradadas. Curitiba (Paraná): UFPR. p. 264
- Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A. G., Pigna, M., 2010. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 10, 268–292. <https://doi.org/10.4067/S0718-95162010000100005>.
- Viana, N. C. S., 2009. Mineralogia, calcinação e nova classificação tipológica de minérios de manganês sílico-carbonatados. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Rede Temática em Engenharia de Materiais - REDEMAT. Ouro Preto, Brasil, 99f. Disponível em: <http://www.repositorio.ufop.br/jspui/handle/123456789/3086>.
- Yu, B., Lu, X., Fan, X., Fan, P., Zuo, L., Yang, Y., Wang, L., 2021. Analyzing environmental risk, source and spatial distribution of potentially toxic elements in dust of residential area in Xi'an urban area, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 208, 111679. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2020.111>.
- Webster, A. B., Callealta, J. F., Bennett, N. C., Ganswindt, A., 2022. Non-Lethal Assessment of Potentially Toxic Elements Across Mammalian Trophic Levels in African Savannahs. *Frontiers in Environmental Science*, 9, 745. <https://doi.org/10.3389/FENVS.2021.794487/BIBTEX>.
- Whitworth, A. J., Forbes, E., Verster, I., Jokovic, V., Awatey, B., Parbhakar-Fox, A., 2022. Review on advances in mineral processing technologies suitable for critical metal

- recovery from mining and processing wastes. *Cleaner Engineering and Technology*, 7, 100451. <https://doi.org/10.1016/J.CLET.2022.100451>.
- Zhang, M., Sun, Q., Chen, P., Wei, X., Wang, B., 2022. How microorganisms tell the truth of potentially toxic elements pollution in environment. *Journal of Hazardous Materials*, 431, 128456. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2022.128456>.
- Zhao, W., Gu, C., Ying, H., Feng, X., Zhu, M., Wang, M., Tan, W., Wang, X., 2021. Fraction distribution of heavy metals and its relationship with iron in polluted farmland soils around distinct mining areas. *Geochemistry*, 130, 104969. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104969>

## 2 PROPRIEDADES E QUALIDADE AMBIENTAL DE ESTÉRIL E REJEITO DA MINERAÇÃO DE MANGANÊS NO SUDESTE DA AMAZÔNIA

### RESUMO

O conhecimento das características dos materiais produzidos na mineração de manganês (Mn) no sudeste da Amazônia pode ser essencial para a definição dos níveis de contaminação e para a correta gestão ambiental nas áreas alteradas. Nesse sentido, os objetivos deste estudo foram caracterizar as propriedades e determinar as concentrações pseudototais e biodisponíveis de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em solos, estéril e rejeito da mineração de Mn na mina do Azul, sudeste da Amazônia. Para tanto, foram coletadas amostras de pilhas de estéril e rejeito de mineração de Mn, bem como solos de floresta nativa, considerada como referência. As amostras foram caracterizadas quanto às propriedades químicas e granulometria. As concentrações de Mn, bário (Ba), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) foram determinadas por digestão ácida e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. A biodisponibilidade foi obtida usando a extração sequencial proposta pela Bureau Community of Reference. Os resultados foram usados para estimar índices de contaminação e de riscos ecológicos. Os valores de pH do solo de floresta e do rejeito foram mais ácidos do que no estéril, e os teores de matéria orgânica foram maiores na área de floresta. Todos os EPTs apresentaram maiores concentrações no estéril e rejeito, especialmente Mn, Ba e Cu. Nesses mesmos materiais, Mn, Ba, Cu, Zn e Pb tiveram maiores enriquecimentos. O índice de risco ecológico foi alto no estéril (309,55) e rejeito (592,67). O fracionamento químico revelou que todos os EPTs predominam na forma residual, com concentrações percentuais acima de 60% da concentração pseudototal, revelando a forte associação dos elementos com as estruturas cristalinas dos minerais e baixo risco de contaminação ambiental. Os resultados deste estudo poderão subsidiar o monitoramento mais eficiente e o desenvolvimento de novas tecnologias de beneficiamento mineral e recuperação ambiental nas áreas de exploração de Mn.

**Palavras-chave:** Elementos potencialmente tóxicos; rejeito de mineração; níveis de contaminação; riscos ecológicos.

## ABSTRACT

Knowledge of the characteristics of materials produced in manganese (Mn) mining in southeastern Amazonia may be essential for defining contamination levels and for correct environmental management in altered areas. In this sense, the objectives of this study were to characterize the properties and determine the pseudototal and bioavailable concentrations of potentially toxic elements (PTEs) in soils, overburden and by-product of Mn mining at the azul mine, southeastern Amazonia. For this purpose, samples were collected from overburden piles and Mn mining by-products, as well as soils from native forests, considered as reference. The samples were characterized in terms of chemical properties and granulometry. Mn, barium (Ba), copper (Cu), molybdenum (Mo), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) concentrations were determined by acid digestion and inductively coupled plasma mass spectrometry. Bioavailability was obtained using the sequential extraction proposed by the Community Bureau of Reference. The results were used to estimate contamination rates and ecological risks. The pH values of the forest soil and the by-product were more acidic than in the overburden, and the organic matter contents were higher in the native area. All EPTs showed higher concentrations in waste and by-product, especially Mn, Ba and Cu. In these same materials, Mn, Ba, Cu, Zn and Pb had greater enrichment and contamination. The ecological risk index was high in overburden (309.55) and by-product (592.67). The chemical fractionation revealed that all EPTs predominate in the residual form, with percentage concentrations above 60% of the pseudototal concentration, revealing the strong association of the elements with the crystalline structures of the minerals and the low risk of environmental contamination. The results of this study may support more efficient monitoring and the development of new technologies for mineral processing and environmental recovery in Mn exploration areas.

**Keywords:** Potentially toxic elements; mining by-products; contamination levels; ecological risks.

## 2.1 Introdução

A mina do Azul, localizada no norte do Brasil, é uma das principais reservas de minério de manganês (Mn) do país e contribui com 14,6% do valor total da produção mineral do país (ANM, 2020). O suprimento de Mn desta mina está relacionado com a natureza química da Formação Azul, a qual é rica em rochas sedimentares de Mn, primariamente enriquecidas com vários metais e metaloides, especialmente bário (Ba), cobre (Cu), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (Costa et al., 2005; Reis, 2010). Nesta área de mineração, os processos de britagem, peneiramento e classificação geram diferentes resíduos (Silva et al., 2019), incluindo materiais estéreis e rejeitos, cujas características devem ser conhecidas para proteger o ecossistema.

O estéril é resultante do decapeamento da área explorada, representado por solos e rochas sem valor econômico até então, dispostos em pilhas próximas às áreas alteradas, e o rejeito é resultado do beneficiamento mineral. Dependendo do tipo de minério extraído e dos processos de beneficiamento, esses materiais podem apresentar diferentes propriedades químicas, físicas e mineralógicas, bem como níveis variados de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) (Alves et al., 2020; Piacentini, 2019). Estes elementos têm comportamento controlado por propriedades como pH, matéria orgânica, textura, mineralogia e capacidade de troca catiônica (Carrilo-González et al., 2014; Khelifi et al., 2021). Assim, mudanças ambientais que alterem o comportamento dessas propriedades podem acarretar na liberação de maiores concentrações de EPTs para o ecossistema e afetar negativamente a biota (Covre et al., 2022; Souza Neto et al., 2020).

A determinação da concentração pseudototal não indica precisamente os riscos associados aos EPTs no ambiente, tendo em vista que apenas a fração biodisponível dos elementos causa risco imediato (Caporale e Violante, 2016; Jahromi et al., 2020). Diversas técnicas têm sido utilizadas para estimar a fração biodisponível de EPTs, incluindo protocolos de extração sequencial, como o proposto pela *Bureau Community of Reference* (BCR), que permite conhecer o particionamento dos elementos nas formas trocável, redutível, oxidável e residual (Lei et al., 2021; Rauret et al., 1999). A fração biodisponível é representada pelas formas que podem ser rapidamente mobilizadas e facilmente absorvidas pelas raízes das plantas (Kińska et al., 2022; Shaheen et al., 2019). As frações não residuais são consideradas como biodisponíveis para o ambiente (Pereira et al., 2020; Gitari et al., 2018), enquanto a fração residual tem baixo potencial de liberação de EPTs, ou seja, é associada a menores riscos ambientais (Amnai et al., 2021).

Estudos sobre as propriedades e concentrações pseudototais e biodisponíveis de EPTs em pilhas de estéril e rejeitos de mineração de Mn são escassos a nível mundial. Essas informações podem ser essenciais para o monitoramento adequado das áreas de deposição na mina do Azul, bem como para a adoção de medidas mitigadoras, como a revegetação das áreas alteradas e o desenvolvimento de técnicas que melhorem a qualidade desses materiais e a eficiência do beneficiamento mineral (Mendes, 2018; Zappi et al., 2018; Ribeiro, 2018). Portanto, os objetivos deste estudo foram caracterizar as propriedades químicas, granulometria e as concentrações pseudototais e biodisponíveis de Mn, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn, bem como determinar os níveis de contaminação e os riscos desses elementos em solos, estéril e rejeito da exploração de Mn na mina do Azul, no sudeste da Amazônia.

## **2.2 Material e métodos**

### **2.2.1 Área de estudo**

A mina do Azul, localizada no município de Parauapebas, sudeste do estado do Pará, atualmente está com suas operações paralisadas de Mn para revisões estratégicas da companhia. Com uma área de 4.650 ha, a mina tinha operações de lavra a céu aberto e beneficiamento no local, com etapas de britagem, atrição em scrubber e classificação, produzindo concentrado de Mn, estéril e rejeito (Estados Unidos, 2022). A mina possui esse nome em alusão ao igarapé homônimo adjacente e situa-se na parte central da Bacia Carajás, na Província Mineral de Carajás. Esta mina é o principal depósito de Mn de Carajás, isso porque região abriga outros depósitos, como Serra da Buritinama localizada no extremo norte da província e Serra do Sereno localizada na serra leste da província (Araújo e Sousa, 2018).

O depósito do Azul detém idade paleoproterozóica e a Formação Azul é a hospedeira dos minérios de Mn (Araújo Filho et al., 2020). Na mina de Mn do Azul, afloram rochas metasedimentares finas com aproximadamente 150 m de espessura, dobradas e falhadas tectonicamente. A geologia é composta por uma sucessão estritamente siliciclástica, faciologicamente monótona, constituída por siltitos, argilitos e arenitos finos, com cores variando de vermelho, cinza a preto. Os Siltitos avermelhados são predominantes na litologia aflorante, perfazendo grande parte da sucessão sedimentar, com a presença de níveis delgados de arenito e argilito que se intercalam às camadas espessas de siltito vermelho. A cor vermelha dessas rochas é resultado do enriquecimento em óxihidróxido de Fe e a cor preta é devido o enriquecimento em óxihidróxido de manganês ou do conteúdo em matéria orgânica (Araújo e Sousa, 2018).



