



**SUELLEN NUNES DE ARAÚJO**

**MINERAÇÃO DE COBRE E OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL:  
elementos potencialmente tóxicos em uma perspectiva ambiental e  
qualidade de áreas em recuperação**

**BELÉM-PA  
2023**

**SUELLEN NUNES DE ARAÚJO**

**MINERAÇÃO DE COBRE E OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL:  
elementos potencialmente tóxicos em uma perspectiva ambiental e  
qualidade de áreas em recuperação**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração Manejo e Conservação de Recursos Ambientais, para obtenção do título de doutorado.

Orientador: Prof. Dr. Sílvio Junio Ramos

**BELÉM-PA  
2023**

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

---

- A658m Araújo, Suellen Nunes de  
MINERAÇÃO DE COBRE E OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL: elementos potencialmente tóxicos em uma perspectiva ambiental e qualidade de áreas em recuperação / Suellen Nunes de Araújo. - 2023.  
62 f. : il. color.
- Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia (PPGA), Campus Universitário de Belém, Universidade Federal Rural Da Amazônia, Belém, 2023.  
Orientador: Prof. Dr. Silvio Junio Ramos
1. EPTs. 2. Índices Ambientais. 3. Fertilidade do Solo. 4. Geoquímica. 5. Resistência a Penetração. I. Junio Ramos, Silvio , *orient.* II. Título

---

CDD.631.4

**SUELLEN NUNES DE ARAÚJO**

**MINERAÇÃO DE COBRE E OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL:  
elementos potencialmente tóxicos em uma perspectiva ambiental e qualidade  
de áreas em recuperação**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agronomia, área de concentração Manejo e Conservação de Recursos Ambientais, para obtenção do título de doutorado.

**Aprovado em outubro de 2022**

**BANCA EXAMINADORA**



---

**Prof. Dr. Sílvio Junio Ramos - Orientador**  
**Instituto Tecnológico Vale - ITV**

Documento assinado digitalmente

**gov.br**

EDNA SANTOS DE SOUZA

Data: 03/04/2023 11:01:08-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

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



---

**Prof. Dr. Enio Tarso de Souza**  
**Universidade Federal de Uberlândia - UFU**



---

**Dr. Gabriel Caixeta Martins**  
**Instituto Tecnológico Vale - ITV**



---

**Prof. Dr. Renato Alves Teixeira**  
**Serviço Nacional de Aprendizagem Rural – SENAR**

## **DEDICATÓRIA**

Dedico ao meu pai Cláudio Rodrigues de Araújo e a minha mãe Maria Inez Nunes de Araújo, por todo ensinamento ao longo da vida me mostrando a importância da educação, por acreditarem em mim e sempre me doarem forças para seguir no caminho escolhido, pelas horas de conversas e desabafo, pela preocupação, por todo amor que até hoje recebo. Dedico àqueles que não acreditaram em mim, que disseram que não era possível, para que vejam que com conhecimento e educação se ousa alcançar os seus maiores sonhos. Dedico aos meus irmãos, Kellen, Karina, Allina e Cláudio Filho, pois eles são minha inspiração, e minha dedicação de um futuro promissor.

Dedico aos meus familiares que sempre me apoiaram e acreditaram na minha capacidade de prosperar sobre os obstáculos.

A todos dedico essa realização de trabalho feito, com muito esforço e dedicação.

Que a educação seja objeto de desejo da humanidade, dessa maneira caminharemos para um futuro melhor.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, que sempre esteve comigo me dando suporte e forças para prosseguir.

Aos meus pais e família por toda confiança, esperança, dedicação e apoio.

A minha tia Terezinha e meu tio Raimundo por todo apoio, conselhos, dedicação, torcida e cuidado que sempre tiveram por mim.

As amiga e irmã da graduação, Shyrlene Maria, que me escutou quando precisei, e me apoiou nos momentos difíceis e por ser minha família mesmo estando longe.

Aos amigos das modalidades esportivas e aos amigos da dança, por serem minha válvula de escape da pressão do doutorado, sem o esporte e a dança seria tudo bem mais difícil, e por me proporcionarem momentos como atleta e dançarina jamais esquecidos.

Aos colegas da pós-graduação em agronomia da UFRA pela colaboração, troca de conhecimentos e pelo crescimento pessoal, profissional e acadêmico.

Ao colega Gabriel Caixeta Martins por sua contribuição e dedicação nas melhorias do meu projeto de pesquisa

Ao professor pesquisador e meu orientador Sílvio Junio Ramos pela oportunidade de aprendizado, confiança e conhecimento a mim transmitido.

À UFRA, e ao corpo docente pelo conhecimento transmitido.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo consentimento da bolsa, me permitindo desenvolver meu trabalho e estudos durante período de doutorado.

Ao Instituto Tecnológico Vale, pela parceria e investimento no projeto de pesquisa.

**À TODOS MUITO OBRIGADA!**

*“ Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está vendo e pensar uma coisa diferente. ”*

*Roger Von Ocher.*

## RESUMO GERAL

A atividade de mineração gera resíduos que possuem variação física, química e biológica, apresentando em geral características como, baixas concentrações de nutrientes e matéria orgânica e alta concentração de elementos potencialmente tóxicos que restringem o estabelecimento de ecossistemas. Sendo assim, para o setor da mineração é um desafio a recuperação de áreas com deposição de resíduos, considerados passivos ambientais, sendo fundamental o monitoramento dos processos de recuperação para o retorno dos serviços ecossistêmicos, com estabelecimento de avaliações quanto as mudanças nos atributos químicos como a fertilidade e físicos como a resistência a penetração, ainda, torna-se essencial identificar teores de elementos potencialmente tóxicos tanto em áreas de cava, barragens de rejeitos e pilhas de estéril da mineração, de maneira a se avaliar os riscos ambientais. O objetivo desse estudo foi avaliar a qualidade de áreas em recuperação ambiental da mineração de cobre (Cu) e ouro (Au) na Amazônia Oriental, além disso, identificar os teores dos elementos potencialmente tóxicos e determinar fatores e índices de contaminação e risco ecológico desses elementos. O estudo foi realizado em áreas de deposição de resíduos da mineração e em áreas adjacentes da mina de Cu do Sossego e Au do Igarapé Bahia e Águas Claras. Foram coletadas amostras e analisadas quanto aos seus atributos químicos e físicos, além de uma análise ambiental dessas áreas. No estudo realizado, nas áreas da mina de cobre, os teores de Co, Cu e Ni na área de rejeitos superaram os valores de prevenção, valores de referência de qualidade do solo e concentrações médias da crosta continental superior, entretanto, a área de rejeitos foi considerada não poluída de acordo com o índice de carga de poluição além de baixo potencial risco ecológico. Para as áreas de resíduos das minas de ouro os teores de EPTs requerem atenção em cinco das oito áreas do estudo, devido aos valores elevados de As, Cu e Mo. Essas mesmas áreas foram sinalizadas pelos índices ambientais por terem evidências de contaminação, ainda, as áreas estudadas apresentam tanto limitações químicas, físicas e de fertilidade, sinalizando a necessidade de manejos específicos para se obter sucessos nos processos de recuperação, principalmente as áreas de deposição de rejeito.

**Palavras chave:** EPTs; Índices Ambientais; Fertilidade do Solo; Geoquímica; Resistência a Penetração.



## GENERAL ABSTRACT

Mining activity generates residues that have physical, chemical and biological variation, generally presenting characteristics such as low concentrations of nutrients and organic matter and high concentration of potentially toxic elements that restrict the establishment of ecosystems. Therefore, for the mining sector, it is a challenge to recover areas with waste deposition, considered environmental liabilities, being essential to monitor the recovery processes for the return of ecosystem services, with the establishment of evaluations changes in chemical attributes such as fertility and physical properties such as penetration resistance, it is still essential to identify levels of potentially toxic elements both in pit areas, tailings dams and mining waste piles, in order to assess environmental risks. The objective of this objective of this study was to evaluate the quality of study areas of environmental recovery from copper (Cu) and gold (Au) mining, in addition to identifying the levels of toxic elements and determining factors and in in and ecological risk of these elements. The study was carried out in mining waste deposition areas and in adjacent areas of the Cu do Sossego and Au do Igarapé Bahia and Águas Claras mines. Samples were collected and analyzed regarding their chemical and physical attributes, in addition to an environmental analysis of these areas. In the study carried out, in the areas of the copper mine, the contents of Co, Cu and Ni in the tailings area exceeded the prevention values, reference values of soil quality and average concentrations of the upper continental crust, however, the tailings area was considered non-polluted according to the pollution load index in addition to low potential ecological risk. For gold mine waste areas, EPTs levels require attention in five of the eight study areas, due to the high values of As, Cu and Mo. These same areas were signaled by the environmental indices for having evidence of contamination, yet the studied areas have both chemical, physical and fertility limitations, signaling the need for specific management to achieve success in the recovery processes, especially in areas of deposition of reject.

**Keywords:** EPTs; Environmental Indexes; Fertility; Penetration Resistance.

## SUMÁRIO

<b>1. CONTEXTUALIZAÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2. COPPER MINING IN THE EASTERN AMAZON: AN ENVIRONMENTAL PERSPECTIVE ON POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS</b> .....	<b>12</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>13</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1 Introduction</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2. Materials and methods</b> .....	<b>16</b>
2.2.1 Location and characterization of the study area.....	16
2.2.2 Collection, preparation and chemical analysis of the samples.....	17
2.2.3 Determination of environmental indices .....	17
2.2.4 Statistical analysis .....	18
<b>2.3 Results</b> .....	<b>18</b>
2.3.1 Total concentrations of potentially toxic elements .....	18
2.3.2 Levels of contamination of potentially toxic elements .....	20
2.3.4 Physical and chemical attributes .....	23
<b>2.4 Discussion</b> .....	<b>26</b>
2.4.1 Potentially toxic elements of concern in mining Tailings.....	26
2.4.2 Environmental indices.....	29
2.4.3 Fertility parameters suggest concern regarding the revegetation of tailings areas ..	30
<b>2.5 Conclusions</b> .....	<b>32</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>34</b>
<b>3. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS E QUALIDADE DE ÁREAS AFETADAS PELA MINERAÇÃO DE OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL</b> .....	<b>39</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>39</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>40</b>
<b>3.1 Introdução</b> .....	<b>41</b>
<b>3.2. Material e métodos</b> .....	<b>42</b>
3.2.1 Áreas de estudo .....	42
3.2.2 Análise química do solo .....	42
3.2.3 Determinação de índices ambientais .....	43

3.2.4 Determinação da resistência a penetração das áreas estudadas.....	44
3.2.5 Análise estatística.....	44
<b>3.3 Resultados.....</b>	<b>45</b>
3.3.1 Parâmetros de fertilidade e resistência a penetração.....	45
3.3.2 Elementos potencialmente tóxicos (EPTs).....	48
3.3.3 Índices ambientais.....	49
<b>3.4 Discussão.....</b>	<b>51</b>
3.4.1 Fertilidade das áreas estudadas.....	51
3.4.2 Resistência a penetração.....	53
3.4.3 Elementos potencialmente tóxicos e índices ambientais.....	54
<b>3.5 Conclusões.....</b>	<b>55</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>56</b>
<b>4. CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>61</b>
<b>5. REFERÊNCIAS GERAIS.....</b>	<b>62</b>

## 1. CONTEXTUALIZAÇÃO

A mineração como uma atividade industrial de grande importância no Brasil e no mundo, gera renda para o país, empregos e matéria prima para diversos setores da indústria, sendo uma atividade essencial para o desenvolvimento da sociedade.

O Brasil é um dos maiores exportadores de minério do mundo. Essa atividade é de fundamental importância econômica, pois representa aproximadamente 16,8% do PIB industrial brasileiro, gerando aproximadamente 195 mil empregos diretos e mais de 2 milhões de empregos indiretos (IBRAM, 2019).