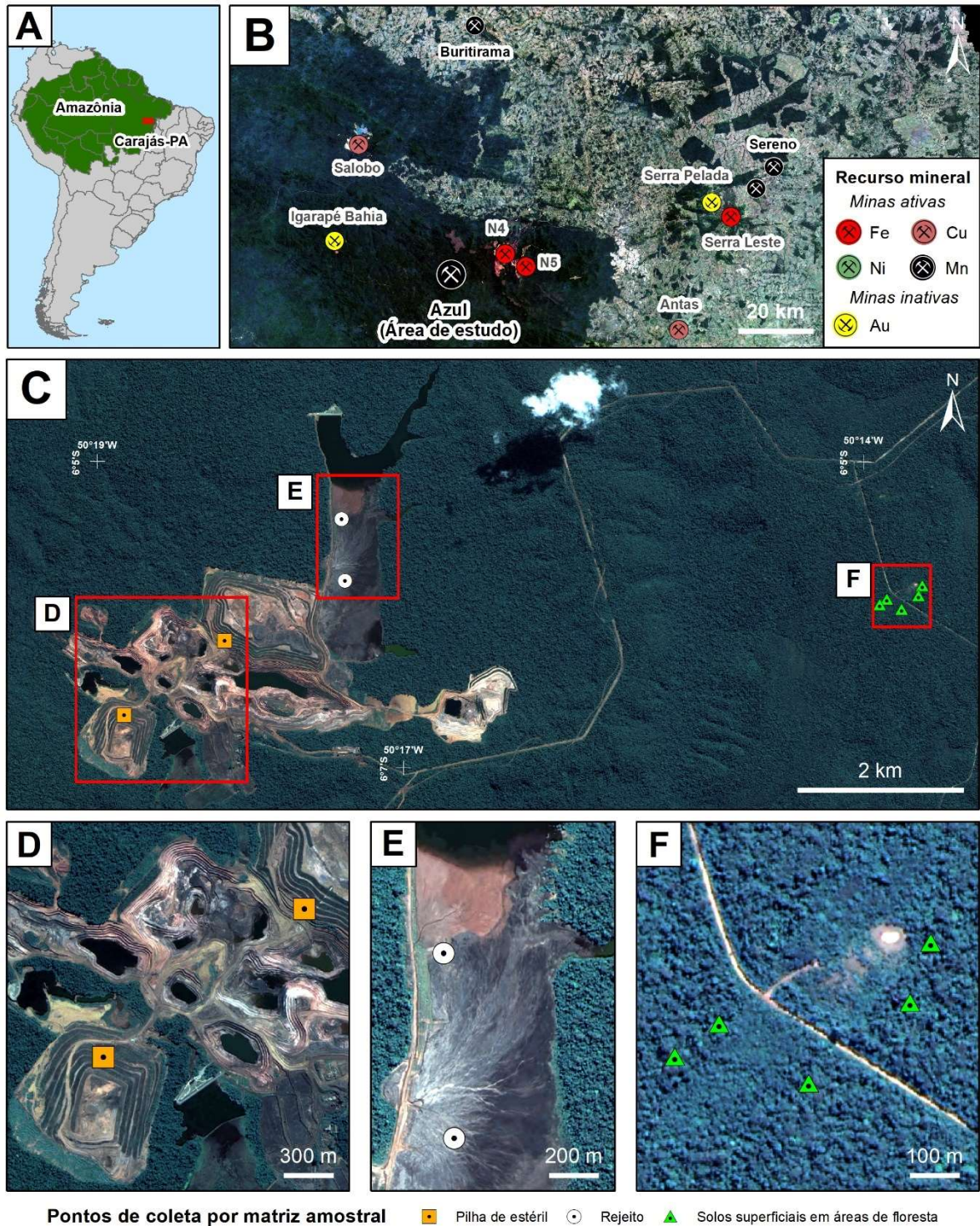
A região é influenciada pelos rios Parauapebas, Vermelho, Itacaiúnas, Fresco e Xingu, e a topografia local é caracterizada por morros associados a áreas de planalto (Teixeira e Lindenmayer, 2012). O clima da região é do tipo "Am", segundo classificação de Köppen com maior volume de chuvas concentrado entre dezembro e março, e período menos chuvoso entre junho e setembro (Alvares et al., 2013). A precipitação pluvial média anual é de 1.626 mm, com umidade relativa do ar média de 78,2 % e temperatura média do ar de 26 °C (Fernandes et al., 2019; Silva e Ferreira, 2019).

A floresta tropical densa é a principal fitofisionomia na região, associada à ocorrência de cangas, também conhecidas como savanas metalófilas (Mitre et al., 2018), que representam um tipo de vegetação arbustiva-herbácea predominantemente relacionada a rochas ferruginosas (Mota et al., 2018) e a presença de árvores de grande porte como *Bertholetia excelsia Humboldt e Bonpland*. A região é influenciada pelos rios Parauapebas, Vermelho, Itacaiúnas, Fresco e Xingu, e a topografia local é caracterizada por morros associados a áreas de planalto (Teixeira e Lindenmayer, 2012).

#### 2.2.2 Amostragem e caracterização de solo, estéril e rejeito

As amostras foram coletadas em três áreas diferentes: i) pilhas de deposição de estéril (2 amostras compostas); ii) barragem de deposição de rejeito construída pelo método à jusante (2 amostras compostas); e iii) floresta nativa, que foi considerada como área de referência (Figura 2). Foram coletadas 9 amostras compostas (2,5kg), e cada uma dessas amostras composta (2,5 kg) foram formadas a partir de cinco subamostras (0,5 kg cada), coletadas com trado holandês de aço inoxidável na camada de 0,0-0,2 m. Após a coleta, essas amostras foram secas ao ar, peneiradas ( $\emptyset = 2$  mm), homogeneizadas e armazenadas em recipientes de polipropileno para caracterização em laboratório.

Figura 1 – Localização da Província Mineral de Carajás, da área de estudo e dos pontos de amostragem.



Fonte: O autor (2023). A) Província Mineral de Carajás. B) Recursos Minerais (minas ativas e inativas). C) Pontos de coleta por matriz amostral. D) Amostras coletadas nas pilhas de estéril. E) Amostras coletadas na barragem de deposição de rejeito. F) Amostras coletadas em floresta nativa.

A caracterização química foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Teixeira et al. (2017). Para tanto, o potencial hidrogeniônico (pH) foi quantificado usando potenciômetro na relação amostra-água (relação 1:2,5). A concentração de potássio ( $K^+$ ), foi

extraída com solução de Mehlich I, composta por ácido clorídrico (HCl) 0,05 M e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,0125 M e quantificado por fotometria de chama. As concentrações trocáveis de cálcio (Ca<sup>2+</sup>), magnésio (Mg<sup>2+</sup>) e alumínio (Al<sup>3+</sup>) foram extraídas com cloreto de potássio (KCl) 1 M e determinadas por titulometria com hidróxido de sódio (NaOH) 0,025 M para Al<sup>3+</sup> e EDTA 0,0125 M para Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>. A capacidade de troca catiônica (CTC) foi estimada a partir dos resultados do complexo de troca (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup> + K<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup>). O carbono orgânico total (COT) foi determinado por oxidação com dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) e titulação com sulfato ferroso amoniacal ((Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) 0,102 M). Para estimar o teor de matéria orgânica (MO), o teor de COT foi multiplicado por 1,724.

A granulometria foi determinada pelo método da pipeta, em triplicata. Para tanto, as amostras foram pré-tratadas com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio para oxidação da matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe e Al, respectivamente. As amostras foram então submetidas à dispersão química com hidróxido de sódio (NaOH) 1 M e dispersão física com agitação dos frascos durante 16 h em mesa agitadora a 120 rpm. A fração argila foi separada por sedimentação, a fração areia por peneiração, e a fração silte foi calculada a partir da diferença (Gee e Bauder, 1986).

Em relação aos elementos que foram estudados, sabe-se que as rochas mineralizadas em Mn são fortemente enriquecidas por alguns EPTs, dentre eles, Mn, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn (Costa et al., 2005), os quais também possuem fatores de resposta à toxidez (índice unielementar utilizado para calcular os índices de risco ecológico potencial). As amostras foram peneiradas a 80 mesh (0,177mm) e em seguida, aproximadamente 50g de cada amostra foram moídas em peneira de 200 mesh (<75µm) e submetida a digestão por água régia (HNO<sub>3</sub>+ 3HCl) para a determinação das concentrações dos elementos (Mn, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn), utilizando as técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICO-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (IC-MS). Para controle da qualidade analítica, a cada bateria, uma amostra em branco e uma amostra certificada de material de referência (STD OREAS46) foram incluídas. A qualidade analítica das análises das concentrações pseudototais dos EPTs, foi avaliada usando o material de referência certificado (STD OREAS46), com taxas de recuperação que variaram de 92% a 109% (Anexo 1).

### 2.2.3 Índices ambientais

Para estimar o grau de poluição e os riscos relacionados aos EPTs no estéril e rejeito, o fator de contaminação (FC), o fator de enriquecimento (FE), o índice de geoacumulação (Igeo)

e índices de risco ecológico potencial (IR) foram calculados. Nestas estimativas, a área de floresta foi empregada como referência, por se tratar de áreas que não sofreram alterações antrópicas. O FE é um índice que pode ser usado para quantificar o nível de enriquecimento associado aos EPTs (Tripathee et al., 2016) e foi calculado conforme Sutherland (2000), como mostra a equação 1:

$$FE \left( \frac{C_{EPT}}{C_{Fe}} \right) / \left( \frac{B_{EPT}}{B_{Fe}} \right) \quad (1)$$

Onde  $C_{EPT}$  é a concentração do EPT ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na amostra,  $C_{Fe}$  é a concentração de Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na mesma amostra,  $B_{EPT}$  é a concentração do EPT ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na área de referência e  $B_{Fe}$  é a concentração de Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na área de referência. O Fe foi utilizado como elemento normalizador por conta do seu comportamento geoquímico conservador (Bhuiyan et al., 2010). Os resultados do FE foram interpretados de acordo com Sutherland (2000), da seguinte forma:  $FE < 2$  sugere enriquecimento ausente ou mínimo,  $2 \leq FE < 5$  sugere enriquecimento moderado,  $5 \leq FE < 20$  sugere enriquecimento significativo,  $20 \leq FE < 40$  sugere enriquecimento muito alto, e  $FE > 40$  sugere enriquecimento extremo.

O FC é utilizado para determinar o grau de poluição a EPTs (Ahamad et al., 2020; Prabakaran et al., 2019), obtido por meio da equação 2, de acordo com Hakanson (1980):

$$FC \equiv \frac{C_{EPT}}{B_{EPT}} \quad (2)$$

Onde  $C_{EPT}$  é a concentração do EPT ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na amostra e  $B_{EPT}$  é a concentração do EPT ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na área de referência. Os valores de FC foram interpretados conforme Hakanson (1980):  $FC \leq 1$  sugere baixa contaminação,  $1 < FC \leq 3$  sugere contaminação moderada,  $3 < FC \leq 6$  sugere contaminação considerável, e  $FC > 6$  sugere contaminação muito alta.

O Igeo foi calculado, de acordo com Müller (1969), para avaliar a poluição dos EPTs com base no ambiente natural, a partir da equação 3:

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

Onde  $C_{EPT}$  é a concentração do EPT ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na amostra,  $B_{EPT}$  é a concentração do EPT ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) na área de referência e 1,5 é uma constante utilizada para reduzir variações geoquímicas. Os valores de Igeo foram interpretados de acordo com Müller (1969):  $Igeo \leq 0$  sugere material não contaminado,  $0 < Igeo \leq 1$  sugere material pouco contaminado,  $1 < Igeo \leq 2$ , sugere material moderadamente contaminado,  $2 < Igeo \leq 3$  sugere material moderadamente a altamente contaminado,  $3 < Igeo \leq 4$  sugere material altamente contaminado,  $4 < Igeo \leq 5$  sugere material altamente a extremamente contaminado, e  $Igeo > 5$  sugere material extremamente contaminado.

O risco dos EPTs foi calculado a partir do fator de risco ecológico potencial (FR) e do IR, de acordo com Hakanson (1980). Esses índices estimam o impacto potencial de contaminantes nos ecossistemas (Zhang et al., 2018) e têm sido aplicados em estudos que avaliam os riscos associados a EPTs em solos, sedimentos e resíduos de mineração (Kowalska et al., 2018; Lin et al., 2019; Pereira et al., 2020). O FR reflete o risco individual de cada elemento, obtido conforme a equação 4:

$$FR = FC \times T \quad (4)$$

Onde FC é o fator de contaminação e T é o fator de resposta à toxicidade de cada elemento. Neste estudo, os valores de T utilizados foram: Ba = 2, Cu = 5, Mo = 1, Ni = 5, Pb = 5, Zn = 1 e Mn = 1 (Hakanson, 1980; Yang et al., 2015; Shangguan et al., 2016). A partir dos resultados do FR, foi calculado o IR, conforme equação 5, que indica o risco ecológico decorrente da exposição ao conjunto de EPTs estudados (Chen et al., 2020; Wang et al., 2021)

$$IR = FR_1 + FR_2 + FR_3 + \dots + FR_n \quad (5)$$

Os resultados foram interpretados conforme Hakanson (1980):  $IR \leq 150$  representa baixo risco,  $150 \leq IR < 300$  representa risco moderado,  $300 \leq IR < 600$  indica risco considerável, e  $IR \geq 600$  representa risco muito alto.

#### 2.2.4 Extração sequencial BCR

O fracionamento químico realizado conforme o protocolo BCR (Bureau Community of Reference) de extração sequencial, que considera quatro frações: F1 - trocável (ácido-solúvel); F2 - redutível (ligada à óxidos); F3 - oxidável (associada à matéria orgânica e sulfetos); e F4 - residual (Rauret et al., 1999). Primeiramente, as amostras foram secas ao ar e processadas em peneira (100 mesh), sendo feita a pesagem de 1 g de cada amostra para as análises. Depois de alocadas em triplicata, em tubos de centrifugação de policarbonato, foi iniciado as extrações.