O Estado do Pará tem destaque juntamente com Minas Gerais na produção de minérios no Brasil, em 2022 o faturamento do Pará com minérios chegou a 146,6 bilhões, e dentro os minérios explorados, temos o ferro, o cobre e ouro, com os dois últimos com uma perspectiva de alta de exportação em 2023 de 40% para o Cu e 8% para o ouro.

Apesar de toda a importância da mineração já exemplificada, essa atividade causa impactos ambientais, devido a grandes movimentações de volumes elevados de rochas e solos, oriundos da escavação de minérios, levando a supressão vegetal das áreas afetadas (Zhao et al., 2013; Gomes et al. 2019).

Como resultado do processo de exploração e beneficiamento de minérios são gerados resíduos secos e úmidos. Estes materiais podem ser depositados em pilhas, como é o caso do estéril, ou em barragens, destinadas a contenção de rejeitos. Além disso, cavas são abertas no decorrer do processo de mineração a céu aberto e que, após serem desativadas, juntamente com os resíduos gerados, são consideradas como um passivo ambiental (Li et al., 2018).

Dependendo dos minérios explorados, os resíduos gerados podem conter teores elevados de elementos potencialmente tóxicos (PTEs) que são enriquecidos no processo de beneficiamento do minério (Silva, 2011). Dependendo da concentração e dos níveis de exposição, esses PTEs, podem ser prejudiciais para seres humanos, animais e aos ecossistemas. Assim, de maneira a reduzir o impacto ambiental gerado pela atividade de mineração, a mineradora deve apresentar um plano de recuperação de áreas degradadas (PRAD) (Gastauer et al. 2019).

As altas concentrações de PTEs oriundos do beneficiamento no processo de extração de minérios geram preocupações ambientais, sendo necessário o desenvolvimento de estudos direcionados a essas áreas impactadas, visando monitorar os níveis dos PTEs, propondo ações a serem tomadas para prevenir e mitigar problemas decorrentes de contaminação, assim como estabelecer medidas de recuperação de áreas afetadas pela mineração (Birani et al., 2015; Souza et al., 2019).

Os níveis totais dos PTEs presentes em uma área de estudo são geralmente determinados nas etapas iniciais de caracterização; esses níveis são então comparados com valores de referência estabelecidos por agências reguladoras e estudos científicos (Shah et al., 2012). Existem várias classes de valores de referência que consideram o uso pretendido, níveis de exposição e riscos aceitáveis. Dentre eles, os seguintes valores de orientação para a qualidade do solo foram estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009): valor de referência de qualidade, valor de prevenção e valor de intervenção.

Ainda, diversos índices ambientais podem ser utilizados para caracterizar de forma mais completa as áreas estudadas, como o fator de contaminação (CF), grau de contaminação (Cdeg), índice de risco ecológico potencial (IR), índice de geoacumulação (Igeo) e índice de carga de poluição (PLI). Esses índices representam uma estratégia confiável para uma avaliação mais ampla dos níveis de PTEs do solo (Gao et al., 2013; Zhuang & Gao, 2014).

Além de estudos voltados aos teores dos PTEs, outras características dos materiais oriundos do processo de mineração também são importantes serem avaliadas, como a fertilidade do solo, que fornece informações além da concentração total de PTEs, indicando a porção real de micronutrientes e macronutrientes disponíveis para a planta, podem ser combinada com a análise da textura para estimar o risco ambiental ou, em situações relacionadas à necessidade de cultivo de plantas, para revegetar ou produzir alimentos.

Dessa maneira fica evidente que realizar estudos que visem caracterizar substratos de mineração acumulados, como rejeitos, pilhas de estéril e áreas de cava é uma boa estratégia para identificar as limitações e qualidades desses substratos para formar diretrizes mais eficazes para a reabilitação em áreas mineradas (Gastauer et al., 2018).

Sendo por tanto, fundamental o monitoramento dos diversos aspectos descritos acima para promover e monitorar processos de recuperação para o retorno dos serviços ecossistêmicos dessas áreas, sendo avaliados quanto as mudanças nos atributos químicos como a fertilidade, ainda, torna-se essencial identificar valores de elementos potencialmente tóxicos tanto em barragens de sub-produtos de mineração como em áreas do entorno de maneira a se avaliar se há riscos ambientais.

Nesse contexto, os estudos que estão apresentados nesta tese realizados com rejeitos provenientes da mina do Sossego com rejeitos oriundos da mineração de cobre, e estéreis, rejeitos e área de cava realizados nas mina Igarapé Bahia e Águas Claras, provenientes da mineração de ouro, se apresentam como referência ao desenvolvimento de mais pesquisas voltadas ao processos de recuperação de áreas afetadas pela mineração.

**2. COPPER MINING IN THE EASTERN AMAZON: AN ENVIRONMENTAL PERSPECTIVE ON POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS**



**Acesso ao artigo publicado**

<https://doi.org/10.1007/s10653-021-01051-5>

## RESUMO

A atividade de mineração é de grande importância econômica e social; no entanto, volumes de rejeitos de minérios metálicos ricos em elementos potencialmente tóxicos (PTEs) podem ser produzidos. Nesse contexto, a gestão desse passivo ambiental e a avaliação da qualidade do solo em áreas próximas às atividades de mineração são fundamentais. Este estudo teve como objetivo comparar as concentrações de PTEs - arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) – bem como a fertilidade e textura de rejeitos de Cu e solos de áreas nativas, urbanas e de pastagens ao redor de um complexo de mineração de Cu na Amazônia oriental. Os níveis de PTEs foram comparados com valores de prevenção do solo, valores de referência de qualidade do solo, concentrações médias globais do solo e concentrações médias da crosta continental superior. Foram calculados o fator de contaminação (CF), grau de contaminação (Cdeg), índice de risco ecológico potencial (IR), índice de geoacumulação (Igeo) e índice de carga poluidora (PLI). Os teores de Co, Cu e Ni na área de rejeitos superaram os valores de prevenção, valores de referência de qualidade do solo e concentrações médias da crosta continental superior; entretanto, a área de rejeitos foi considerada não poluída de acordo com PLI e RI e apresentou baixo risco ecológico potencial. As altas concentrações de PTEs estão associadas às propriedades geológicas da área, e a presença de minerais ricos em PTEs corrobora esses resultados. Para as áreas urbanas e pastagens, nenhum dos 11 PTEs analisados ultrapassou os valores de prevenção estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente.

**Palavras chave:** Poluição do Solo; Segurança Ambiental; Fator de Contaminação; Risco Ecológico; Geoacumulação.

## ABSTRACT

Mining activity is of great economic and social importance; however, volumes of metallic ore tailings rich in potentially toxic elements (PTEs) may be produced. In this context, managing this environmental liability and assessing soil quality in areas close to mining activities are fundamental. This study aimed to compare the concentrations of PTEs - arsenic (As), barium (Ba), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), mercury (Hg), molybdenum (Mo), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) - as well as the fertility and texture of Cu tailings and soils of native, urban and pasture areas surrounding a Cu mining complex in the eastern Amazon. The levels of PTEs were compared with soil prevention values, soil quality reference values, global average soil concentrations and average upper continental crust concentrations. The contamination factor (CF), degree of contamination (Cdeg), potential ecological risk index (RI), geoaccumulation index (Igeo) and pollution load index (PLI) were calculated. The levels of Co, Cu and Ni in the tailings area exceeded the prevention values, soil quality reference values and average upper continental crust concentrations; however, the tailings area was considered unpolluted according to PLI and RI and presented a low potential ecological risk. The high concentrations of PTEs are associated with the geological properties of the area, and the presence of PTEs-rich minerals supports these results. For the urban and pasture areas, none of the 11 PTEs analyzed exceeded the prevention values established by the Brazilian National Environment Council.

**Keywords:** Soil pollution; Environmental safety; Contamination factor; Ecological risk; Geoaccumulation.



## 2.1 Introduction

Brazil is one of the largest ore exporters in the world. This activity is of fundamental economic importance because it constitutes approximately 16.8% of Brazil's industrial GDP, generating approximately 195,000 direct jobs and more than 2 million indirect jobs (IBRAM, 2019). Cu contributes 9% to the total export of ores, with the eastern Amazon being the largest contributor to Cu production (IBRAM, 2019). Despite its economic and social importance, mining can have adverse impacts on the areas influenced by these activities, including impacts arising from the movement and removal of large volumes of soil/rocks and the production of tailings/mining waste (Zhao et al., 2013). These materials may contain potentially toxic elements (PTEs) that may be toxic to living organisms, depending on the nature of the exploited ores. Thus, the management of these environmental liabilities is a critical and necessary activity (Li et al., 2018).

High levels of PTEs, including As, Ba, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn, can cause concern. Therefore, environmental studies are important; such studies aim to highlight anthropic areas with high levels of these elements and propose measures to mitigate the corresponding problems (Birani et al., 2015; Souza et al., 2019). Soil fertility provides information beyond the total PTEs concentration by indicating the actual plant-available portion of micro- and macronutrients and can be used in combination with soil texture analysis to estimate environmental risk or, in situations related to the need to grow plants, whether to revegetate or produce food.

The total levels of the PTEs present in a studied area are usually determined in the initial stages of characterization; these levels are then compared with reference values established by regulatory agencies and scientific studies (Shah et al., 2012). There are several classes of reference values that consider the intended use, exposure levels and acceptable risks. Among them, the following guidance values for soil quality were established by the Brazilian National Environment Council (CONAMA, 2009): quality reference value, prevention value and intervention value. Additionally, several environmental indices can be used to more fully characterize studied areas, such as the contamination factor (CF), degree of contamination (Cdeg), potential ecological risk index (RI), geoaccumulation index (Igeo) and pollution load index (PLI). These indices represent a reliable strategy for a broader evaluation of soil PTEs levels (Gao et al., 2013; Zhuang & Gao, 2014). In addition, performing studies aimed at characterizing accumulated mining substrates, such as tailings, is a good strategy for identifying

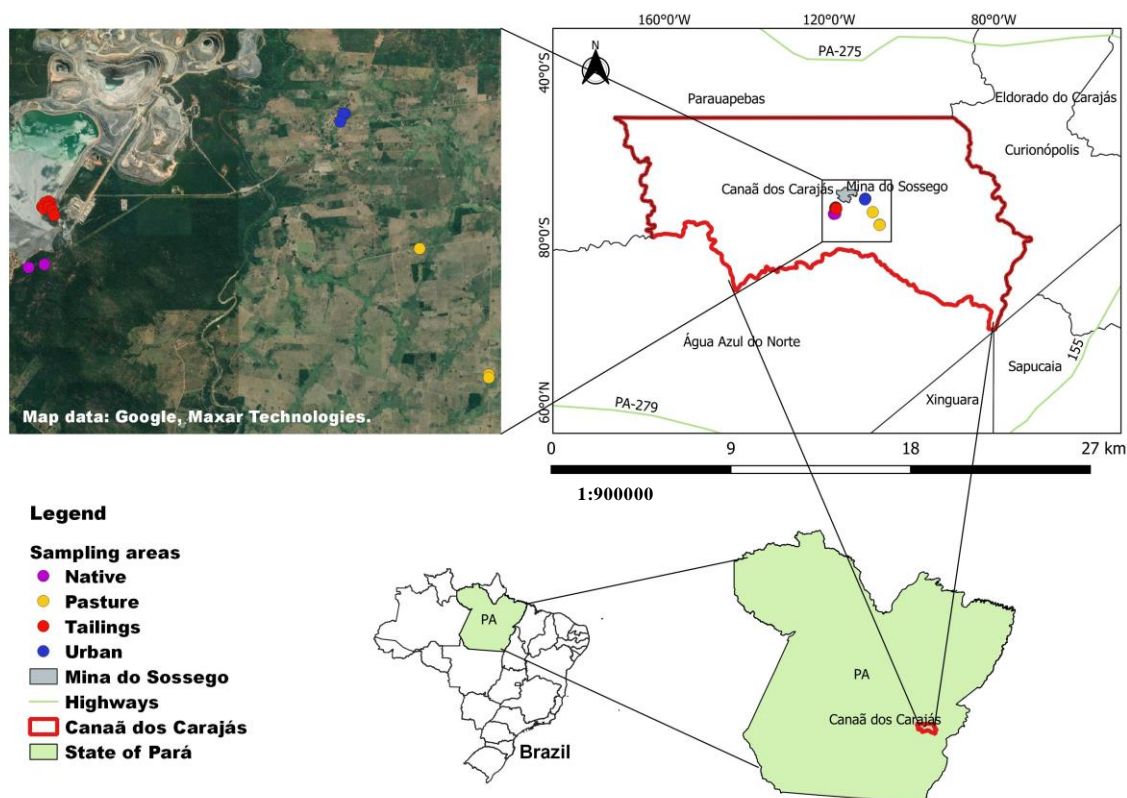
the limitations and qualities of these substrates to form more effective guidelines for rehabilitation in mined areas (Gastauer et al., 2018).

Keeping the above points in mind, the present study aimed to identify the PTEs levels in four different environments (tailings, native land, urban land and pasture) located in the proximity of a Cu mining complex in the eastern Amazon. These areas are located in the Carajás Mineral Province, which is characterized by several mineral deposits (Teixeira et al., 2007). Additionally, fertility analysis of the tailings was performed to establish future revegetation strategies for Cu mining tailings.

## 2.2. Materials and methods

### 2.2.1 Location and characterization of the study area

The studied areas, influenced by a Cu mine, are located in the municipality of Canaã dos Carajás in the state of Pará, Brazil. This mining complex is used for the extraction and processing of Cu ore. The tailings produced as a result of these operations are stored in a tailings dam, which was one of the sample collection areas for this study; the other sample collection areas were pastures, urban areas and native areas with vegetation typical of the region and without human management (Fig. 1).



**Fig 1** Map of soil sampling areas and mining tailings.

### 2.2.2 Collection, preparation and chemical analysis of the samples

Nine simple sediment samples were collected from the material deposited in the Cu mine tailings dam. In addition, soil samples were obtained: three from urban areas, four from native areas and three from pastures close to the Cu mining complex. The samples were collected at a depth of 0–20 cm, air-dried, sieved to 2 mm and sent to the Brazilian Laboratory of Agricultural Analysis (LABRAS).

For the determination of the total concentrations, the samples were finely ground so that they could pass through a nylon sieve of 0.106 mm. Next, the samples were digested in nitric acid and hydrochloric acid in a microwave oven according to EPA method 3051A (USEPA, 1998). The concentrations of As, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Hg, Ni, Pb and Zn in the extracts were quantified using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). All samples were analyzed in triplicate; for each set, a blank sample and a certified reference material sample (OREAS 905) were included. The obtained recovery rate ranged from 94 to 98%.

The fertility parameters (pH, organic matter (OM) content and phosphorus (P), potassium (K), boron (B), Zn, iron (Fe), manganese (Mn) and Cu concentrations) and sand, silt and clay contents of the study areas were determined according to the Brazilian Agricultural Research Corporation (Embrapa, 1997).

### 2.2.3 Determination of environmental indices

The levels of PTEs were compared with different reference values: the prevention value (CONAMA, 2009), the soil quality reference value (Fernandes et al., 2018; Sahoo et al., 2019), the global average soil concentration (Kabata-Pendias & Mukherjee, 2007) and the average upper continental crust concentration (Rudinick & Gao, 2014). Furthermore, the contamination factor (CF, Eq. 1), degree of contamination (Cdeg, Eq. 2) and potential ecological risk index (RI, Eq. 3) were calculated according to Hakanson (1980), the pollution load index (PLI, Eq. 4) was calculated according to Tomlinson (1980) and the geoaccumulation index (Igeo, Eq. 5) was calculated according to Muller (1969):

$$\text{Equation 1: } CF = \frac{C_{metal}}{C_{control}}$$

$$\text{Equation 2: } C_{deg} = \sum_{i=1}^n CF$$

$$\text{Equation 3: } RI = \sum_{i=1}^n (Tr \times CF)$$

$$\text{Equation 4: } PLI = \sqrt[n]{CF_1 \times CF_2 \times CF_3 \dots \dots \times CF_n}$$

$$\text{Equation 5: } I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_{metal}}{1.5 \times C_{control}} \right)$$

where  $C_{metal}$  is the concentration of the metal in the sampled area,  $C_{control}$  is the concentration of the metal in a reference soil,  $n$  refers to the number of PTEs analyzed and  $Tr$  is the toxic response of the PTEs Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb and Zn (Hakanson, 1980), Ba (Yang et al., 2015) and As and Co (Zheng-Qi et al., 2008).

In this study, we used  $C_{control}$  values established for the state of Pará for As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb and Zn (Fernandes et al., 2018) and Co (Fadigas et al., 2006) and  $C_{control}$  values established for the Mineral Province of Carajás for Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb and Zn (De Lima et al., 2020) and As and Hg (Salomão et al., 2019).

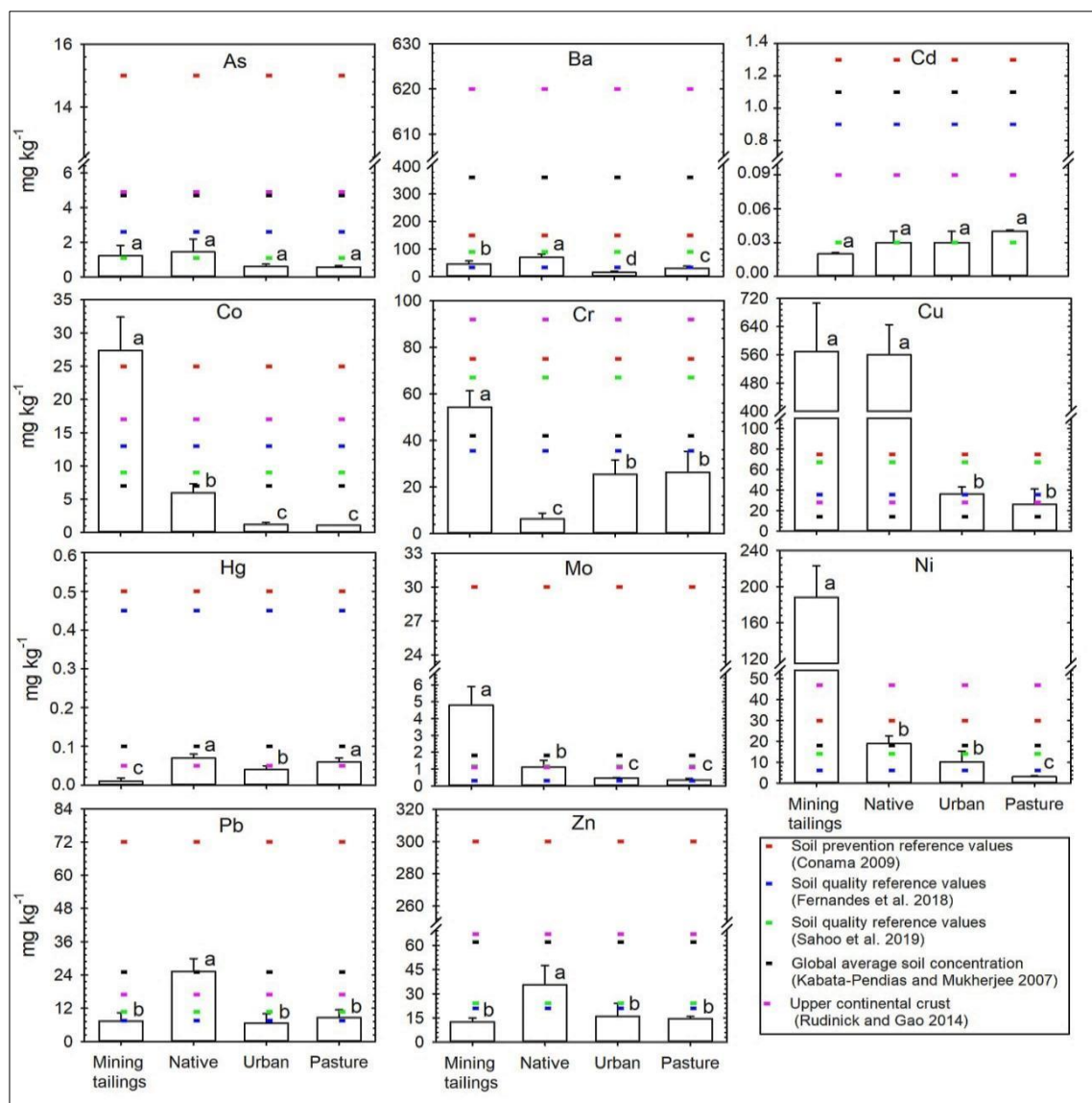
#### 2.2.4 Statistical analysis

The data were subjected to analysis of variance (ANOVA), and the means were compared by the Scott–Knott test at 5% probability. Principal component analysis (PCA) was performed using Statistic 14.1 software to evaluate the relationship between PTEs and soil attributes in different forms of land use. All the variables used in the PCA, except pH, were log-transformed to obtain a normal distribution.

### 2.3 Results

#### 2.3.1 Total concentrations of potentially toxic elements

The total levels of PTEs in the areas with different forms of land use, as well as the reference values used for comparison, are shown in Fig. 2. The As and Cd levels showed no significant differences between the different forms of land use ( $p < 0.05$ ). The levels of these PTEs were below the reference quality values for the state of Pará and the prevention values established by the Brazilian National Environment Council (CONAMA, 2009). The total concentrations of Co, Cr, Mo and Ni were higher ( $p < 0.05$ ) in the tailings than in the native, pasture and urban areas. The Cu concentration in the tailings was statistically ( $p < 0.05$ ) similar to that in the native areas and higher than that in the other studied areas.



**Fig 2.** Total PTEs concentrations in the study areas, soil prevention values, soil quality reference values, global average soil concentrations, and average upper continental crust concentrations.

The concentrations of Co, Cr, Mo and Ni in the tailings were higher than the quality reference values for the state of Pará and of Co and Ni higher than the Brazilian prevention values (Fernandes et al., 2018; CONAMA, 2009). The levels of Ba, Pb and Zn in the native area were statistically higher ( $p < 0.05$ ) than those in the other areas studied. The Ba, Pb and Zn levels exceeded the quality reference values of the state of Pará (Fernandes et al., 2018). It is important to note that the levels of analyzed PTEs in the urban and pasture areas were lower than the prevention values proposed by the Brazilian National Environment Council (CONAMA, 2009), making the use of these areas for urbanization and agriculture permissible.

### 2.3.2 Levels of contamination of potentially toxic elements

The values of CF, Igeo, Cdeg, PLI and RI calculated according to the C<sub>control</sub> values established for the state of Pará are shown in Table 1, and those established according to the C<sub>control</sub> values established for the Carajás Mineral Province are shown in Table 2.

**Table 1.** Environmental indices for the studied areas according to C<sub>control</sub> values established for the state of Pará.