Na extração da F1, foram adicionados 20 mL de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 0,11 M. Os tubos foram alocados em mesa agitadora durante 16 horas em temperatura ambiente (25 °C) e, posteriormente, centrifugados a 3000 rpm durante 30 minutos. O sobrenadante foi retirado e submetido à filtração. Foi realizada lavagem do resíduo com 20 mL de água deionizada, seguida de agitação por 15 minutos e centrifugação a 3000 rpm durante 30 minutos. O sobrenadante da lavagem foi filtrado e as amostras foram armazenadas. Para extração da F2, foram adicionados 20 mL de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{HONH}_2 \cdot \text{HCl}$ ) 0,5 M (pH 2,0) ao resíduo da primeira etapa, sendo realizado o ajuste do pH com ácido clorídrico (HCl). A agitação, a centrifugação e a filtração seguiram os mesmos procedimentos da etapa anterior.

Para a extração da F3, foram adicionados 5 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) 8,8 M ao resíduo da segunda etapa. Os tubos de centrifugação, contendo o material, foram levemente tampados e mantidos em temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) durante uma hora. Posteriormente, os tubos foram submetidos a banho-maria sob temperatura de  $85\text{ }^\circ\text{C} \pm 2$ , sendo feita a adição de 5 mL de peróxido de hidrogênio  $H_2O_2$  8,8 M. Foram adicionados 20 mL de acetato de amônio ( $C_2H_7NO_2$ ) 1,0 M e o extrato foi separado seguindo o mesmo procedimento de agitação, centrifugação e filtração das etapas anteriores. As concentrações foram quantificadas por espectrometria de emissão atômica de plasma de microondas (MP-AES). A fração residual (F4) foi o resultado da diferença entre a soma das concentrações encontradas nas etapas anteriores e a concentração pseudototal.

### 2.2.5 Índices de fracionamento químico

Para estudar a contaminação a partir das concentrações de EPTs encontradas nas frações, foram calculados o código de avaliação de risco (CAR), o fator de contaminação individual (ICF), o fator de contaminação global (FCG) e o fator de mobilidade (FM). O CAR consiste na fração do EPT extraída em ácido (fração trocável ou ácido-solúvel – F1), utilizado para uma avaliação mais confiável do risco ao ecossistema (Mao et al., 2020; Sungur et al., 2016), encontrado a partir da equação 6:

$$CAR_{EPT} = \left( \frac{F1}{F1+F2+F3+F4} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde F1, F2, F3 e F4 representam as concentrações de EPTs nas frações do solo. Os valores de CAR foram interpretados de acordo com Matong et al. (2016), onde  $CAR \leq 1$  indica que não há risco,  $1 < CAR \leq 10$  baixo risco,  $10 < CAR \leq 30$  médio risco,  $30 < CAR \leq 50$  alto risco e  $CAR > 50$  risco extremo.

O FCI é utilizado para estudar a contaminação dos elementos de maneira isolada, considerado um importante índice para calcular o risco dos elementos ao ambiente (Jung et al., 2019), encontrado a partir da equação 7:

$$FCI = \frac{F1+F2+F3}{F4} \quad (7)$$

Onde F1, F2, F3 e F4 representam as concentrações de EPTs nas frações do solo. Os FCI foram interpretados conforme Zhao et al. (2012), onde  $FCI \leq 1$  aponta baixa contaminação,  $1 < FCI \leq 3$  moderada contaminação,  $3 < FCI \leq 6$  contaminação considerável e  $FCI > 6$  alta contaminação.

O FCG é um índice multielementar que considera as formas químicas dos EPTs estudados e reflete o risco potencial representado pelo efeito complexo dos metais no ambiente (Jung et al., 2019), encontrado a partir da equação 8:

$$FCG = \sum FCI \quad (8)$$

Onde FCI é o fator de contaminação individual. Os valores de FCG foram interpretados conforme Zhao et al. (2012), no qual  $FCG \leq 6$  aponta baixa contaminação,  $6 < FCG \leq 12$  contaminação moderada,  $12 < FCG \leq 24$  contaminação considerável e  $FCG > 24$  alta contaminação. O FM é um índice de mobilidade potencial de metais que considera as concentrações de EPTs nas formas de maior mobilidade (Tokaloğlu et al., 2010), obtido a partir da equação 9:

$$FM = \left( \frac{F1+F2+F3}{F1+F2+F3+F4} \right) \times 100 \quad (9)$$

Na equação as frações F1, F2, F3 no numerador, são consideradas as mais reativas (Covre et al., 2022). No denominador, F1, F2, F3 e F4 representam concentrações de EPTs nas frações do solo. Altos valores de FM apontam para um estado de alta mobilidade de metais e, consequentemente, maior biodisponibilidade (Gope et al., 2017).

## 2.2.6 Análise estatística

Os resultados foram submetidos à análise estatística descritiva. As concentrações pseudototais de Mn, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn nas três áreas analisadas, foram submetidos ao teste de normalidade Shapiro-Wilk ( $p < 0,05$ ) e diante da não normalidade, as áreas foram comparadas pelo teste de Wilcoxon, que indicou diferenças significativas entre as áreas ( $p < 0,05$ ). As relações entre as propriedades das áreas e os teores pseudototais foram avaliadas por análise de componentes principais (PCA), as variáveis para a análise multivariada foram selecionadas pelo método FIV (Fator de inflação de variância), levando em consideração a multicolineariedade dos dados ( $VIF < 10$ ). Todas as análises estatísticas foram realizadas usando R, versão 4.1.1 (R Core Team, 2021).

## 2.3 Resultados e discussão

### 2.3.1 Caracterização das amostras para parâmetros de fertilidade

Os valores de pH variaram de 4,6 a 5,2 (Tabela 1), indicando acidez elevada no solo de floresta nativa e no rejeito (Venegas et al., 1999) e acidez média nas pilhas de estéril, com pH

acima da faixa (3,7 a 5,0) comumente observada em solos do estado do Pará (Souza et al., 2018). O pH ácido no solo de floresta é resultado do alto grau de intemperismo da região, característico de zonas tropicais, onde predominam altas temperaturas e umidade que aceleram a decomposição do material orgânico, promovendo a liberação de íons  $H^+$  e perda de cátions básicos, o que aumenta a acidez (Souza et al., 2007, Moreira 2018). O pH ácido no rejeito pode facilitar a solubilidade de EPTs, pois, influenciará fortemente na adsorção e dessorção desses elementos no material (Campos, 2010). As propriedades dos argilominerais, oxihidróxidos de Fe e Al e componentes orgânicos também são pH-dependentes e alterações no pH afetam o comportamento dos EPTs no solo (Lair et al., 2007; Rieuwersts et al., 2006).

Tabela 1 - Propriedades químicas e granulometria dos solos, estéril e rejeito de mineração de Mn no sudeste da Amazônia, Parauapebas- PA, Brasil.

Propriedades	Área		
	Floresta (Média $\pm$ DP <sup>e</sup> )	Estéril (Média $\pm$ DP <sup>e</sup> )	Rejeito (Média $\pm$ DP <sup>e</sup> )
pH (H <sub>2</sub> O)	4,6 $\pm$ 0,3	5,2 $\pm$ 0,4	4,8 $\pm$ 0,0
Al <sup>+3</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,6 $\pm$ 0,2	0,2 $\pm$ 0,2	0,5 $\pm$ 0,0
Ca <sup>+2</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	1,4 $\pm$ 0,7	0,3 $\pm$ 0,3	0,1 $\pm$ 0,0
K <sup>+</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,2 $\pm$ 0,0	0,1 $\pm$ 0,0	0,1 $\pm$ 0,0
Mg <sup>+2</sup> (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,3 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,0	0,1 $\pm$ 0,0
SB (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>a</sup>	1,9 $\pm$ 0,8	0,5 $\pm$ 0,3	0,3 $\pm$ 0
CTC (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>b</sup>	2,5 $\pm$ 1,7	0,7 $\pm$ 0,5	0,8 $\pm$ 0
V (%) <sup>c</sup>	19,8 $\pm$ 6,1	22 $\pm$ 11,4	8,2 $\pm$ 0,7
m (%) <sup>d</sup>	25 $\pm$ 12,5	26,9 $\pm$ 12,5	67,1 $\pm$ 0,1
MO (g kg <sup>-1</sup> ) <sup>e</sup>	36,8 $\pm$ 4,2	0,6 $\pm$ 0,0	4,9 $\pm$ 0,4
Areia (g kg <sup>-1</sup> )	547,4 $\pm$ 220,1	255 $\pm$ 0,0	467,5 $\pm$ 53,0
Argila (g kg <sup>-1</sup> )	370 $\pm$ 183,9	620 $\pm$ 35,4	420 $\pm$ 70,7



Silte ( $\text{g kg}^{-1}$ )	$82,6 \pm 45,2$	$125 \pm 35,4$	$112,5 \pm 17,7$
------------------------------	-----------------	----------------	------------------

<sup>a</sup> Soma de bases; <sup>b</sup> Capacidade de troca catiônica; <sup>c</sup> Saturação por bases; <sup>d</sup> Saturação por alumínio; <sup>e</sup> Matéria orgânica; <sup>f</sup> Desvio padrão.

Fonte: O autor (2023).

A CTC foi maior no solo de floresta que no estéril e rejeito de mineração, o que pode estar relacionado ao maior teor de MO, que contribui com a geração de cargas negativas que melhoram a retenção de metais catiônicos (Obalum et al., 2017). Por outro lado, a menor CTC do estéril e do rejeito pode ser resultado dos menores teores de MO. Tais resultados sugerem que estes materiais são mais suscetíveis à ação das chuvas e, dessa forma, podem perder os cátions que compõem a CTC (Lwin et al., 2018; Palansooriya et al., 2020). A região amazônica apresenta alta pluviosidade (média de  $2.300 \text{ mm ano}^{-1}$ ) e temperatura variando entre  $25$  e  $26^\circ\text{C}$  (Fisch et al., 1998), o que intensifica as perdas de cátions por lixiviação.

A influência do clima na lixiviação de bases trocáveis ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) nessas áreas permite a substituição por outros cátions com maior força de adsorção, como hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) e alumínio ( $\text{Al}^+$ ), ocasionando aumento da acidez, baixos teores de nutrientes e alta saturação por  $\text{Al}^+$  (Malavolta, 2006; Gupta et al., 2013), como observado no rejeito (67,10%). Além disso, o beneficiamento dos minérios de Mn aumenta as chances de perdas de nutrientes, especialmente no processo de lavagem (Trajano, 1966), o que também contribui com uma baixa CTC no rejeito.

A composição mineralógica do rejeito de Mn proveniente da mina do Azul, foi caracterizada por Souza et al. (2016), que encontraram a seguinte constituição (em peso): caulinita (71%), criptomelano-holandita (17%), goethita (3,7%), bixbyita (3,1%) e quartzo (0,7%). Na mesma região, Azevedo et al., (2016) avaliaram o rejeito de Mn da barragem de Kalunga, a qual está desativada, e descreveram uma composição mineralógica similar, formada especialmente por caulinita, gibbsita, goethita, birnessita, todoroquita e quartzo. A ocorrência desses minerais no rejeito, pode ser explicada pela abundância litológica de oxihidróxidos de Fe e Mn (Araújo e Sousa, 2018; Justo et al., 2020) e pelo processamento de minério de Mn, que pode gerar um resíduo com cerca de 63% do metal (Lima et al., 2008).