Area	Contamination Factor – CF										
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
<b>Tailings</b>	0.47	1.36	0.02	3.60	1.53	31.28	0.02	53.56	30.93	0.99	0.60
<b>Native</b>	0.56	2.10	0.04	0.74	0.18	30.80	0.15	12.28	3.11	7.41	1.69
<b>Urban</b>	0.23	0.45	0.03	0.15	0.72	1.98	0.08	5.11	1.68	0.88	0.76
<b>Pasture</b>	0.22	0.90	0.04	0.13	0.74	1.45	0.13	3.89	0.51	1.16	0.70
	Geoaccumulation Index - Igeo										
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
<b>Tailings</b>	-1.67	-0.14	-6.16	1.26	0.03	4.38	-6.08	5.16	4.37	-0.60	-1.33
<b>Native</b>	-1.43	0.48	-5.38	-1.01	-3.09	4.36	-3.32	3.03	1.05	2.30	0.17
<b>Urban</b>	-2.70	-1.74	-5.49	-3.32	-1.06	0.40	-4.20	1.77	0.16	-0.77	-0.98
<b>Pasture</b>	-2.78	-0.74	-5.20	-3.49	-1.02	-0.04	-3.57	1.37	-1.56	-0.37	-1.10
	Degree of Contamination – Cdeg										
	<b>Tailings</b>	124.36									
<b>Native</b>	59.05										
<b>Urban</b>	12.07										
<b>Pasture</b>	9.87										
	Pollution Load Index – PLI										
	<b>Tailings</b>	1.43									
<b>Native</b>	1.26										
<b>Urban</b>	0.48										
<b>Pasture</b>	0.47										
	Potential Ecological Risk Index -RI										
	<b>Tailings</b>	346.59									
<b>Native</b>	229.20										
<b>Urban</b>	33.11										
<b>Pasture</b>	28.70										

The classification levels for each variable are defined as follows: CF: <1 (low), 1-3 (moderate), 3-6 (high) and >6 (very high); Cdeg: <8 (low), 8-16 (moderate), 16-32 (high) and >32 (very high); RI: < 150 (low), 150-300 (moderate), 300-600 (high) and >600 (very high), established by Hankanson (1980); PLI: >1 (polluted) and <1 (unpolluted), established by Tomlinsom (1980); and Igeo: <0 (uncontaminated), 0-1 (practically uncontaminated), 1-2 (moderately contaminated), 2-3 (moderately to heavily contaminated), 3-4 (heavily contaminated), 4-5 (heavily to extremely contaminated) and >5 (extremely contaminated), established by Müller (1969).

The CFs presented in Table 1 show high or very high contamination of Co, Cu, Mo and Ni in the tailings, as well as of Cu, Mo, Ni and Pb in the native soils. The CFs in urban and pasture areas were classified as low, except that Mo in both areas was classified as highly contaminated, and Cu in both areas, Ni in urban areas and Pb in pasture areas were classified as moderate (Table 1). The CFs presented in Table 2 show different results, where only Cu and Ni for tailings areas and Cu and Pb for native areas presented values classified as moderate.

For the Igeo results presented in Table 1, Cu in native and tailings areas had values in the range of extreme contamination, and only Mo and Ni in the tailings area were in the range of extreme contamination. Different results are observed in Table 2, where values above 1 in the moderately contaminated range were obtained for Ni in the tailings area and values in the practically uncontaminated range were obtained for Cu in the tailings and native area and Pb in the native area.

Based on the Cdeg results presented in Table 1, the tailings were the most contaminated, with a value twice that of the native soil. The secondary Cdeg pasture areas are smaller than the other study areas, i.e., 14 times smaller than the tailings area and seven times smaller than the native area. In contrast, the Cdeg values in Table 2 also show that the tailings have the highest value, corresponding to moderate contamination, in addition to presenting a value very close to that of the native area.

According to the PLI results in Table 1, the tailings area was the most polluted, followed by the native area, but it should be noted that the native area is naturally enriched in certain elements. The urban and pasture areas were classified as unpolluted. According to the PLI values in Table 2, all areas are unpolluted.

Regarding the RI values in Table 1, the highest values were those for the tailings area (classified as high) and the native area (classified as moderate). All of the values in Table 2 are classified as low.

**Table 2.** Environmental indices for the studied areas according to  $C_{\text{control}}$  values established for the Carajás Mineral Province.

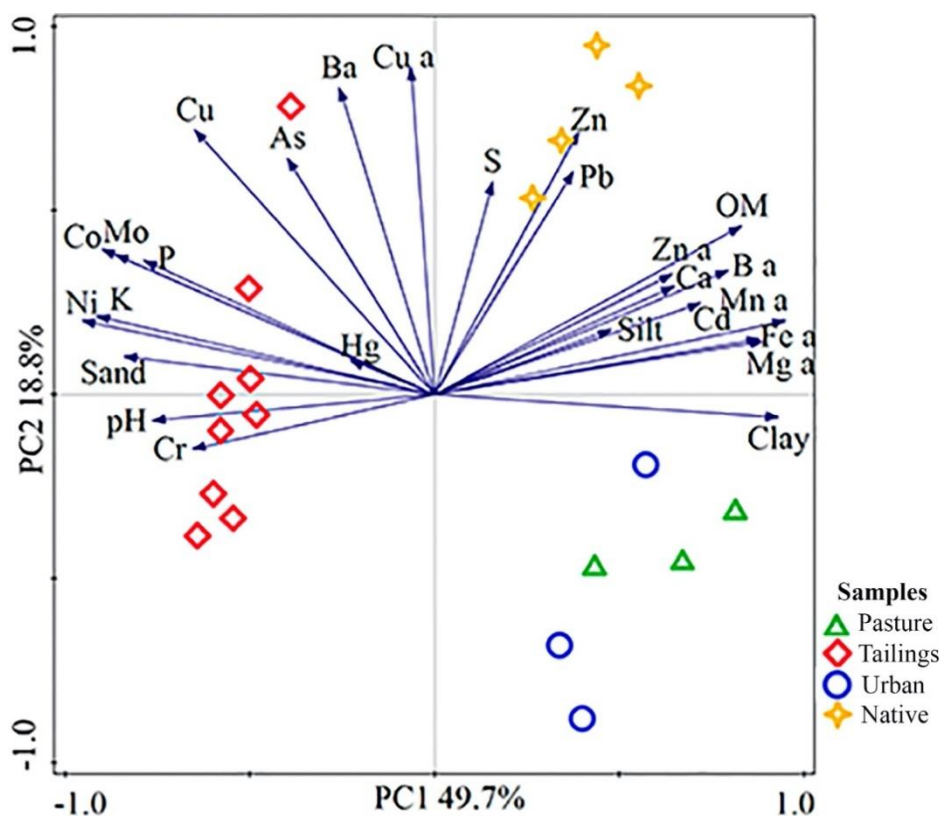
Area	Contamination Factor - CF										
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
<b>Tailings</b>	0.67	0.17	0.001	0.76	0.25	2.06	0.08	0.74	3.04	0.32	0.14
<b>Native</b>	0.79	0.27	0.001	0.16	0.03	2.03	0.56	0.17	0.31	2.39	0.40
<b>Urban</b>	0.33	0.06	0.001	0.03	0.12	0.13	0.31	0.07	0.16	0.28	0.18
<b>Pasture</b>	0.31	0.11	0.002	0.03	0.12	0.10	0.47	0.05	0.05	0.37	0.17
	Geoaccumulation Index - Igeo										
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
<b>Tailings</b>	-1.17	-3.11	-10.82	-0.98	-2.59	0.46	-4.17	-1.02	1.02	-2.24	-3.41
<b>Native</b>	-0.92	-2.49	-10.03	-3.25	-5.71	0.44	-1.42	-3.14	-2.30	0.67	-1.91
<b>Urban</b>	-2.19	-4.71	-10.15	-5.56	-3.68	-3.52	-2.30	-4.41	-3.19	-2.40	-3.06
<b>Pasture</b>	-2.28	-3.71	-9.86	-5.73	-3.63	-3.97	-1.67	-4.80	-4.91	-2.01	-3.18
	Degree of Contamination - Cdeg										
	<b>Tailings</b>	8.24									
	<b>Native</b>	7.10									
	<b>Urban</b>	1.67									
	<b>Pasture</b>	1.79									
	Pollution Load Index - PLI										
	<b>Tailings</b>	0.26									
	<b>Native</b>	0.23									
	<b>Urban</b>	0.09									
	<b>Pasture</b>	0.08									
	Potential Ecological Risk Index - RI										
	<b>Tailings</b>	41.92									
	<b>Native</b>	55.85									
	<b>Urban</b>	19.12									
	<b>Pasture</b>	25.41									

The classification levels for each variable are defined as follows: CF: <1 (low), 1-3 (moderate), 3-6 (high) and >6 (very high); Cdeg: <8 (low), 8-16 (moderate), 16-32 (high) and >32 (very high); RI: < 150 (low), 150-300 (moderate), 300-600 (high) and >600 (very high), established by Hankanson (1980); PLI: >1 (polluted) and <1 (unpolluted), established by Tomlinsom (1980); and Igeo: <0 (uncontaminated), 0-1 (practically uncontaminated), 1-2 (moderately contaminated), 2-3 (moderately to heavily contaminated), 3-4 (heavily contaminated), 4-5 (heavily to extremely contaminated) and >5 (extremely contaminated), established by Müller (1969).



### 2.3.4 Physical and chemical attributes

PCA was used to evaluate the PTEs and the physical and chemical attributes of the soil and tailings, and two principal components were identified, which explained 68.5% of the total variation (Fig. 3 and Table 3). The first component (PC1), which explained 49.7% of the total variation, was moderately and positively correlated with Cr (0.66) and pH (0.75); strongly and positively correlated with Co (0.90), Mo (0.86), Ni (0.95), P (0.79) K (0.91) and sand (0.84); negatively and strongly correlated with Mg (- 0.88), OM (- 0.83), B (- 0.80), Fea (- 0.89) and Mna (- 0.95); and negatively and moderately correlated with Zna (- 0.64), Ca (- 0.65) and Cd (- 0.72).



**Fig 3.** Principal component analysis of potentially toxic elements in different forms of land use near a copper mine in southeastern Pará state, Brazil.

PC2 showed strong and positive factor loadings with Ba (0.83) and Cua (0.89) and moderate loadings with As (0.65), Cu (0.72), Pb (0.61), S (0.58) and Zn (0.71). Factor loadings  $< 0.75$  were considered strong, those between 0.75 and 0.5 were considered moderate, and those between 0.5 and 0.3 were considered weak.

It is also noteworthy that the tailings samples were aligned with Cu, Co, Mo, P, Ni, Cr, K, As, Hg, sand and pH and therefore demonstrated alignment and affinity with PC1; in

contrast, samples from native areas were aligned with S, Zn and Pb and therefore demonstrated alignment and affinity with PC2 (Fig. 3).

**Table 3.** Matrix of components for PTE concentrations in soils and copper mine tailings.

Variables	Matrix of Components	
	PC1	PC2
As	0.40	0.65
Ba	0.26	0.83
Cd	-0.72	0.24
Co	0.90	0.40
Cr	0.66	-0.15
Cu	0.65	0.72
Hg	0.23	0.09
Mo	0.86	0.38
Ni	0.95	0.20
Pb	-0.38	0.61
Zn	-0.39	0.71
pH	0.75	-0.08
P	0.79	0.36
K	0.91	0.22
S	-0.16	0.58
Ca	-0.65	0.29
Mg	-0.88	0.15
OM	-0.83	0.46
B <sub>a</sub>	-0.80	0.34
Cu <sub>a</sub>	0.06	0.89
Fe <sub>a</sub>	-0.89	0.14
Mn <sub>a</sub>	-0.95	0.20
Zn <sub>a</sub>	-0.64	0.33
Clay	-0.93	-0.06
Silt	-0.48	0.18
Sand	0.84	0.09
<b>Eigenvalue</b>	12.9	4.9
<b>% Total variation</b>	49.7	18.8
<b>% Cumulative</b>	49.7	68.5

The physical and chemical attributes of the studied areas exhibited significant differences ( $p < 0.05$ ) (Table 4). In general, all areas had a predominance of sand in relation to clay and silt; the tailings area had the highest sand content, 84%, while the pasture area had the lowest sand content, 59.3%. Clay represented less than 40% in all areas, and the pasture area had the highest clay level, 37%. In all areas, the silt content represented less than 10% of the total, and the urban and native areas showed the highest proportions, 8.3 and 6.3%, respectively.