O solo da área de floresta apresentou textura arenosa (Santos et al., 2018), o que está de acordo com a granulometria predominante dos solos da Amazônia oriental (Fernandes et al., 2018). No estéril, a textura foi muito argilosa, com teor de argila superior a  $600 \text{ g kg}^{-1}$ , enquanto o rejeito apresentou teor de argila menor que no estéril e foi classificado como argiloso. No beneficiamento do Mn da mina do Azul, o minério normalmente é submetido ao uso de peneiras que retêm partículas com tamanho maior que  $0,15 \text{ mm}$  (Domingues, 2019), o que explica a

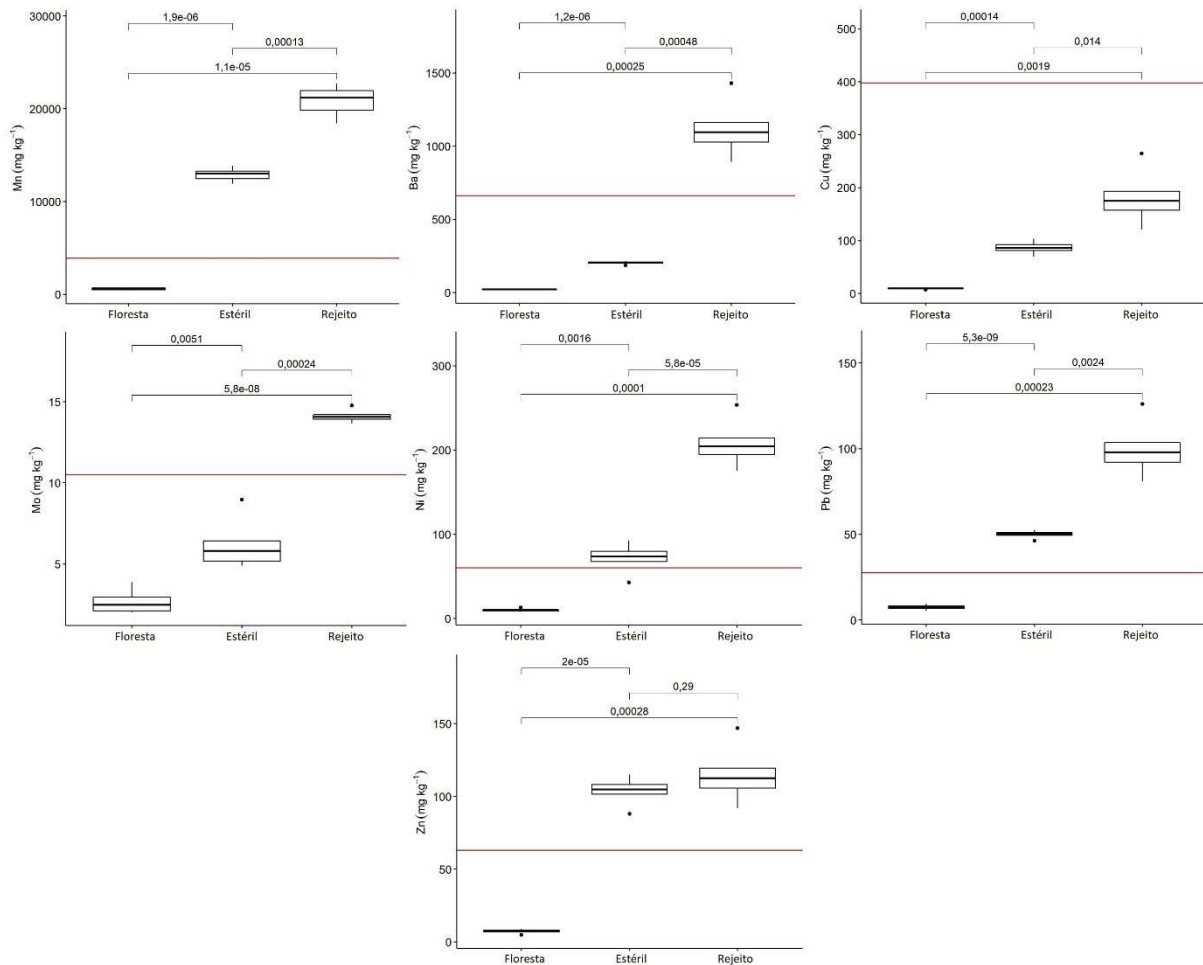
granulometria mais grossa do rejeito quando comparado ao estéril. O conhecimento do tamanho predominante de partículas desses materiais é fundamental, pois essa propriedade influencia diretamente na retenção e liberação de EPTs para o ambiente.

Os materiais de composição mais fina, como o estéril, possuem poros pequenos, irregulares, grandes superfícies de contato e podem ser facilmente transportados devido ao menor tamanho, representando uma fonte de risco ao meio ambiente (Gerdeldani et al., 2021; Kim et al., 2011). As frações mais grosseiras tendem a dificultar a revegetação de áreas alteradas em função do maior impedimento ao estabelecimento das plantas, com menor capacidade de retenção de água e nutrientes e maior susceptibilidade ao processo erosivo (Andersson et al., 2018; Chileshe et al., 2020). Nas áreas ainda não revegetadas no complexo do Azul, uma das alternativas é o recobrimento com geomembranas de alta resistência mecânica e impermeabilidade, que poderão diminuir a superfície exposta e evitar o transporte pela ação da água e do vento (Araújo-filho et al., 2013; Monteiro et al., 2016).

### 2.3.2 Concentrações pseudototais de EPTs

Todos os EPTs apresentaram concentrações elevadas no estéril e rejeito, quando comparados ao solo da área de referência ( $p < 0.05$ ). As concentrações seguem a ordem  $Mn > Ba > Cu > Ni > Zn > Mo > Pb$  na área de floresta,  $Mn > Ba > Cu > Zn > Ni > Pb > Mo$  no estéril, e  $Mn > Ba > Cu > Zn > Pb > Ni > Mo$  no rejeito (Figura 3).

Figura 2 - Concentrações pseudototais de Mn, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn em solos, estéril e rejeito da mineração de manganês no sudeste da Amazônia, Parauapebas- PA, Brasil.



Fonte: O autor (2023). A linha em vermelho representa os Valores de background (VB) para a região da sub-bacia de Parauapebas, Pará (Sahoo et al., 2019). O teste de média de Wilcoxon comparou as concentrações de cada EPT para cada área estudada, as quais demonstraram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ).

O Mn teve as maiores concentrações nos materiais estudados, principalmente no rejeito com concentração de  $21.295 \text{ mg kg}^{-1}$  e no estéril com concentração de  $13.442,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tais resultados merecem atenção devido ao forte intemperismo e ao pH baixo observado nessas áreas (Tabela 1), que podem facilitar a liberação do Mn para solos e águas superficiais e subterrâneas, especialmente quando a espécie  $\text{Mn}^{+2}$  é predominante (Boulangier, 2018; Ndong et al., 2021). Diferentemente dessas áreas, o solo de floresta apresentou uma concentração abaixo do VB (Sahoo et al., 2019) e da concentração ( $3.246,63 \text{ mg kg}^{-1}$ ) normalmente encontrada em solos florestais da Província Mineral de Carajás (Lima et al., 2020). A concentração encontrada na área de referência ( $578,13 \text{ mg kg}^{-1}$ ) sugere que altos níveis de Mn são comuns em solos na Formação Azul (Araújo e Sousa, 2018; Costa, 2017; Sahoo et al., 2020).

No solo de floresta, nenhum elemento atingiu concentrações superiores aos VB, indicando que provavelmente não há enriquecimento de EPTs por fontes antrópicas nestas áreas. Por outro lado, as concentrações de Mo, Ni, Pb e Zn no estéril e as concentrações de Ba, Zn, Pb e Mo no rejeito superaram as concentrações consideradas naturais (background). Estes resultados estão associados à riqueza de EPTs nos minerais de Mn em ambiente sedimentar (Costa et al., 2005; Reis, 2010), bem como à extração e processamento do material rochoso que pode ter contribuído para o aumento das concentrações de EPTs (Teixeira et al., 2019).

Todos os elementos quantificados nos materiais de áreas alteradas atingiram concentrações superiores aos valores de referência de qualidade (VRQ) estabelecidos para solos do Pará (Fernandes et al., 2018), com exceção do Pb no solo de floresta. Os VRQ variam de acordo com as características geológicas e pedológicas dos solos de cada região e são escassos em áreas minerais ou províncias minerais no Brasil (Almeida Júnior et al., 2016; Biondi et al., 2011; Nogueira et al., 2018; Paye et al., 2010; Preston et al., 2014). É indispensável definir valores referenciais regionais específicos para as áreas mineradas, a fim de definir limites que diferenciam as concentrações naturais e antrópicas, o que é fundamental para o gerenciamento da qualidade do solo e avaliação de risco (Galuszka, 2007; Marton-Bermea et al., 2009).

O Ba foi o segundo elemento com maiores concentrações em todas as áreas estudadas, especialmente no rejeito ( $962,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ). A exploração intensiva dos recursos minerais de Mn nos últimos anos pode ter alterado a dinâmica do elemento no solo, que é suscetível a condições redutoras (Lima et al., 2012; Magalhães et al., 2012; Magalhães et al., 2014). Além disso, o Ba está presente naturalmente em rochas sedimentares e associado a minerais como holandita [ $\text{Ba}(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+2})_8 \text{O}_{16}$ ], calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e barita ( $\text{BaSO}_4$ ), sugerindo que as altas concentrações podem ser provenientes do material de origem (Costa et al., 2005; CETESB, 2012; Tallarico et al., 2000).

A concentração de Cu no solo de floresta ( $11,48 \text{ mg kg}^{-1}$ ) foi abaixo do VB ( $398,11 \text{ mg kg}^{-1}$ ), da concentração observada em áreas florestais no sudeste do Pará ( $408 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Lima et al., 2020) e da concentração encontrada em solos florestais próximos à mineração de Cu ( $451 \text{ mg kg}^{-1}$ ) (Covre et al., 2022). Assim como os demais elementos, com exceção do Ni, a concentração de Cu foi menor no estéril ( $81,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) do que no rejeito ( $178 \text{ mg kg}^{-1}$ ), o que pode ser explicado pela mistura de solo e material superficial de menor potencial mineral, sujeitos à ação do vento e da água, que podem ter contribuído com maior solubilização e lixiviação de EPTs (Lottermoser, 2010; Silva, 2022).

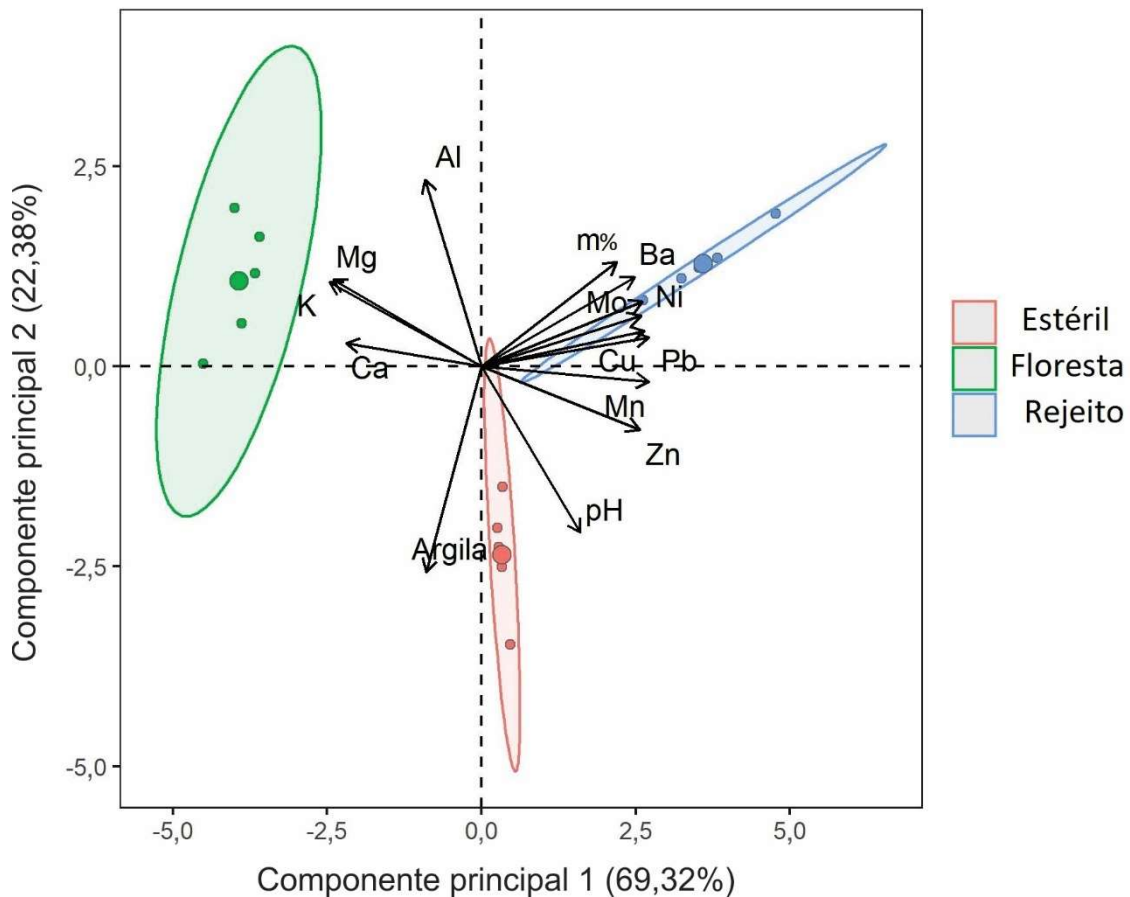
As concentrações de Zn e Pb foram acima do VB, sobretudo no rejeito, o que pode ser decorrente da ocorrência de rochas máficas e ultramáficas na região (Grainger et al., 2008;

Lobato et al., 2005), além da ação de fatores bióticos e abióticos e das atividades de extração e processamento mineral, que podem ter contribuído para o aumento da concentração desses elementos. O mesmo comportamento pode ter ocorrido para Mo e Ni, cujas concentrações foram pouco acima do VB, sugerindo riqueza de Mo e Ni nas rochas encontradas na região, o que foi constatado em estudos sobre a geologia local (Cabral et al., 2013; Araújo e Sousa, 2018).

### 2.3.3 Análise de Componentes Principais

Diversos estudos indicam que as concentrações de EPTs são fortemente controladas pelas propriedades químicas e físicas de solos e resíduos de mineração (Fernandes et al., 2018; Shaheen e Rinklebe, 2014; Souza et al., 2018; Teixeira et al., 2021), cujas relações vêm sendo amplamente estudadas usando análise de componentes principais (ACP). Neste estudo, duas componentes (autovalores  $> 1$ ) explicaram 91,70% da variação total dos dados, com 69,32% representado pela componente principal 1 (CP1) e 22,38% pela componente principal (CP2) (Figura 4, Anexo 2 e 3).

Figura 3 - Análise de componentes principais entre propriedades e concentrações de EPTs no solo de floresta, estéril e rejeito.



Fonte: O autor (2023).

Na CP1, as variáveis mais representativas (cargas > 0,5) foram o  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , pH, m% e as concentrações pseudototais de todos os EPTs. Os cátions básicos ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$ ) tiveram relação com o solo de floresta, no qual a matéria orgânica contribui positivamente com a retenção de cátions (Cui et al., 2021). A m% foi relacionada com o rejeito, que tem acidez elevada e maior potencial de retenção de alumínio. A exposição do material beneficiado ao intemperismo pode ter favorecido a competição dos íons  $\text{Al}^{+3}$  com as bases trocáveis do solo (Tipping, 2005; Vidal et al., 2009) e contribuído com a maior m% no rejeito (Tabela 1). As concentrações pseudototais de EPTs também tiveram maior relação entre si e com o rejeito, que teve as maiores concentrações de EPTs (Fig. 3). Esses resultados sugerem que os EPTs têm origem e comportamento semelhantes nos materiais estudados.

Na CP2, as variáveis mais representativas (cargas > 0,5) foram argila,  $\text{Al}^{+3}$  e pH. O teor de argila e o pH foram relacionados ao estéril, devido a granulometria mais argilosa do material e o pH mais alto (Tabela 1). O  $\text{Al}^{+3}$  teve maior relação com o solo de floresta, o que pode ser explicado pelas altas concentrações naturais dessa forma de Al e pela acidez dos solos (Malavolta, 2006; Gupta et al., 2013). No local de estudo, a área de floresta está estabelecida sobre solos altamente intemperizados com presença de materiais lateríticos, crostas ferro-aluminosas e oxihidróxidos de Al (Araújo e Silva, 2018; Justo et al., 2020), ricos em  $\text{Al}^{+3}$  em função da lixiviação de bases trocáveis.

#### 2.3.4. Índices ambientais

Os índices ambientais revelaram que o enriquecimento e a contaminação têm comportamento variado para os diferentes EPTs no estéril e rejeito estudados. Os maiores níveis de contaminação e enriquecimento foram associados ao Mn, Ba, Cu, Zn e Pb, enquanto os menores níveis foram observados para Mo e Ni (Tabela 2). De modo geral, o FE, FC e Igeo foram altos para alguns elementos estudados, no entanto, as avaliações de risco que consideram apenas as concentrações totais podem superestimar os riscos associados aos contaminantes (Gabarrón et al., 2019).

Tabela 2 - Fator de enriquecimento (EF), fator de contaminação (CF), índice de geoacumulação (Igeo) e índice de risco ecológico potencial (RI) de Ba, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn em estéril e rejeito da mineração de manganês.

Elementos	Índices	Materiais	
		Estéril	Rejeito
Mn	FE	11,57	25,92
	FC	23,25	49,18
	Igeo	4,67	9,87
Ba	FE	5,87	53,47
	FC	11,79	56,62
	Igeo	2,37	11,36
Cu	FE	3,52	8,17
	FC	7,07	15,51
	Igeo	1,42	3,11
Mo	FE	1,32	3,08
	FC	2,65	5,85
	Igeo	0,53	1,17
Ni	FE	4,09	2,41
	FC	8,23	4,58
	Igeo	1,65	0,92
Pb	FE	16,41	32,5
	FC	32,97	61,67
	Igeo	6,62	12,38
Zn	FE	5,44	8,24
	FC	10,93	15,64
	Igeo	2,19	3,14
Todos	IR	309,55	592,67

Fonte: O autor (2023).

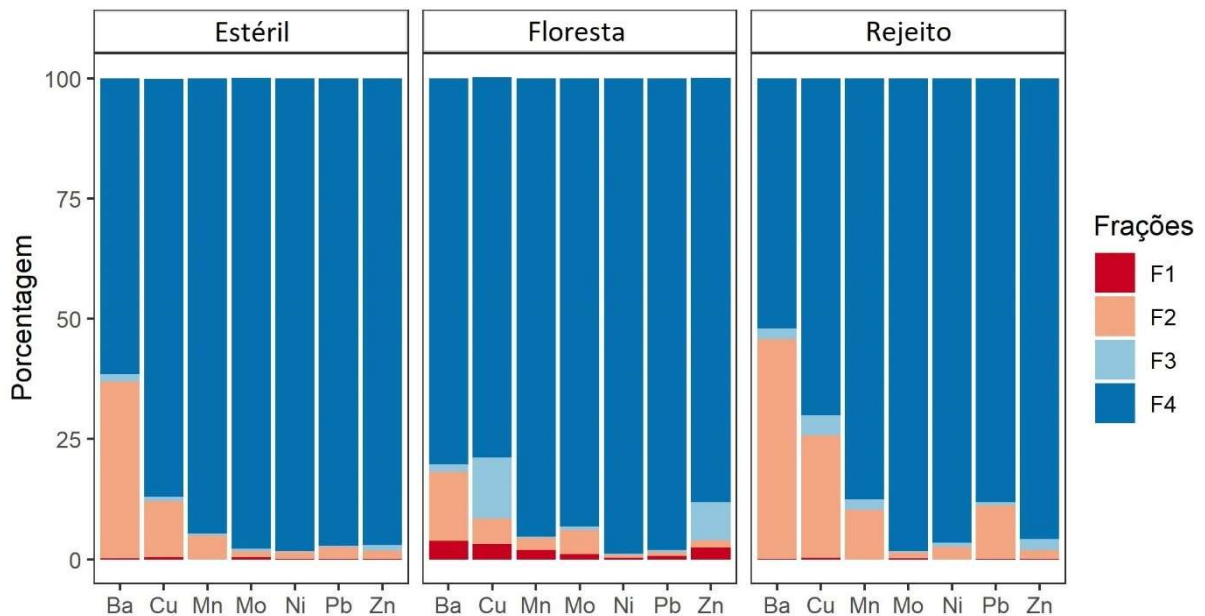
Esses níveis de contaminação e enriquecimento podem ser explicados pelas atividades de exploração mineral que mobilizam o material rico em EPTs que ocorre em profundidade, como rochas sedimentares, lateríticas máficas e ultramáficas (Araújo e Silva, 2018; Sahoo et al., 2020; Salomão et al., 2019). Além disso, outro aspecto que pode ter contribuído para os diferentes índices de risco ecológico são os distintos fatores de resposta à toxicidade de cada elemento (Hakanson, 1980; Yang et al., 2015; Shangguan et al., 2016). Nesse caso, nos

materiais estudados, o estéril teve maior contribuição do Pb, enquanto o rejeito teve maior contribuição de Pb, Cu e Ba.

### 2.3.5 Extração sequencial e índices de fracionamento químico

As frações biodisponíveis dos EPTs foram determinadas usando extração sequencial BCR (Ure et al., 1993). Os resultados revelaram que as maiores concentrações de todos os EPTs predominaram na fração residual (Figura 5), com concentrações relativas (concentração na fração/concentração pseudototal) sempre acima de 60%. A fração residual é a mais inerte e resistente ao intemperismo, mais estável e com maior recalcitrância, fortemente associada às redes cristalinas de minerais primários e secundários (Merlino, 2013). Esses resultados indicam que os EPTs podem ter baixa mobilidade e biodisponibilidade para o ambiente nas áreas estudadas (Amnai et al., 2021).

Figura 4 - Fracionamento químico de Mn, Ba, Cu, Zn, Pb, Ni e Mo em solos, estéril e rejeito da mineração de manganês no sudeste da Amazônia, Parauapebas - PA, Brasil.



Fonte: O autor (2023).

Entre os EPTs estudados, Mn, Ba e Cu tiveram concentrações mais elevadas em frações de maior reatividade (F1 + F2 + F3), principalmente o Mn, que teve 27,48, 696,8 e 2.564,96 mg kg<sup>-1</sup> nas áreas de floresta, pilhas de estéril e rejeito, respectivamente (Fig. 4). A natureza geológica e a remobilização do solo durante a extração dos minérios de Mn na mina do Azul



(Costa et al., 2005; Lima et al., 2020) podem ter contribuído com o aumento das concentrações de Mn, Ba e Cu nas frações de maior mobilidade.

Apesar das concentrações mais elevadas nas três frações de maior reatividade, as concentrações relativas de Mn, Ba e Cu na fração trocável foram baixos (0,02% - 0,49%), especialmente nos materiais de áreas alteradas. No solo de floresta, mesmo com as concentrações relativas pouco superiores (2,6% - 4,7%), é possível afirmar que a fração trocável tem baixo potencial de causar danos. O conhecimento da fração trocável de EPTs no ambiente é essencial, pois essa fração tem maior potencial de reatividade e é a mais vulnerável a mudanças bióticas e abióticas (Covre et al., 2022; Pereira et al., 2020; Souza Neto et al., 2020)

Nas frações redutível e oxidável, as concentrações relativas de Mn foram abaixo de 10% em todos os materiais estudados. O Mn teve 95,25, 84,49 e 91,7% das concentrações pseudototais na forma residual no solo de floresta, estéril e rejeito, respectivamente. Esses resultados sugerem que a maior parte das concentrações do elemento está quimicamente estável e biologicamente inativa (Ma et al., 2016; Naz et al., 2020; Malsiu et al., 2020).

Os percentuais de Ba e Cu foram mais altos na fração redutível, correspondendo a 17%, 37% e 54% para Ba e 4%, 12% e 26% para Cu, em relação às concentrações pseudototais no solo de floresta, estéril e rejeito, respectivamente. As proporções de Ba e Cu na fração redutível podem estar relacionadas à adsorção em óxidos de Fe, que têm maior capacidade de sorver esses elementos, principalmente quando os EPTs estão ligados à minerais formados em zonas de oxidação (Perlatti et al., 2021; Jannesar Malakooti et al., 2014).

Os resultados indicam que o Ba tem potencial de transferência para a fração trocável dos materiais estudados, por processos físico-químicos ou biológicos como mudanças no pH, potencial redox, força iônica e pelos constituintes orgânicos e minerais do solo (Crescênio, 2021; Souza et al., 2015; Segatelli, 2022). Outras possibilidades para o Ba em frações mais móveis consistem em imobilização por precipitação, adsorção em óxidos e hidróxidos ou fixação em argilas, tendo em vista que as argilas têm afinidade e seletividade pelo Ba quando comparado ao Ca e Mg (Kabata-Pendias, 2010).

Na fração oxidável, as concentrações relativas de Ba e Cu foram baixas, variando entre 0,93 e 4,35% no estéril e rejeito. Essa baixa ligação com a fração oxidável pode estar relacionada ao baixo teor de matéria orgânica no estéril e rejeito (Tabela 1). Nas áreas estudadas, a degradação da matéria orgânica é potencializada pelas fortes condições oxidantes, incluindo as intensas chuvas e o pH ácido (Moreira et al., 2018; Forján et al., 2016), que podem ter promovido a liberação de Ba e Cu, principalmente nas áreas de deposição de estéril e rejeito (Reis et al., 2020; Silva et al., 2018).