**Table 4.** Chemical and physical attributes of Cu tailings from the Sossego Dam, native areas, urban areas and pasture areas and available element concentrations.

Parameters	Tailings	Native	Urban	Pasture	CV (%)
<b>pH in water</b>	6.9±0.3a	6.3 ±0.5a	6.5± 0.2a	5.8± 0.04b	2.5
<b>OM (%)</b>	1.1±0.4b	3.4 ±0.8a	1.6 ±1.1b	2.9±0.9a	15.9
<b>P (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	715.7±392a	89.5 ±13.8b	71.6± 90.4b	26.9±2.3b	40.3
<b>K (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	312.9 ±99.7a	82.7 ±26.7b	62.7 ±19.1b	50.2±4b	17.1
<b>S (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	5.0±24.7a	9.3 ±1.6a	5.9 ±2.5a	6.2±0.8a	20.6
<b>Ca (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>)</b>	2.3 ±0.3a	3.6 ±0.5a	3.2± 1.9a	4.5±1.8a	15.9
<b>Mg (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>)</b>	0.1 ±0.04b	0.7 ±0.1a	0.9 ±0.3a	0.6±0.4a	13
<b>CEC (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>)</b>	4.8 ±0.01a	7.5 ±0.6a	5.6 ±0.5a	6.9±0.1a	13
<b>B (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	0.1 ±0.02c	0.2 ±0.01b	0.1 ±0.1c	0.3±0.2a	5.8
<b>Zn (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	0.5 ±1.7c	2.8 ±3.8a	1.2 ±2.9b	1.3 ±0.04b	9.5
<b>Fe (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	15.4 ±11.1c	103 ±42a	57± 22.5b	122.5±4.5a	13.8
<b>Mn (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	2.2 ±0.8c	24.3 ±7.4a	10.4± 2.3b	23.4±8.9a	20
<b>Cu (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	14.1 ±9.2b	184.2 ±54.8a	6.1 ±3.4c	2.5 ±0.5c	11.6
<b>Silt (%)</b>	2.5 ±31.4b	6.3±28a	8.3 ±31.1a	3.6± 10.2b	18.2
<b>Clay (%)</b>	12.3 ±18.4c	28.3 ±41.5b	29.5 ±54b	37 ±20.4a	7.9
<b>Sand (%)</b>	84.1 ±48.7a	65.5± 68.5b	62.2 ±82.5b	59.3± 30.6b	4.6

Means followed by the same letter in the row do not differ by the Scott-Knott test at 5% probability.

The pH values of the areas did not differ statistically; the values ranged from 5.8 in the pasture areas to 6.9 in the tailings area and were classified as slightly acidic (Table 3). The OM content of the tailings area was very low (1.05%), and that of the native area was moderate (3.4%). The native area presented a high P concentration (89.5 mg dm<sup>-3</sup>), which was five times higher than that found in the state of Pará in Gleysols, the class of soil with the highest level of P in the state (Souza et al., 2018). The tailings area presented eight times more P than the native

area. The pasture area had the lowest P concentration among the studied areas, but the value was still higher than the average levels found in sandy-textured soils of the state of Pará (Souza et al., 2018).

The K levels were similar to the P levels, with a higher level in the tailings area and a lower level in the pasture area. The K concentration in the tailings area was 3.8 times higher than that in the native area and 6.2 times higher than that in the pasture area.

Additionally, the average K concentration in the pasture area was higher than the average found in soils from the state of Pará (Souza et al., 2018). Lower levels of Ca and Mg were present in the tailings area than in the other areas; the pasture areas presented the highest Ca levels, while the highest Mg level was found in the urban area. The native area had the lowest levels of exchangeable cations among the areas studied.

The available levels of the micronutrients Cu, Fe, Mn and Zn were significantly higher ( $p < 0.05$ ) in the native area than in the tailings area. The levels of Fe and Mn in the native and pasture areas were similar. The urban area generally had low micronutrient concentrations. The native area had 13 times more available Cu than the tailings area and 74 times more Cu than the pasture area.

## **2.4 Discussion**

### **2.4.1 Potentially toxic elements of concern in mining Tailings**

A comparison of the PTEs concentrations in mining tailings with the values in soils in areas close to the mine is essential for assessing environmental risks and establishing policies for the protection of the environment and human health (Da Silva et al., 2015) because high levels of PTEs in the soil can be absorbed by food crops and can contaminate groundwater, which may affect food safety and water quality (Dung et al., 2013; Esmaeili et al., 2014). In the present study, the sampled areas are very close to the copper extraction complex, and the local land use is constantly changing due to mining activity, which leads to environmental concerns, mainly regarding soil quality.

Although high levels of PTEs are frequently associated with mining and several studies have noted contamination of PTEs in areas adjacent to mining activities (Afonso et al., 2020; Giri et al., 2017; Pereira et al., 2020), in this study, the pasture and urban areas, which are adjacent to the mining area, did not present such contamination. This finding can be explained by the adequate and efficient methods used to deposit, handle and contain the tailings generated in mining, which allow environmental control of the generated waste. The conditions here thus

diverge from the results found in several works in the literature related to mining areas with inadequate waste handling.

The concentrations of elements As, Ba, Cd, Hg, Pb and Zn in the tailings area, urban areas and pasture areas were similar to or lower than the concentrations found in the native area, which suggests that mining does not contribute to the enrichment of these PTEs in this region and that there are no environmental concerns regarding the use of these areas as pasture despite proximity to a Cu mine. The results indicate that the concentrations of these PTEs are related to the source materials in the region (Licina et al., 2017), which provides further evidence of their geogenic origin (Sahoo et al., 2019; Salomão et al., 2019).

Notably, even though the levels of Ba, Pb and Zn found in the native area were higher than those found in the other study areas, except for Pb, they were still below the reference values established for the state of Pará (Fernandes et al., 2018) and below the world average. This result indicates a low risk of environmental contamination and to human health. Even the highest values of these elements found in native areas are characteristic of soils in the Carajás Mineral Province, which is due to the high mineralogical diversity (quartz, kaolinite, hematite, biotite, rutile, magnetite, goethite, gypsum and vivianite, bernilite, chlorocalcite, nitrocalcite, muscovite and halloysite) (De Lima et al., 2020), with mafic and ultramafic rocky substrates presenting soils naturally rich in PTEs (Berni et al., 2014; Schaefer et al., 2015).

Additionally, the As and Cd levels did not differ statistically among the studied areas, and the levels of these elements are also apparently related to the lithology of the region, as indicated in regional geochemical studies developed in the Carajás region (Sahoo et al., 2019; Salomão et al., 2019). These PTEs are commonly found in Cu mining areas, and they are usually present as sulfides containing As and Cd, including arsenopyrite (FeAsS) and cobaltite (CoAsS) (Wang et al., 2016). The levels of these PTEs are below the reference values for the state of Pará and the prevention values of CONAMA (2009), which suggests a low risk of human and ecological contamination and geogenic origin (Souza et al., 2018).

Co and Ni levels exceeded the Brazilian prevention values in the tailings, and Co concentrations were lower and Ni were greater than the intervention values. The concentrations of elements below the intervention values suggest minimum risks for human and ecological health and indicate that the soil remains functional. Conversely, metal levels higher than intervention values suggest direct or indirect potential risks to human health (CONAMA, 2009). Prolonged exposure to Ni in humans can trigger adverse health effects such as contact

dermatitis, cardiovascular disease, asthma, lung fibrosis and respiratory system cancer (Genchi, et al., 2020).

The high levels of these PTEs in the tailings may be related to the processing of Cu by flotation, which involves electrochemical reactions where insoluble metal compounds are formed, sulfide minerals undergo intense oxidation, and Cu and several other PTEs, such as Co, Cr, Ni and Mo, are enriched (Silva, 2011). Another factor explaining the high levels of these elements in a Cu mining area is the fact that siderophores are found in native ores and host rocks in Cu mining areas (Wang et al., 2016). Corroborating the high levels of elements found in the present study, Chileshe et al. (2019) reported high levels of elements in copper mining tailings in Zambia: 12,000 mg kg<sup>-1</sup> Cu, 300 mg kg<sup>-1</sup> Co, 20 mg kg<sup>-1</sup> Ni and 15 mg kg<sup>-1</sup> Cr. In turn, metal concentrations lower than those found in the present study were reported by Afonso et al. (2020) for Cu mining tailings in southern Brazil, where the Cu concentration was 259.7 mg kg<sup>-1</sup>, the Cr concentration was 15.3 mg kg<sup>-1</sup> and the Ni concentration was 9.0 mg kg<sup>-1</sup>. Differences in PTEs concentrations in different mining areas indicate a strong relationship between PTEs concentrations and the geological formation of each region (Chileshe et al., 2019).

The similar Cu concentrations of the native and tailings areas suggest that the beneficiation process was efficient and allowed the extraction of more than 90% of the Cu present in the ore, reducing the risks of environmental contamination. In a Cu mine in Zambia, the tailings had a mean Cu concentration of 12,237.3 mg kg<sup>-1</sup>, while a forest area had a mean Cu concentration of 50.5 mg kg<sup>-1</sup> (Chileshe et al., 2019). The authors attributed the Cu concentration in the tailings to not only the mineralogical composition but also the ore extraction and processing method, which presented an efficiency of only 40%. Thus, the similar Cu concentrations of the tailings and native areas indicate that mining processes are not causing enrichment of this metal and that the soils of the region are naturally rich in this element and other elements. Such natural abundance is common in metalliferous regions (Chileshe et al., 2019) and is clearly demonstrated by metallogenic (Moreto et al., 2015) and geochemical studies (Sahoo et al., 2019; Salomão et al., 2019) that provide evidence for the existence of two large copper mineralized belts in the Carajás region; the study area is located in the southern mineralized copper belt.

It is important to note that the available Cu levels in the tailings are 13-fold smaller than those in the native area, which suggests that the tailings present a low risk of contamination. High levels of elements in the available form are worrisome because this fraction has high mobility and bioavailability and consequently presents a higher risk of environmental

contamination than do other forms (Pereira et al., 2020). The lower available Cu concentration in the tailings may also be associated with higher losses due to the solubilization of Cu mineral sources, given the low cation exchange capacity (CEC) in this area (Pereira et al., 2020).

The high available Cu concentration in the native area may also be attributed to a higher OM content and nutrient cycling (Sundaray et al., 2011). Cu has a high affinity for organic ligands due to the ease of formation of highly stable compounds between organic fractions and elements, reducing mobility (Pereira et al., 2020). The ability of OM to adsorb elements and modify mobility and bioavailability is well documented in the literature (Pereira et al., 2020; Souza et al., 2019; Wu et al., 2020).

A comparison of the Co, Cu, Mo, Ni and Zn concentrations in the native area with those in the pasture area showed that the latter area had lower levels of these PTEs. As the sampled areas are close and belong to the same geological formation, the low levels of these elements, which are also nutrients for plants, suggest that the form of land use, combined with inadequate management practices, leads to nutrient losses and soil degradation (Wu et al., 2020).