O CAR, o FCI, FCG e o FM foram calculados para estudar os riscos de contaminação pelos EPTs estudados a partir dos resultados obtidos no fracionamento químico (Zhao et al., 2012; Jung et al., 2019). Os valores de CAR (Tabela 3), determinados a partir das concentrações na fração mais móvel (F1), variaram 0,02% e 0,51% para o estéril, e entre 0,02% e 0,29% para o rejeito. Esses resultados sugerem que os EPTs têm baixo potencial de causar riscos a partir da fração de maior reatividade (F1) no estéril e no rejeito (Matong et al., 2016; Mao et al., 2020; Sungur et al., 2016).

Tabela 3 - Código de avaliação de risco (CAR), fator de contaminação individual (FCI), fator de mobilidade (FM) e fator de contaminação global (FCG) de Mn, Ba, Cu, Zn, Pb, Ni e Mo em estéril e rejeito de mineração de Mn da mina do Azul.

Elementos	Índices	Estéril	Rejeito
Mn	CAR (%)	0,02	0,03
	FCI	0,06	0,14
	FM (%)	5,35	12,48
Ba	CAR (%)	0,14	0,04
	FCI	1	0,92
	FM (%)	54,54	47,98
Cu	CAR (%)	0,43	0,29
	FCI	0,28	0,43
	FM (%)	22,07	29,98
Mo	CAR (%)	0,51	0,2
	FCI	0,02	0,02
	FM (%)	2,3	1,7
Ni	CAR (%)	0,06	0,02
	FCI	0,02	0,04
	FM (%)	1,71	3,5
Pb	CAR (%)	0,09	0,05
	FCI	0,03	0,14
	FM (%)	2,86	11,91
Zn	CAR (%)	0,07	0,08
	FCI	0,04	0,04
	FM (%)	3,73	4,25
Todos	FCG	1,73	1,65

Fontes: O autor (2023).

Independentemente da área, os FCI indicaram baixa contaminação do solo, com exceção do Ba, que teve contaminação moderada. Os FCG (somatório dos ICF) foram baixos e apontaram baixa contaminação (Zhao et al., 2012), em virtude das altas concentrações encontradas na fração residual em todas as áreas estudadas. Os FM seguiram a sequência Ba >

Cu > Mn no estéril e rejeito, sugerindo que Ba e Cu são os elementos de maior mobilidade. Os valores de FM desses elementos foram 54,54% e 22,07% no estéril e 47,98% e 29,98% no rejeito, respectivamente. A mobilidade do Ba e Cu pode ser afetada por fatores como, pH, potencial redox, granulometria e processos biológicos, além das características ambientais e geoquímicas da região (Campos, 2010). O FM é um índice fundamental para entender a biodisponibilidade de EPTs e seus reais riscos de contaminação (Gope et al., 2017; Tokalıoğlu et al., 2010).

Os resultados observados neste estudo indicam que o monitoramento do estéril e do rejeito da mineração de manganês na mina do Azul pode ser fundamental para a manutenção da qualidade ambiental, especialmente com o controle do pH do solo e a proteção da superfície com cobertura vegetal (Cruz et al., 2020; Macdonald, 2015; Ribeiro et al., 2018). Nas áreas estudadas, mesmo com as altas concentrações e níveis elevados de contaminação, os riscos atuais são baixos pelos EPTs estudados, principalmente em função da predominância dos elementos em formas de baixa reatividade. Novos estudos são sugeridos na mina do Azul, incluindo o uso de técnicas que avaliem a drenagem ácida de mina e o potencial de solubilização e lixiviação de EPTs, que seriam fundamentais para aprofundar o conhecimento sobre os impactos da deposição dos materiais gerados na exploração mineral.

## **2.4 CONCLUSÃO**

O estéril e o rejeito de mineração apresentam características diferenciadas quanto às propriedades e concentrações de EPTs. O estéril tem menor acidez em relação ao rejeito e ao solo da área de floresta nativa, e tanto o estéril quanto o rejeito têm maior predomínio de argila em relação ao solo de floresta. Todos os EPTs ocorrem em concentrações mais elevadas nas áreas de deposição de estéril e rejeito de mineração quando comparados ao solo da área de floresta, com maiores concentrações de Mn, Ba e Cu em todos os materiais estudados. No estéril e rejeito, os elementos Mn, Ba, Cu, Zn e Pb apresentaram os maiores fatores de contaminação e enriquecimento, contudo, o fracionamento químico indicou que esses elementos predominam na forma residual, revelando a forte associação dos elementos com as estruturas cristalinas dos minerais e baixo risco de contaminação ambiental.

## 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. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 1070. <https://doi.org/10.3390/ijerph17031070>
- Alvares, CA, Stape, JL, Sentelhas, PC, de Moraes Gonçalves, JL, Sparovek, G., 2013. Mapa de classificação climática de Köppen para o Brasil. *Meteorol. Z.* 22, 711-728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>.
- Alves, W., Ferreira, P.; Araújo, M., 2020. Challenges and pathways for Brazilian mining sustainability. *Resources Policy*, p. 101648.
- Almeida Júnior, A. B., Nascimento, C. W. A., Biondi, C. M., Souza, A. P., Barros, F. M., 2016. Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. *Rev. Bras. Cienc. do Solo*, 40, 13. <http://dx.doi.org/10.1590/18069657rbcs20150122>.
- Andersson, M., Finne, T. E., Jensen, L. K., Eggen, O. A., 2018. Geochemistry of a copper depósito de rejeitos da mina em Repparfjorden, norte da Noruega. *Sci. Total Environ.* 644, 1219–1231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.385>.
- ANM, 2020. Agência Nacional de Mineração. Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas. Coordenação técnica e Marina Dalla Costa. Brasília: ANM. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/>. Acesso em: 18 jan 2022.
- Annai, A., Radola, D., Choulet, F., Buatier, M., Gimbert, F., 2021. Impact of ancient iron smelting wastes on current soils: Legacy contamination, environmental availability and fractionation of metals. *Science of The Total Environment*, 776, 145929. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.145929>.
- Araújo-filho, R.N., Holanda, F. S. R., Andrade, K. R., 2013. Implantação de técnicas de bioengenharia de solos no controle da erosão no baixo São Francisco, estado de Sergipe. *Scientia Plena*, 9, 7, p. 1-9. Disponível em: <https://www.scientiaplenu.org.br/sp/article/view/1029>.
- Araújo, R. N., Sousa, M. J., 2018. Área de Relevante Interesse Mineral, Província Mineral de Carajás, PA: estratigrafia e análise do minério de Mn de Carajás, áreas Azul, Sereno, Buritirama e Antônio Vicente. In: Belém, CPRM – Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Technical report, p. 198. Disponível em: <https://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/20421>.
- Araújo Filho, R. C., Nogueira, A. C. R., Araújo, R. N., 2020. New stratigraphic proposal of a Paleoproterozoic siliciclastic succession: Implications for the evolution of the Carajás Basin, Amazonian craton, Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, 102, 102665. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102665>.
- Azevedo T, Mar IC, Figueira BAM, Branco AS. 2016. Estudo dos eventos termiais de rejeitos de Mn da barragem do Kalunga (Província Mineral de Carajás, PA). Resumos. Anais Do 56º Congresso Brasileiro de Química, Belém, Pará, 1–3.
- Biondi, C. M., Nascimento, C. W. A., Fabricio Neta, A. B., Ribeiro, M. R., 2011. Concentrations of Fe, Mn, Zn, Cu, Ni and Co in Benchmark soils of Pernambuco, Brazil. *Rev. Bras. Ciênc. Solo* 35, 1057–1066. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000300039>.
- Boulangier, M. B. M., 2018. Toxicidade e biorremocão de Manganês pela Cianobactéria *Microcystis protocystis*. Dissertação. Mestrado em Ecologia, Manejo e Conservação da Vida Silvestre. Universidade Federal de Minas Gerais. Disponível em: <http://hdl.handle.net/1843/BUOS-B7FML7>.

- Bhuiyan, M. A., P., Arvez L., Islam, M. A., Dampare, S. B., Suzuki, S. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *J Hazard Mater.* 15, 384-92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.085>.
- Cabral, A. R., Creaser, R. A., Nägler, T., Lehmann, B., Voegelin, A. R., Belyatsky, B., Pašava, J., Gomes Jr., A. A. S., Galbiatti, H., Böttcheri, M. E., Escheri, P., 2013. Trace-element and multi-isotope geochemistry of Late-Archean black shales in the Carajás iron-ore district, Brazil. *Chemical Geology.*, 362, 91–104. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.041>.
- Campos, M. C. C., 2010. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais. *Ambiciência, Guarapuava (PR)*, 6, 547-565. Disponível em: <https://revistas.unicentro.br/index.php/ambiencia/article/download/591/1154>.
- Caporale, A.G., Violante, A., 2016. Chemical Processes Affecting the Mobility of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. *Curr Pollut Rep* 2, 15–27. <https://doi.org/10.1007/S40726-015-0024-Y/TABLES/2>
- Carrilo-González, R., Maldonato-torres, A., Chávez, M.D.C.A.G., Díaz, J.C., 2014. Estabilización de elementos potencialmente tóxicos en residuos de mina por aplicación de roca fosfórica y vermicomposta. *Cienc. em la Front.* XII ISSN:2007-042X.
- CETESB. Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo., 2012. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. *Bário*. Disponível em: <<http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/bario.pdf>>
- Costa, F. F. O., 2017. A sucessão siliciclástica Paleoproterozóica associada ao depósito de manganês do Azul da Serra dos Carajás. *Dissertação (Mestrado)*, Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Belém, Brasil, 62f. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/9438>.
- Costa, M.L, Fernandez, O. J. C., Requelme, M.E.R., 2005. Depósito de manganês do Azul, Carajás: estratigrafia, mineralogia, geoquímica e evolução geológica. In: Marini J., Queiroz E.T., Ramos B.W. (eds.). *Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia*. Brasília, DNPM, FINEP, ADIMB, p. 227-333.
- Covre, W. P., Ramos, S. J., Pereira, W. V. S.; Souza, E. S., Martins, G. C., Teixeira, O. M. M., Amarante, C. B.; Dias, N. Y., Fernandes, A. R., 2022. Impact of copper mining wastes in the Amazon: Properties and risks to environment and human health *Journal of Hazardous Materials*, 421, 126688. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.12668>.
- Cui, X., Mao, P., Sun, S., Huang, R., Fan, Y., Li, Yongxing, Li, Yingwen, Zhuang, P., Li, Z., 2021. Phytoremediation of cadmium contaminated soils by *Amaranthus Hypochondriacus* L.: The effects of soil properties highlighting cation exchange capacity. *Chemosphere* 283, 131067. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.131067>.
- Cruz, D. C. et al., 2020. Tree communities in three-year-old post-mining sites under different forest restoration techniques in the Brazilian Amazon. *Forests*, v. 11, n. 5, p. 1–16.
- Chileshe, M. N., Syampungani, S., Festin, E. S., Tigabu, M., Daneshvar, A., Odén, P. C., 2020. Características físico-químicas e concentrações de metais pesados de resíduos de minas de cobre na Zâmbia: implicações para o risco de poluição e restauração. *J. Res.* 31, 1283–1293. <https://doi.org/10.1007/s11676-019-00921-0>.
- Crescêncio, S., 2021. Bioacessibilidade, geoacumulação e risco ecológico de elementos potencialmente tóxicos em resíduos de mineração - Adrianópolis (PR). *Monografia. Graduação em Engenharia Ambiental. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo*. Disponível em: [https://repositorio.usp.br/directbitstream/010d601f-6119-47cd-89f5-97d658e77a72/Crescencio\\_Stefanie\\_tcc.pdf](https://repositorio.usp.br/directbitstream/010d601f-6119-47cd-89f5-97d658e77a72/Crescencio_Stefanie_tcc.pdf).

- Domingues, G.M., 2019. Peneiras de alta frequência para recuperação da fração +0,15 mm do rejeito da Usina de Manganês do Azul. Dissertação. Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. Disponível: <http://hdl.handle.net/10183/197179>.
- Du, Y., Chen, L., Ding, P., Liu, L., He, Q., Chen, B., Duan, Y., 2019. Perfil de exposição diferente de metal pesado e risco à saúde entre residentes próximos a uma mina de Pb-Zn e uma mina de mn no condado de Huayuan, sul da China. *Chemosphere*, 216, 352-364.
- Estados Unidos. Comissão de Valores Mobiliários. Relatório Anual, de acordo com a seção 13 ou 15 (d) da Lei de mercado de capitais de 1934. Washington, D.C.: CVM, 2022. Disponível em: <http://vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Documents/Form%2020F%20-%202021.pdf>.
- 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>.
- Fernandes, T., Hacon, S. de S., Novais, J.W.Z., Gil, R.L., Medeiros, N.B.C., 2019. Dinâmica espaço-temporal de focos de queimadas na área fisiográfica da microrregião de Parauapebas-PA, Brasil. *Rev. Gestão Sustentabilidade Ambient.* 8, 340. <https://doi.org/10.19177/rgsa.v8e12019340-364>.
- Fisch, G., Marengo, J. A., Nobre, C. A., 1998. The climate of Amazonia-A review. *Acta Amazonica*, 28, 101-101. Disponível em: <http://climanalise.cptec.inpe.br/~relimanl/boletim/cliesp10a/fish.html>.
- Gabarrón, M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Muñoz, V. A., Faz, Á., Acosta, J. A., 2019. Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation. *Chemosphere*, 218, 266–272. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.114>.
- Galuszka, A., 2007. Different approaches in using and understanding the term ‘‘Geochemical Background’’ Practical implications for environmental studies. *Polish Journal of Environmental Studies*, 16, 389–395.
- 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.
- Gerdelidani, A.F., Towfighi, H., Shahbazi, K., Lamb, D.T., Choppala, G., Abbasi, S., Bari, A.S.M.F., Naidu, R., Rahman, M.M., 2021. Arsenic geochemistry and mineralogy as a function of particle-size in naturally arsenic-enriched soils. *J. Hazard. Mater.* 403, 123931. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.123931>.
- Gupta, N.; Gaurav, S. S.; Kumar, A., 2013. Molecular basis of aluminium toxicity in plants:a review. *American Journal of Plant Sciences*, 4, 21. <http://dx.doi.org/10.4236/ajps.2013.412A3004>.
- Grainger, C. J., Groves, D. I., Tallarico, F. H. B., Fletcher, I. R., 2008. Metalogênese da Província Mineral de Carajás, Cráton Amazônico do Sul, Brasil: variando estilos de arqueano através da mineralização de metais básicos e preciosos do Paleoproterozoico ao Neoproterozoico. *Ore Geology Reviews*, 33, 451–489.
- Jahromi, M. A., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K., 2020. Heavy metal pollution and human health risk assessment for exposure to surface soil of mining area: A comprehensive study. *Environmental Earth Sciences*, 79(14), 1–18. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09110-3>.
- Jannesar Malakooti, S., Shafaei Tonkaboni, S. Z., Noaparast, M., Doulati Ardejani, F.,Naseh, R., 2014. Caracterização dos rejeitos da mina de cobre Sarcheshmeh, província de

- Kerman, sudeste do Irã. *Environ. Earth Sci.* 71, 2267–2291. <https://doi.org/10.1007/s12665-013-2630-6>.
- Jiang, F., Ren, B., Hursthouse, A.S., Zhou, Y., 2018. Trace metal pollution in topsoil surrounding the Xiangtan Manganese mine area (South-central China): Source identification, spatial distribution and assessment of potential ecological risks. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 15. <https://doi.org/10.3390/IJERPH15112412>.
- Justo, A.P., Dantas, E.L., Bau, M., Freitas-Silva, F.H., Santos, R.V., Schorscher, J.H.D., 2020. Paleobasinal to band-scale REE + Y distribution in iron formations from Carajás, Amazon Craton, Brazil. *Ore Geol. Rev.* 127, 103750. <https://doi.org/10.1016/J.OREGEOREV.2020.103750>.
- Kabata-Pendias, A., 2010. Trace elements in soils and plants. 4<sup>a</sup> ed. Boca Raton - Florida, 315 p.
- Khelifi, F., Caporale, A.G., Hamed, Y., Adamo, P., 2021. Bioaccessibility of potentially toxic metals in soil, sediments and tailings from a north Africa phosphate-mining area: Insight into human health risk assessment. *J Environ Manage* 279, 111634. <https://doi.org/10.1016/J.JENVMAN.2020.111634>.
- Kińska, K., Cruzado-Tafur, E., Parailoux, M., Torró, L., Lobinski, R., Szpunar, J., 2022. Speciation of metals in indigenous plants growing in post-mining areas: Dihydroxynicotianamine identified as the most abundant Cu and Zn ligand in *Hypericum laricifolium*. *Science of The Total Environment* 809, 151090. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.151090>
- Kim, C.S., Wilson, K.M., Rytuba, J.J., 2011. Particle-size dependence on metal(loid) distributions in mine wastes: Implications for water contamination and human exposure. *Appl. Geochemistry* 26, 484–495. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.01.007>.
- 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. *Environmental Geochemistry and Health*, 40, 2395–2420. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10653-018-0106-z>.
- Lair, G. J.; Gerzabek, M. H.; Haberhauer; G., 2007. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. *Environmental Chemistry Letters*, 5, 23–27.
- Lei, M., Wang, Y., Guo, G., Zhang, D., Zhao, X., 2021. The bio-availability and accumulation of the trace elements in rock-soil-fruit system in carbonatite regions of different stratum: Critical soil factors and transfer models. *Science of The Total Environment* 760, 143328. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.143328>.
- Lima R. M. F., Vasconcelos J. A., Silva G. R., 2008. Flotação aniônica de rejeito de minério de manganês. *Rev. Esc. Minas.* 61, 3, 337–342.
- Lima, E. S. A., Sobrinho, N. M. B. A., Magalhães, M. O., Guedes, J. N., Zonta, E., 2012. Barium absorption by rice plants (*Oryza sativa* L.) and mobility in soil treated with barite under different redox potential conditions. *Quím. Nova* 35, 9. Disponível: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900008>.
- Lima, M.W., Hamid, S.S., de Souza, E.S., Teixeira, R.A., da Conceição Palheta, D., do Carmo Freitas Faial, K., Fernandes, A.R., 2020. Geochemical background concentrations of potentially toxic elements in soils of the Carajás Mineral Province, southeast of the Amazonian Craton. *Environ. Monit. Assess.* 192. <https://doi.org/10.1007/s10661-020-08611-9>.
- Lin, W., Kangming, W., Zhilang, L., Hu, W., 2019. Assessment of trace metal contamination and ecological risk in the forest ecosystem of dexing mining area in northeast Jiangxi Province, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 167, 76–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.001>.

- Lobato, L.M., Rosière, C.A., Silva, R.C.F., Zucchetti, M., Baars, F.J., Seoane, J.C.S., Rios, F.J., Pimentel, M.M., Mendes, G.E., Monteiro, A.M., 2005. A mineralização hidrotermal de ferro da Província Mineral de Carajás - controle estrutural e contexto na evolução metalogenética da província, in: Marini, O.J., Ramos, B.W. (Eds.), Caracterização de depósitos minerais em distritos mineiros da Amazônia. DNPMT/ MINERAL-ADIMB, Brasília, p. 87. Disponível em: [https://www.adimb.com.br/site/publicacoes\\_amazonia/indice/Cap\\_II.pdf](https://www.adimb.com.br/site/publicacoes_amazonia/indice/Cap_II.pdf).
- Lottermoser, B. 2010. Introduction to Mine Wastes. In: Mine Wastes, 3ª edição. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Lwin, C.S., Seo, B.H., Kim, H.U., Owens, G., Kim, K.R., 2018. Application of soil amendments to contaminated soils for heavy metal immobilization and improved soil quality—a critical review. <https://doi.org/10.1080/00380768.2018.1440938> 64, 156–167. <https://doi.org/10.1080/00380768.2018.1440938>.
- Ma, T., Luo, H., Huang, K., Tao, X., Sun, J., Lu, G., 2022. Hierarchical health risk assessment and influence factors of an ecological post-restoration oil shale mining area based on metal bioavailability. *Science of The Total Environment* 821, 153480. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.153480>.
- Malavolta, E., 2006. Manual de nutrição de plantas. São Paulo: Agronômica Ceres, 638p.
- Magalhães, M. O. L.; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Zonta, E.; Carvalho, M. M.; Tólon-Becerra, A., 2012. Effect of variations in the redox potential of Gleysol on barium mobility and absorption in rice plants. *Chemosphere*, 89, 121-127. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.060>.
- Magalhães, M. O. L.; Amaral Sobrinho, N. M. B.; Zonta, E.; Tólon-Becerra, A.; Lastra-Bravo, X. B.; Coutinho, I. B., 2014. Reducing conditions on barium absorption in rice plants cultured in BaSO<sub>4</sub>-enriched soil. *Acta Scientiarum. Agronomy*, 36,119-127. <http://dx.doi.org/10.4025/actasciagron.v36i1.17539>
- Malsiu, A., Shehu, I., Stafilov, T., Faiku, F., 2020. Assessment of Heavy Metal Concentrations with Fractionation Method in Sediments and Waters of the Badovci Lake (Kosovo). *Journal of Environmental and Public Health*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/3098594>.
- Mendes, K. C., 2018. Os rejeitos da indústria mineral de Mn da Amazônia para a produção de materiais de óxidos de Mn de importância tecnológica. Dissertação (Mestrado em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida) – Programa de Pós Graduação em Sociedade, Ambiente e Qualidade de Vida, Universidade Federal do Oeste do Pará, Santarém, 2018. Disponível em: <https://repositorio.ufopa.edu.br/jspui/handle/123456789/186>.
- Merlino, L. C. S., 2013. Disponibilidade de Bário para plantas de sorgo cultivadas em solo contaminado com o elemento. Tese. Doutorado em Agronomia. Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Unesp, 73 p. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/105128/000739777.pdf?sequence=1>
- Mitre, S.K., Mardegan, S.F., Caldeira, C.F., Ramos, S.J., Furtini Neto, A.E., Siqueira, J.O., Gastauer, M., 2018. Nutrient and water dynamics of Amazonian canga vegetation differ among physiognomies and from those of other neotropical ecosystems. *Plant Ecol.* 219, 1341–1353. <https://doi.org/10.1007/s11258-018-0883-6>.
- Monteiro, F. F., Brandão, S. C., Costa, J. S., Silva, A. F., 2016. Estudo Numérico da Aplicação de Geomembrana como Tapete Impermeável a Montante em Barragens de Terra. XVIII COBRANSEG, Belo Horizonte, Minas Gerais. Disponível em: <https://plataforma.swge.com.br/PROCEEDINGS/PDF/CB-08-0048.pdf>.



- Mota, N.F.D.O., Watanabe, M.T.C., Zappi, D.C., Hiura, A.L., Pallos, J., Viveros, R.S., Giulietti, A.M., Viana, P.L., 2018. Amazon canga: the unique vegetation of Carajás revealed by the list of seed plants. *Rodriguesia*. <https://doi.org/10.1590/2175-7860201869336>.
- 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 Amazonian forest soils. *Environment Pollut.* 239, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.025>.
- Morton-Bermea, O., Hernández-A´lvarez, E., González-Hernández, G., Romero, F., Lozano, R., Beramendi-Orosco, L. E., 2009. Assessment of heavy metal pollution in urban topsoils from the metropolitan area of Mexico City. *Journal of Geochemical Exploration*, 101(3), 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2008.07.002>.
- Müller, G., 1969. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol. J.*
- Mngadi, S., Sihlahla, M., Lekoadu, S., Moja, S., Nomngongo, P.N., 2020. Evaluation of mobility, fractionation, and potential environmental risk of trace metals present in soils from Struibult gold mine dumps. *Journal of African Earth Sciences* 172, 104008. <https://doi.org/10.1016/J.JAFREARSCI.2020.104008>.
- Naz, A., Chowdhury, A., Chandra, R., Misha, K. B. 2020. Potential human health hazard due to bioavailable heavy metal exposure via consumption of plants with ethnobotanical usage at the largest chromite mine of India. *Environ Geochem Health* 42, 4213–4231. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00603-5>.
- Nogueira, T. A. R., Abreu-Júnior, C. H., Alleoni, L., Ele, Z., 2018. Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. *Journal of Environmental Management*, 221, 10-19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.05.048>.
- Ndong, A. N. M. M., Bouraïma, A., Bissielou, C., Anguile, J., Makani, T., 2021 Chemical Composition Assessment by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence of Agricultural Soils in the Mining Town of Moanda, Gabon. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment*, 10, 345-358. doi: 10.4236/jacen.2021.103022.
- Obalum, S., Chibuike, G., Peth, S., Ouyang, Y., 2017. Soil organic matter as sole indicator of soil degradation. *Environ Monit Assess*, 189, 176. <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5881-y>.
- Paye, H. S., Mello, J. W. V., Abrahão, W. A. P., Fernandes Filho, E. I., Dias, L. C. P., Castro, M. L. O., Melo, S. B., França, M. M., 2010. Reference quality values for heavy metals in soils from Espírito Santo State, Brazil. *Rev. Bras. Ciênc. Solo*, 34, 6. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832010000600028>.
- Palansooriya, K.N., Shaheen, S.M., Chen, S.S., Tsang, D.C.W., Hashimoto, Y., Hou, D., Bolan, N.S., Rinklebe, J., Ok, Y.S., 2020. Soil amendments for immobilization of potentially toxic elements in contaminated soils: A critical review. *Environ. Int.* 134, 105046. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105046>.
- Pereira, W.V. 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>.
- Perlatti, F., Martins, E. P., Oliveira, D. P., Ruiz, F., Asensio, V., Rezende, CF, Otero, X. L., Ferreira, TO, 2021. Liberação de cobre de estéril em uma mina abandonada (NE, Brasil) e seus impactos na qualidade ambiental do ecossistema. *Chemosphere* 262, 127843. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127843>.
- Piacentini, P., 2019. Existe alternativa para o uso dos rejeito de mineração?. *Ciência e Cultura*, 71(2), 9-12. <https://dx.doi.org/10.21800/2317-66602019000200004>.