#### 2.4.2 Environmental indices

The results presented in Table 2 will be used as the basis for the discussion of the environmental indices of the studied areas; since these results are based on regional reference values that best represent the areas of this study, they may better reflect the contamination conditions. In addition, the environmental indices in Table 1 overestimate the obtained results since they are based on reference values established for the state of Pará and are lower than the natural values of the areas of this study. Therefore, it is fundamentally important to use the appropriate reference values for the areas to be investigated. This difference between the values in Tables 1 and 2 demonstrates a high natural enrichment of PTEs in the region where the study area is located (De Lima et al., 2020).

None of the forms of land use in this study showed contamination by As, Ba, Cd, Co, Cr, Hg, Mo or Zn. The Igeo values for Cu and Ni for the tailings areas and Cu and Pb for the native areas indicated practically no contamination or moderate contamination. In addition, these elements were the ones that most contributed to PLI. The Pb CF in the native area was 7.5 times greater than that in the tailings area; this finding can be explained by the geological formation of the study area, which is composed of metavolcanic and sedimentary rocks rich in PTEs (Berni et al., 2014). These geochemical characteristics indicate that the high Pb values

are influenced by geology (De Lima et al., 2020). The Cu and Ni CFs in the tailings area were higher than those in the native area, which may be an alert for possible environmental risks.

Despite the high concentrations of Cu, Co and Ni in Cu tailings in native areas (Fig. 2), the PLI suggests that these areas are not polluted, and the RI suggests that there is a low potential ecological risk. These results may be associated with high background values of these PTEs in the region. Nevertheless, urban and pasture areas do not present significant environmental risks in relation to the studied PTEs, as they present low values for all the established environmental indices. The low risk of pollution in these areas suggests low risks of contamination of the ecosystem and human health. The high natural concentrations of PTEs in the native areas suggest the need to adopt management practices to reduce the risk of pollution and the risks of contamination of other ecosystems

(Christou et al., 2017). The form of land use is one of the main factors that influence the concentration of PTEs in the soil and the risk of human exposure; thus, the tailings areas and their surroundings must be monitored and managed to avoid additional pollution (Zhang et al., 2018).

#### 2.4.3 Fertility parameters suggest concern regarding the revegetation of tailings areas

Regarding the granulometric distribution of the sampling points, all areas had a sandy texture, especially the tailings area, which presented a granulometric fraction greater than 80%, resulting from the comminution process. The predominance of sand and the low contents of clay and silt imply a low aggregation capacity, low nutrient adsorption and low water retention. Soils or sediments with a predominance of clay and silt present a relatively high CEC and the ability to retain nutrients and immobilize contaminants (Souza et al., 2018).

The concentrations of available P and K present in the tailings area are classified as very high according to Brasil, Cravo and Viegas (2020). For some environmental conditions, high concentrations of these elements may be a concern due to the risk of leaching, erosion and atmospheric dust deposition (Wang et al., 2018), which can enrich the soils, sediments and waters of the surrounding areas. For example, although P is a plant nutrient, when discharged in large quantities into water, it can lead to eutrophication (Azam et al., 2019). Therefore, even though these elements are not considered potentially toxic, measures to prevent their uncontrolled dispersion in the environment are recommended. The revegetation of areas is an alternative method of reducing the contamination level in surrounding areas (Wang et al., 2018).



However, it is noteworthy that tailings areas are established in an industrial mining context and are subject to measures that minimize dispersion to the environment.

The low OM, Ca and Mg concentrations and sandy texture of the tailings can limit revegetation because these factors can result in nutrient scarcity, poor structure, a low moisture retention capacity and high erodibility (Afonso et al., 2020). These conditions can be accentuated by the intense rainfall conditions of the Amazon region, which facilitates the loss of bases (Pereira et al., 2020). Additionally, a sandy texture favors the loss of polluting elements, which can cause contamination of the water table and adjacent areas. Management of these areas requires techniques that maintain soil cover, increase OM content and reduce the availability of contaminants (Afonso et al., 2020; Zhang et al., 2018).

The native area had an OM content of  $34 \text{ g kg}^{-1}$ , which is considered average according to the classification by Venegas et al. (1999). A high OM content in sandy-textured soils, as found in this region, contributes to increased CEC and nutrient availability. The high levels of micronutrients, even given the predominance of sand, indicate that OM contributes substantially to sustaining soil fertility in this region. The high levels of Cu, P and K in this area are related to both OM and mineralogy. In tropical regions, where highly weathered soils predominate, OM is the main attribute responsible for soil fertility (Souza et al., 2018).

The pasture area had the lowest values of pH and macro - and micronutrients, which suggests that the form of land use contributes to the loss of native fertility and consequent land degradation. Management practices such as the integration of livestock and fertilization may be an alternative to maintain a viable pasture system in the region.

The low CEC observed in the studied areas is consistent with the results commonly found in Amazonian soils, where predominantly dystrophic soils are highly weathered and thus have low levels of exchangeable bases (Souza et al., 2018).

The concentration of PTEs in soil is influenced by both soil genesis and soil physicochemical properties, such as pH and the clay, OM and oxide contents (Licina et al., 2017). For example, the PCA revealed a strong association between the As, Cu, Cr, Co, Mo and Ni concentrations and the sand fraction in PC1, which suggests that these PTEs are associated with lithogenic origin and have affinity and similar geochemical behavior. However, the association of these factors with sand also suggests that these elements are associated with the primary minerals found in this fraction (Fernandes et al., 2018). These results agree with those of Licina et al., (2017), who verified a correlation between Ni and Cr and between Fe and Co, a positive correlation between sand and PTEs and a negative correlation between PTEs and clay.

The association of the available concentrations of Mn, B, Zn and Fe with clay and OM indicates that pedogenesis contributed to the origin of these PTEs. OM and clay are the main factors responsible for soil CEC because they have a high surface area and a high capacity to retain nutrients by adsorption on the surface of colloids (Fernandes et al., 2018; Pereira et al., 2020).

Soil attributes such as pH, OM and grain size distribution influence the mobility and bioavailability of PTEs in soils (Gao et al., 2013). The tailings, for example, had the lowest available concentrations of Mn, B, Zn and Fe combined with the highest sand percentage; in contrast, the native and pasture areas were characterized by high clay contents, high levels of OM and higher available concentrations of PTEs.

The inverse behavior of pH and the available elements Mn, B, Zn, Fe and Mg indicates that soil acidity can reduce the concentrations of these PTEs and favor losses by leaching. The positive association between the total concentrations of PTEs and pH is related to the near-neutral pH found in the tailings area, which reduces the solubility of elements. Thus, immobilization of elements occurs on the surface of colloids at neutral or alkaline pH, while solubilization occurs at acidic pH.

## **2.5 Conclusions**

The levels of Co, Cu and Ni in the tailings area exceeded the prevention values, soil quality reference values and average upper continental crust concentrations; however, the tailings area was considered unpolluted according to the PLI and RI and presented a low potential ecological risk since the regional background values for the studied areas indicate soils that have high natural concentrations of PTEs and are therefore enriched by geological influence.

The highest concentrations of PTEs found in the native areas reflect the natural enrichment of the soils in the region. Thus, moderate environmental values were found for more enriched elements, and low values were found for elements present in lower concentrations.

For the urban and pasture areas, none of the 11 PTEs analyzed exceeded the prevention values established by the Brazilian National Environment Council, and for these areas, all the environmental indices corresponded with the lowest classification values, demonstrating that there are no contamination and little natural enrichment of these areas by PTEs.

The chemical and granulometric characteristics of the tailings area differ the most from those of the other study areas, mainly due to the high concentrations of PTEs, phosphorus and

potassium, which require future management if a vegetation cover is to be established in this area.

### **Declarations**

Funding information: Federal Rural University of Amazônia (UFRA), National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), Brazilian Federal Agency for the Support and Evaluation of Graduate Education (CAPES) and Para Research Foundation (FAPESPA).

Conflicts of Interest: Not applicable

Data availability: Suellen Nunes de Araújo and Sílvia Ramos

Code availability: Not applicable

Authors' contributions: Not applicable

Animal research: Not applicable

Acknowledgments: The present study was supported by the Federal Rural University of Amazônia (UFRA), the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), the Brazilian Federal Agency for the Support and Evaluation of Graduate Education (CAPES), the Para Research Foundation (FAPESPA), and the Vale Technological Institute (ITV).

## REFERENCES

- Afonso, T. F., Demarco, C. F., Pieniz, S., Quadro, M. S., Camargo, F. A. O., Andrezza, R., (2020). Bioprospection of indigenous flora grown in copper mining tailing area for phytoremediation of metals. *Journal of Environmental Management*, 256.
- Azam, H. M., Alam, S. T., Hasan, M., Yameogo, D. D. S., Kannan, A. D., Rahman, A., Kwon, M. J., (2019). Phosphorous in the environment: characteristics with distribution and effects, removal mechanisms, treatment technologies, and factors affecting recovery as minerals in native and engineered systems. *Environ Sci Pollut Res*, 26, 20183–20207.
- Berni, G. V., Heinrich, C. A., Lobato, L. M., Wall, V. J., Rosière, C. A., Freitas, M. A. (2014). The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit Carajás, Brasil: geochemistry, mineralogy, and zoning of hydrothermal alteration. *Economic Geology*, 109, 1883–1899.
- Birani, S. M., Fernandes, A. R., Braz, A. M. De S., Pedroso, A. J. S., Alleoni, L. R. F. (2015). Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 75, n. 1, 143-151.
- Chileshe, M. N., Syampungani, S., Festin, E. S., Tigabu, M., Daneshvar, A., Ode'N, P. C. (2019). Physico-chemical characteristics and heavy metal concentrations of copper mine wastes in Zambia: implications for pollution risk and restoration. *Journal of Forestry Research*, 31, 1283-1293.
- Christou, A., Theologides, C. P., Costa, C., Kalavrouziotis, I. K., Varnavas, S. P. (2017). Assessment of toxic heavy metals concentrations in soils and wild and cultivated plant species in Limni abandoned copper mining site, Cyprus. *Journal of Geochemical Exploration*, 178, 16–22.,
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). (2009). *Resolução no 420 de 28 de dezembro de 2009*. 12 p.
- Da Silva, Y. J. A. B., Do Nascimento, C. W. A., Cantalice, J. R. B., Da Silva, Y. J. A. B., Cruz, C. M. C. A. (2015). Watershed-scale assessment of background concentrations and guidance values for heavy metals in soils from a semiarid and coastal zone of Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187-558.
- De Lima, M. W., Hamid, S. S., De Souza, E. S., Teixeira, R. A., Palheta, D. C., Faial, K. C. F., Fernandes, A. R. (2020). Geochemical background concentrations of potentially toxic elements in soils of the Carajás Mineral Province, southeast of the Amazonian Craton. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 649.
- Dung, T. T. T., Cappuyns, V., Swennen, R., Phung, N. K. (2013). From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12, 335–353.
- EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (1997). *Manual de métodos de análise de solo*. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.