- Prabakaran, K., Nagarajan, R., Eswaramoorthi, S., Anandkumar, A., Merlin Franco, F., 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>
- Preston, W., Nascimento, C. W. A., Biondi, C. M., Souza Junior, V. S., Silva, W. R., Ferreira, H. A., 2014. Quality reference values for heavy metals in soils of Rio Grande do Norte, Brazil. *Ver. Bras. Ciênc. Solo*, 38, 3. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832014000300035>.
- R Core Team, 2022. A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Disponível em: <https://www.R-project.org/>.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/a807854h>.
- Reis, E. L., 2010. Caracterização e tratamento de alguns minérios de manganês utilizados para a produção de ferro-ligas, com ênfase no comportamento do As, Pb, Cd, Hg e Zn. 2010. 202 f. Tese. Doutorado em Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- Reis, D. A., Marques, L. S., Nascimento, L. P., Santiago, A. F., 2020. Risk potential of bottom sediments affected by mining tailings from the Fundão dam/ Brazil. *Research, Society and Development*, 9, 7. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v9i7.4041>.
- Ribeiro, R. A., Giannini, T. C., Gastauer, M., Awade, M., Siqueira, J. O., 2018. Topsoil application during the rehabilitation of manganese tailing dam increases plant taxonomic, phylogenetic and functional diversity. *J Environ Manage.* 227:386–394. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.060>.
- Rieuwersts, J. S.; Ashnore, M. R.; Farago, M. E.; Thornton, I., 2006. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. *Science of the total Environment*, 366, 64–875.
- Rodríguez-Hernández, A., Lázaro, I., Razo, I., Briones-Gallardo, R., 2021. Geochemical and mineralogical characterization of stream sediments impacted by mine wastes containing arsenic, cadmium and lead in North-Central Mexico. *J. Geochemical Explor.* 221, 106707. <https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2020.106707>.
- Sahoo, P. K., Dall’Agnol, R., Salomão, G. N., da Silva Ferreira Junior, J., da Silva, M. S., Martins, G. C., Siqueira, J. O., 2019. Source and background threshold values of potentially toxic elements in soils by multivariate statistics and GIS-based mapping: a high density sampling survey in the Parauapebas basin, Brazilian Amazon. *Environmental geochemistry and health*, 42(1), 255–282. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00345-z>.
- Sahoo, P.K., Dall’Agnol, R., Salomão, G.N., Junior, J. da S.F., Silva, M.S., e Souza Filho, P.W.M., da Costa, M.L., Angélica, R.S., Filho, C.A.M., da Costa, M.F., Guilherme, L.R.G., Siqueira, J.O., 2020. Regional-scale mapping for determining geochemical background values in soils of the Itacaiúnas River Basin, Brazil: The use of compositional data analysis (CoDA). *Geoderma* 376, 114504. <https://doi.org/10.1016/J.GEODERMA.2020.114504>.
- Salomão, G.N., Figueiredo, M.A., Dall’Agnol, R., Sahoo, P.K., Medeiros Filho, C. A., da Costa, M.F., Angélica, R.S., 2019. Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil – implication for risk assessment. *J. South Am. Earth Sci.* 92, 151–166. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMES.2019.03.014>.

- Segatelli, A. B., 2022. Efeito da aplicação de condicionadores do solo na biodisponibilidade de metais pesados. Dissertação. Mestrado em Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10198/25576>.
- Silva, D. C., Bellato, C. R., Marques Neto, J. O., Fontes, M. P. F., 2018. Trace elements in river waters and sediments before and after a mining dam breach (Bento Rodrigues, Brazil). *Química Nova*, 41, 8, 857–866. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170252>.
- Silva, E. F. L., Moreira, F. M. S., Siqueira, J. O., 2019. Mn concentration and mycorrhizal colonization in understory native species grown at areas of manganese mine tailings disposal. *International Journal of Phytoremediation*, v. 21, n. 6, p. 564–576, 12. <https://doi.org/10.1080/15226514.2018.1540542>.
- Silva, M.A. de S., Ferreira, R.L., 2019. Ilhas de calor urbano durante o período chuvoso em Parauapebas, Pará.
- Souza Neto, H.F., Pereira, W.V. S., Dias, Y.N., Souza, E.S., Teixeira, R.A., Lima, M.W., Ramos, S.J., Amarante, C.B., 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>.
- Souza, E.S., Fernandes, A.R., Braz, A.M. de S., Oliveira, F.J., 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, V. L. B., Lima, V. L., Hazin, C. A., Fonseca, C. K. L., Santos, S. O., 2015. Biodisponibilidade de metais-traço em sedimentos: uma revisão. *Brazilian journal of radiation sciences*, 3. <https://doi.org/10.15392/bjrs.v3i1A.135>.
- Souza H. S., Braga A. S., Oliveira A. H., Leal Filho L. S., 2016. Concentration of manganese tailings via reverse flotation in an acid medium. *Rem: Rev Esc Minas*. 69, 1, 85-90.
- Souza, D. M. G., Miranda, L. N., Oliveira, S. A., 2007. Soil acidity and its correction. In R. F. Novais, V. H. Alvarez, R. L. F. Fontes, R. B. Cantarutti, & J. C. L. Neves (Eds.), *Soil fertility*. Soc. Bras. Ciênc, Solo. 206–274.
- Sutherland, R., 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology* 39, 611–627. <https://doi.org/10.1007/s002540050473>.
- Shangguan, Y., Wei, Y., Wang, L., Hou, H., 2016. Sources and Distribution of Trace Elements in Soils Near Coal-Related Industries. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 70, 439–451. <https://doi.org/10.1007/S00244-015-0232-X>.
- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2014. Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany. *Geoderma* 228–229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.012>.
- Shaheen, S.M., Alessi, D.S., Tack, F.M.G., Ok, Y.S., Kim, K.H., Gustafsson, J.P., Sparks, D.L., Rinklebe, J., 2019. Redox chemistry of vanadium in soils and sediments: Interactions with colloidal materials, mobilization, speciation, and relevant environmental implications- A review. *Adv Colloid Interface Sci* 265, 1–13. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2019.01.002>.
- Tallarico, F. H. H., Oliveira, C. G., Figueiredo, B. R., 2000. The Igarapé Bahia Cu-Au mineralization, Carajás Province. *Revista Brasileira de Geociências*, 30, 230–233. Disponível em: <https://ppegeo.igc.usp.br/index.php/rbg/article/view/10654/10148>.
- Teixeira, J.B.G., Lindenmayer, Z.G., 2012. Serra dos Carajas, in: *Geologia Do Brasil*. Beca, pp. 176–182.

- Teixeira, P. C., Donagemma, G. K., Fontana, A., Teixeira, W. G. 2017. Manual de métodos de análise de solo. 3. ed. Brasília: Embrapa Solos. Disponível em: <http://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/infoteca/handle/doc/1085209>.
- Teixeira, R.A., Souza, E.S., Lima, M.W., Dias, Y.N., Pereira, W.V. da S., 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>
- Tipping, E., 2005. Modelling Al competition for heavy metal binding by dissolved organic matter in soil and surface waters of acid and neutral pH. *Geoderma*, 127, 293-304. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.003>.
- Tokaloğlu, Ş., Yılmaz, V., Kartal, Ş., 2010. An Assessment on Metal Sources by Multivariate Analysis and Speciation of Metals in Soil Samples Using the BCR Sequential Extraction Procedure. *CLEAN - Soil, Air, Water* 38, 713–718. <https://doi.org/10.1002/clen.201000025>
- Trajano, R.B. Princípios de tratamento de minérios: operações unitárias e aparelhos. Rio de Janeiro: 1966.
- 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.
- Vidal, M., 2009. Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma*, 149, 189-198. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.11.040>.
- 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 Conference Series: Earth and Environmental Science*, 849. Doi: 012001.10.1088/1755-1315/849/1/012001.
- Yang, J., Wang, W., Zhao, M., Chen, B., Dada, O.A., Chu, Z., 2015. Spatial distribution Yu, H., Chen, F., Ma, J., Khan, Z.I., Hussain, M.I., Javaid, I., Ahmad, K., Nazar, S., Akhtar, S., Ejaz, A., Sohail, M., Nadeem, M., Hamid, Y., ur Rahman, M.H., 2022. Comparative evaluation of groundwater, wastewater and canal water for irrigation on toxic metal accumulation in soil and vegetable: Pollution load and health risk assessment. *Agric. Water Manag.* 264, 107515. <https://doi.org/10.1016/J.AGWAT.2022.107515>
- Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., Shen, Z., 2012. Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods. *J. Hazard. Mater.* 241–242, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.023>.
- Zappi, D. C., 2018. Plantas nativas para recuperação de áreas de mineração em Carajás. Belém: Instituto Tecnológico Vale, p. 282. Disponível em: <https://www.itv.org/wp-content/uploads/2019/11/RADCarajas.pdf>.
- Zhang, P., Qin, C., Hong, X., Kang, G., Qin, M., Yang, D., Pang, B., Li, Y., He, J., Dick, R., 2018. Risk assessment and source analysis of soil heavy metal pollution from lower reaches of Yellow River irrigation in China. *Science of the Total Environment*, 633, 1136–1147. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.228>.

**Anexos**

Anexo 1 – Valores de recuperação dos EPTs em porcentagem.

Elementos	Taxa de recuperação (%)
Mn	102
Ba	96
Cu	95
Mo	109
Ni	99
Pb	104
Zn	92

## Anexo 2 – Autovalores das dimensões na Análise de Componentes Principais (ACP).

Dimensões	Autovalor	Percentual de variância	Percentual de variância acumulativa
Dim.1	9.70	6.93	69.31
Dim.2	3.13	2.23	91.69
Dim.3	7.56	5.40	97.10
Dim.4	1.85	1.32	98.42
Dim.5	1.43	1.02	99.45

Anexo 3 – Valores de componentes das dimensões da Análise de Componentes Principais (PCA).

Parâmetros	Dimensões				
	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5
pH	0.58	-0.75	0.26	-0.09	-0.05
Al	-0.33	0.84	-0.38	0.00	0.07
m%	0.79	0.47	0.18	-0.17	0.26
Ca	-0.79	0.10	0.57	0.07	0.08
K	-0.89	0.38	0.22	0.01	-0.02
Mg	-0.87	0.39	0.25	-0.02	0.07
Argila	-0.32	-0.93	-0.08	-0.03	0.11
Zn	0.93	-0.28	-0.00	0.19	0.09
Ba	0.90	0.40	0.13	0.00	-0.08
Cu	0.95	0.16	0.09	0.20	-0.03
Ni	0.94	0.29	0.09	0.50	0.02
Pb	0.98	0.13	0.06	0.07	-0.02
Mo	0.93	0.23	0.05	-0.20	-0.14
Mn	0.98	-0.06	0.01	-0.08	0.02