- Esmaeili, A., Moore, F., Keshavarzi, B., Jaafarzadeh, N., Kermani, M. (2014). A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran. *Catena*, 121, 88–98.
- Fadigas, F. S., Amaral Sobrinho, N. M. B., Mazur, N., Anjos, L. H. C., Freixo, A. A., (2006). Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in Brazilian soils. *Brazilian Journal of Agricultural and Environmental Engineering*. 10: 699–705.
- Fernandes, A. R., de Souza, E. S., 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. *Journal of Geochemical Exploration*, 190, 453-463.
- Genchi, G., Carocci, A., Sinicropi, M. S., Catalano, A. (2020). Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17 (3), 679.
- Gao, H., Bai, J., Xiao, R., Liu, P., Jiang, W., Wang, J. (2013). Levels, sources and risk assessment of trace elements in wetland soils of a typical shallow freshwater lake, China. *Stoch Environ Res Risk Assess*, 27, 275–284.
- Gastauer, M., S. R. Silva, C. F. Caldeira, S. J. Ramos, P. F. M. Souza Filho, A. E. Furtini Neto, Siqueira, J. O. (2018). Mine land rehabilitation: Modern ecological approaches for more sustainable mining. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1409-1422.
- Giri, S., Singh, A. K., Mahato, M. K. (2017). Metal contamination of agricultural soils in the copper mining areas of Singhbhum shear zone in India. *Journal of Earth System Science*, 126, 49.
- Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975–1001.
- IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. (2019). *Isto e mineração. Material de divulgação*, Brasil.
- Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A. B. (2007). *Trace elements from soil to human*. Berlin: Springer.
- Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., Yang, Y., Dai, C., Tang, L. (2018). Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 156, 125-134.
- Licina, V., Aksic, M. F., Tomic, Z., Trajkovic, I., Mladenovic, Milena Marjanovic, S. A., Rinklebe, J. (2017). Bioassessment of heavy metals in the surface soil layer of an opencast mine aimed for its rehabilitation. *Journal of Environmental Management*, 186, 240-252.
- Moreto, C. P. N., Monteiro, L. V. S., Xavier, R. P., Creaser, R. A., Du Frane, S. A., Melo, G. H. C., Marco, A., Da Silva, D., Tassinari, C., C.G., Sato, K. (2015). Timing of multiple hydrothermal events in the iron oxide–copper– gold deposits of the Southern Copper Belt, Carajás Province, Brazil. *Mineralium Deposita*, 50, 517–546.

- Muller, G. (1969). Index of Geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo Journal*, 2, 108-118.
- Nair, I. V., Singh, K., Arumugam, M., Gangadhar, K., Clarson, D. (2010). Trace metal quality of Meenachil River at Kottayam, Kerala (India) by principal component analysis. *World Applied Sciences Journal*, 9 (10), 1100-1107.
- Pereira, W. V. Da S., Teixeira, R. A., De Souza, E. S., De Moraes, A. L. F., Campos, W. E. O., Do Amarante, C. B., 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.
- Rudnick, R., Gao, S. (2014). *Composition of the Continental Crust*. Treatise on geochemistry, (2 Ed.), 4 (pp 1-51), Califórnia: Elsevier.
- Sahoo, P. K., Dall'agnol, R., Salomão, G. N., Da Silva Ferreira Junior, J., Da Silva, M. S., Martins, G. C., Souza Filho, P.W.M., Powell, M.A., Maurity, C.W., Angelica, R.S., Da Costa, M.F., 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.
- Salomão, G. N., Dall'agnol, R., Angélica, R. S., Figueiredo, M. A., Sahoo, P. K., Filho, C. A. M., Da Costa, M. F. (2019). Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province – eastern Amazonian craton, Brazil. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 19, 431-447.
- Schaefer, C.E.G.R., Cândido, H.G., Corrêa, G.R., Pereira, A., Nunes, J.A. (2015). Solos desenvolvidos sobre canga ferruginosa no Brasil: uma revisão crítica e papel ecológico de termiteiros. (orgs.) Carmo, F.F., Kamino, L.H.Y. *Geossistemas Ferruginosos do Brasil*. 1ed. Belo Horizonte: 3i, p. 77-102.
- Shah, M. H., Iqbal, J., Shaheen, N., Khan, N., Choudhary, M. A., Akhter, G. (2012). Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 1243–1252.
- Silva, A. G. G. (2011). *Cadeia Produtiva do Cobre*. Monografia (Especialização em Engenharia de Recursos Minerais) (124 p.) - Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.
- Souza, E. S., Fernandes, A. R., Braz, A. M. 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.
- Souza, E. S., Dias, Y. N., Costa, H. S. C., Pinto, D. A., Oliveira, D. M., Falção, N. P. S., Teixeira, R. A., Fernandes, A. R. (2019). Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicology and environmental safety*, 169, 425-434.

Sundaray, S. K., Nayakb, B. B., Lina, S., Bhatta, D. (2011). Geochemical speciation and risk assessment of heavy metals in the river estuarine sediments-A case study: Mahanadi basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 1837–1846.

Teixeira, J. B. G., Misi, A., Silva, M. G. (2007). Supercontinent evolution and the Proterozoic metallogeny of South America. *Gondwana Research*, 11, 346–361.

Teixeira, R. A., De Souza, E. S., De Lima, M. W., Dias, Y. N., Pereira, W. V. S., Fernandes, A. R. (2019). Index of geoaccumulation and spatial distribution of potentially toxic elements in the Serra Pelada gold mine. *Journal of Soils and Sediments*, 19 2934–2945 (2019).

Tomlinson, D. C., Wilson, D. J., Harris, C. R., Jeffrey, D. W. (1980). Problem in assessment of heavymetals in estuaries and the formation of pollution index. *Helgoländer Meeresun.* 33(1-4):566–75.

USEPA-United States Environmental Protection Agency. (1998). *Guidelines for Ecological Risk Assessment, EPA/630/R-95/002F*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Venegas, V. H. A., Novais, R. F., Barros, N. F., Catarutti, R. B., Lopes, A. S.: (1999). Interpretation of soil analysis results, in: *Recommendations for use of amendments and fertilizers in Minas Gerais*, edited by: Ribeiro, A. C., Guimarães, P. T. G., and Alvarez Venegas, V. H., 5 Ed., Brazil, 25–32.

Vincent, R. C., & Meguro, M. (2008). Influence of soil properties on the abundance of plant species in ferruginous rocky soils vegetation, southeastern Brazil. *Revista Brasileira de Botânica*, 31, 377–388.

Wang, J., Cheng, Q., Xue, S., Rajendran, M., Wu, C., Liao, J. (2018). Pollution characteristics of surface runoff under different restoration types in manganese tailing wasteland. *Environmental Science and Pollution Research*. 25, 9998–10005.

Wang, P., Liu, P., Menzies, N. W., Wehr, J. B., De Jonge, M. D., Howard, D. L., Kopittke, P. M., Huang, L. (2016). Ferric minerals and organic matter change arsenic speciation in copper mine tailings. *Environmental Pollution*, 218, 835-843.

Wu, Z., Chen, Y., Han, Y., Ke, T., Liu, Y. (2020). Identifying the influencing factors controlling the spatial variation of heavy metals in suburban soil using spatial regression models. *Science of the Total Environment*. 717.

Yang, J., Wang, W., Zhao, M., Chen, B., Dada, O.A., Chu, Z., (2015). Spatial distribution and historical trends of heavy metals in the sediments of petroleum producing regions of the Beibu Gulf, China. *Marine Pollution Bulletin*, 91, 87-95.

Zhang, X., Yang, H., Cui, Z. (2018). Evaluation and analysis of soil migration and distribution characteristics of heavy metals in iron tailings. *Journal of Cleaner Production*. 172: 475-480.

Zhao, Z.; Shahrou, I.; Bai, Z.; Fan, W.; Feng, L.; Li, H. (2013). Soils development in opencast coal mine spoils reclaimed for 1-13 years in the West-Northern Loess Plateau of China. *European Journal of Soil Biology*, 55, 40-46.

Zhuang, W., Gao, X. (2014). Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: comparison among typical marine sediment quality indices. *PLOS ONE*.



### 3. ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS E QUALIDADE DE ÁREAS AFETADAS PELA MINERAÇÃO DE OURO NA AMAZÔNIA ORIENTAL

#### RESUMO

A mineração é uma atividade industrial de grande importância no Brasil e no mundo, gerando matéria prima para diversos setores da indústria. Apesar de fundamental, a mineração pode causar impactos ambientais quando não devidamente gerida. Dependendo dos tipos de minérios explorados, as áreas sob influência podem apresentar enriquecimento de elementos potencialmente tóxicos (EPTs). O presente estudo avaliou solos de áreas da mineração de ouro sob processo de recuperação ambiental, mais precisamente quanto aos teores de arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) no solo; além de parâmetros de fertilidade e de resistência a penetração do solo. Também se calculou diferentes índices ambientais para avaliar a ocorrência de poluição ambiental. O objetivo principal foi evidenciar os principais fatores limitantes à recuperação ambiental. O estudo foi conduzido em diferentes substratos (pilhas de estéril – PDE1, PDE2 e PDE3-AC; rejeitos – P1-6, P7, P8 e P9 e área de cava – CAVA-AC) localizados em um complexo de mineração de Au na Amazônia oriental. Foi observado desequilíbrio de nutrientes nas áreas de rejeito, o que pode afetar o crescimento das plantas, além de elevada resistência a penetração na área P9. Em relação aos teores de EPTs, as áreas PDE3-AC, CAVA-AC, P1-6, P7 e P8 requerem atenção devido aos teores elevados de As, Cu e Mo. Essas mesmas áreas foram sinalizadas pelos índices ambientais por terem evidências de contaminação. Por fim, conclui-se que as áreas estudadas apresentam tanto limitações químicas, físicas e de fertilidade, sinalizando a necessidade de manejos específicos para se obter sucessos nos processos de recuperação, principalmente as áreas de deposição de rejeito.

**Palavras chave:** Mineração; PTEs; Índices Ambientais; Resistência a Penetração.

## ABSTRACT

Mining is an industrial activity of great importance in Brazil and in the world, generating raw material for various sectors of the industry. Although fundamental, mining can cause environmental impacts when not properly managed. Depending on the types of ores explored, the areas under influence may present enrichment of potentially toxic elements (EPTs). The present study evaluated soils from gold mining areas under environmental recovery process, more precisely regarding the contents of arsenic (As), barium (Ba), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), copper (Cu), mercury (Hg), molybdenum (Mo), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) in the soil; in addition to parameters of fertility and resistance to soil penetration. Different environmental indices were also calculated to assess the occurrence of environmental pollution. The main objective was to highlight the main limiting factors to environmental recovery. The study was carried out in different substrates (overburden piles – PDE1, PDE2 and PDE3-AC; tailings – P1-6, P7, P8 and P9 and pit area – CAVA-AC) located in an Au mining complex in the Amazon Eastern. Nutrient imbalance was observed in the tailings areas, which can affect plant growth, in addition to high penetration resistance in the P9 area. Regarding the EPTs levels, the PDE3-AC, CAVA-AC, P1-6, P7 and P8 areas require attention due to the high levels of As, Cu and Mo. These same areas were signaled by environmental indices for having evidence of contamination. Finally, it is concluded that the studied areas present both chemical, physical and fertility limitations, indicating the need for specific management to obtain success in the recovery processes, especially in the areas of tailings deposition.

**Keywords:** Mining; PTEs; Environmental Indexes; Penetration Resistance.

### 3.1 Introdução

A mineração é uma atividade de grande importância no Brasil e no mundo, gerando renda para o país, empregos e matéria prima para diversos setores da indústria (Alves et al., 2021). Apesar de ser uma atividade essencial para o desenvolvimento da sociedade, a mineração pode causar diversos impactos ambientais devido à movimentação de grandes volumes de rochas e solos, supressão vegetal (Zhao et al., 2013; Gomes et al. 2019) e deposição resíduos.

Durante a exploração e beneficiamento dos minérios podem ser gerados diferentes estéreis e rejeitos (secos e úmidos). Estes materiais são geralmente depositados em pilhas, como é o caso do estéril, ou em barragens, destinadas a contenção de rejeitos. Além disso, cavas são abertas no decorrer do processo de mineração a céu aberto e, após serem desativadas, juntamente com os estéreis e rejeitos gerados, são consideradas passivos ambientais (Li et al., 2018) e precisam ser recuperadas.

Os estéreis e rejeitos podem conter teores elevados de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) em função dos tipos de minérios explorados (Silva, 2011). Dependendo da concentração e dos níveis de exposição, esses EPTs podem ser danosos aos seres humanos, animais e aos ecossistemas. Assim, de maneira a reduzir o impacto ambiental gerado pela atividade de mineração, as mineradoras devem apresentar planos de recuperação das áreas degradadas (PRAD) (Gastauer et al. 2019).

Altas concentrações de EPTs no ambiente geram preocupações, sendo necessário quantificar e monitorar os níveis dos EPTs em diversos compartimentos, como por exemplo no solo. Essas ações são necessárias para subsidiar as tomadas de decisões voltadas para prevenir e mitigar problemas decorrentes de contaminação, assim como estabelecer medidas de recuperação dessas áreas (Birani et al., 2015; Souza et al., 2019).

A reabilitação de áreas degradadas pela mineração pode ser desafiadora dependendo das condições físicas, químicas e biológicas dos substratos (Guedes et al., 2021). Assim, a caracterização dos atributos químicos e físicos das áreas de deposição de rejeitos e estéreis da mineração é necessária para a identificação dos parâmetros do solo que podem limitar o processo de revegetação. Por exemplo, pHs inadequados, baixo conteúdo de matéria orgânica, deficiências nutricionais, toxicidade por EPTs, além de limitações físicas, como elevada resistência a penetração do solo, geralmente constituem fatores de impedimento para o estabelecimento da vegetação (Colombi et al., 2018; Asensio et al. 2013; Martins et al. 2018; Feng et al. 2019; Mohieddinne et al. 2019). Essa etapa de caracterização é determinante para a proposição de medidas eficientes para o melhor desenvolvimento das estratégias de reabilitação (Gastauer et al., 2018).

Em relação aos EPTs, proceder a avaliação dos teores comparando-os com a legislação nacional vigente, aos valores regionais de background geoquímico e aos teores observados em áreas nativas são os primeiros passos na identificação dos elementos que possivelmente representariam algum risco. Além disso, para uma avaliação mais abrangente das áreas impactadas, índices ambientais podem ser calculados e utilizados para melhorar a caracterização, como o fator de contaminação (CF), grau de contaminação (Cdeg), índice de geoacumulação (Igeo) e índice de potencial risco ecológico (IR) (Gao et al., 2013; Zhuang & Gao, 2014).

Várias regiões na Amazonia têm sido consideradas como as novas fronteiras da mineração industrial de ouro no Brasil (Costa and Rios, 2022). Por outro lado, é inevitável também lembrarmos dos garimpos que ocorreram na região, os quais geraram considerável poluição, devido principalmente a adoção de técnicas rudimentares e gestão inadequada dos resíduos (de Souza et al., 2019, 2017; Pereira et al., 2020; Teixeira et al., 2019, 2018). Diferentemente da exploração industrial, a qual adota diferentes mecanismos para se evitar a poluição das áreas adjacentes, incluindo a gestão dos resíduos.

Dessa maneira, o presente estudo visou a determinação dos níveis de onze EPTs [arsênio (As), bário (Ba), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn)], parâmetros de fertilidade, resistência a penetração do solo e índices ambientais, objetivando avaliar a qualidade de diferentes substratos (pilhas de estéril, rejeitos e área de cava) gerados em um complexo de mineração de ouro (Au) da Província Mineral de Carajás na Amazônia oriental.

## **3.2. Material e métodos**

### **3.2.1 Áreas de estudo**

As áreas avaliadas estão localizadas em duas minas de ouro na Província Mineral de Carajás, Estado do Pará, Brasil. São 4 áreas de deposição de rejeitos, localmente denominadas como Pond 1-6 (P1-6), Pond 7 (P7), Pond 8 (P8) e Pond 9 (P9) e 2 pilhas de estéril na mina de ouro de Igarapé Bahia (PDE 1 e PDE 2). Além de uma pilha de estéril (PDE3-AC) e uma área de cava (CAVA-AC) na mina de ouro de Águas Claras.

### **3.2.2 Análise química do solo**

Foram coletadas 3 amostras simples de solo a uma profundidade de 0–20 cm em cada uma das áreas avaliadas. As amostras foram secas ao ar e peneiradas a 2 mm para a realização

das análises de fertilidade seguindo a metodologia da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa, 2017). O pH foi determinado em água (1:2.5); a matéria orgânica (M.O) pelo método colorimétrico (ácido sulfúrico e dicromato de sódio); fósforo (P), sódio (Na), potássio (K) foram extraídos pelo extrator Mehlich-1 e Zn, Cu, ferro (Fe) e manganês (Mn) pelo extrator DTPA; boro (B) foi extraído com cloreto de potássio a quente; enxofre (S) pelo extrator fosfato monobásico de cálcio 0,01 mol L<sup>-1</sup>; e para cálcio (Ca), magnésio (Mg) e alumínio (Al) foi utilizado extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A capacidade de troca de cátions (CTC) é a soma de Ca+ Mg+ K + Na + ‘H + Al’.

Para a caracterização quanto aos teores totais de EPTs, as amostras foram finamente moídas para que passassem por uma peneira de nylon de 80 mesh, digeridas em ácido nítrico e ácido clorídrico (Água régia, HCl: HNO<sub>3</sub> = 3:1 v/v) em forno de micro-ondas (EPA 3051A; USEPA, 1998). Os elementos As, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Ni, Pb e Zn foram quantificados por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e Hg por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor a frio (CV-AAS). Amostras em branco e de material de referência certificado (OREAS 62 e 63 para Hg e OREAS 46 e 47 para os demais elementos) foram incluídas.

### 3.2.3 Determinação de índices ambientais

Diferentes valores de referência foram utilizados em comparações com os teores de EPTs encontrados nas áreas de estudo: valor de background geoquímico (VRQ) regional para Ba, Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb e Zn (Lima et al., 2020) e para As e Hg (Salomão et al., 2019), valor de prevenção (VP) estabelecido pelo CONAMA (2009) - concentração limite onde se espera que o solo ainda mantenha as suas principais funções, e o valor de investigação (VI) – valor limite que sinaliza riscos potenciais à saúde humana.

Baseando-se nos teores totais foram calculados os seguintes índices ambientais: fator de contaminação (CF, Eq. 1), grau de contaminação (Cdeg, Eq. 2) e índice de potencial risco ecológico (RI, Eq. 3) de acordo com Hakanson (1980), e o índice de geoacumulação (Igeo, Eq. 4) de acordo com Muller (1969).

$$\text{Equação 1: } CF = \frac{C_{metal}}{C_{control}}$$

$$\text{Equação 2: } C_{deg} = \sum_{i=1}^n CF$$

$$\text{Equação 3: } RI = \sum_{i=1}^n (Tr \times CF)$$

$$\text{Equação 4: } I_{geo} = \log_2 \left( \frac{C_{metal}}{1.5 \times C_{control}} \right)$$

Onde:  $C_{metal}$  é a concentração do metal na área amostrada,  $C_{control}$  é a concentração do metal em um solo de referência,  $n$  refere-se ao número de EPTs analisados e  $Tr$  é a resposta tóxica para Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn (Hakanson, 1980), Ba (Yang et al., 2015) e As e Co (Zheng-Qi et al., 2008). Neste estudo, foram utilizados como valores de  $C_{control}$  os valores de background geoquímico regional de Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn reportados em de Lima et al. (2020) e As e Hg em Salomão et al. (2019).

### 3.2.4 Determinação da resistência a penetração das áreas estudadas

A resistência a penetração foi determinada para a camada de 0-10cm nas áreas de rejeitos, pilhas de estéril e cava. O número de pontos analisados variou de acordo com a extensão das áreas e obedeceu a uma distância mínima de 10 m e máxima de 50 m de um ponto para outro. Foram avaliados 60 pontos nas áreas P7, PDE1, PDE2, PDE3-AC e Cava-AC; 90 pontos na P9; 120 pontos na P8 e 180 pontos na P1-6. Para isso, empregou-se a metodologia descrita por Stolf et al. (1983), sendo utilizado um penetrômetro de impacto de ponta cônica, com peso de 1.5 kg lançado a 40 cm. A resistência a penetração foi calculada a partir da equação 5 (Stolf, 1991).

$$\text{Equação 5: } PR = 2.37 + 3.7(N)$$

Onde: PR é a resistência à penetração do solo em  $\text{kgf cm}^{-2}$  e N é o número de impactos do peso do metal. Os resultados foram multiplicados por 0,0980665 para conversão em MPa.

### 3.2.5 Análise estatística

Os parâmetros de fertilidade e concentração dos EPTs foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias comparadas pelo algoritmo de Scott-Knott a 5% de probabilidade. Para análise da resistência à penetração, a dispersão dos dados foi avaliada pelo erro padrão, considerando cada profundidade observada. As análises estatísticas foram realizadas utilizando o pacote 'ExpDes.pt' (Ferreira, Cavalcanti e Nogueira 2021) e software R versão 4.2.1 (R Core Team, 2022). Também no software R foi realizada uma análise de

componentes principais (PCA) com todos os atributos químicos (fertilidade) e teores totais dos elementos estudados usando o pacote ‘vegan’.

### 3.3 Resultados

#### 3.3.1 Parâmetros de fertilidade e resistência a penetração

Observou-se diferenças para os atributos químicos entre as áreas de rejeitos, pilhas de estéril e cava ( $p < 0,05$ ; Tabela 1). Os rejeitos apresentaram valores de pH variando entre neutro a levemente alcalinos, enquanto que nas pilhas de estéril e cava estes são considerados ácidos (Alvarez et al., 1999). As áreas de deposição de rejeitos apresentaram os menores teores de MO, seguidos pelas áreas de cava e pilhas de estéril. Diferentemente do observado para MO, os teores de P foram bastante variáveis entre as áreas de deposição de rejeitos. A área P1-6 apresentou o maior valor, chegando a  $17,9 \text{ mg dm}^{-3}$ , enquanto P7 o menor teor ( $0,15 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

Baixos teores de K ( $16 - 40 \text{ mg dm}^{-3}$ ; Alvarez et al., 1999) foram observados para as áreas de deposição de rejeitos, enquanto valores médios ( $41 - 70 \text{ mg dm}^{-3}$ ; Alvarez et al., 1999) são encontrados nas pilhas de estéril e na área de cava. Os teores de  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  variaram entre baixos ( $\leq 2 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  em P7, P9, PDE3-AC e CAVA-AC) e médios ( $2 - 5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  em P1-6, P8, PDE1 e PDE2) (Brasil et al., 2020). Os teores de Al disponível nas áreas de rejeito foram menores que o limite de detecção, nas pilhas de estéril e área de cava os valores não ultrapassam  $0,55 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ . Para S, os maiores teores foram observados nos rejeitos de P9 e P7, e na área de cava CAVA-AC. A concentração observada em P9, foi 49 vezes maior que o valor encontrado no rejeito P1-6 onde foi verificado a menor concentração de S dentre as áreas estudadas.

Quanto aos micronutrientes, foram encontrados teores de B variando entre baixos ( $0,16 - 0,35 \text{ mg dm}^{-3}$ ; Alvarez et al., 1999) a médios ( $0,36 - 0,60 \text{ mg dm}^{-3}$ ; Alvarez et al., 1999). Por outro lado, a exceção de P9, foram encontrados teores elevados de Cu em todas as áreas, com destaque para P1-6, P7 e P8.

Quanto a resistência a penetração (Figura 1), observou-se apenas para a área de P9, na profundidade de 0-5 cm, resistência acima de 5 Mpa. Para a profundidade de 5-10 cm observou-se maior resistência a penetração também para P9 ( $> 20 \text{ Mpa}$ ), seguido da PDE1 (até 20 Mpa), P8 (até 15 Mpa) e PDE2 ( $< 15 \text{ Mpa}$ ).

**Tabela 1.** Atributos químicos e concentração de elementos disponíveis em amostras coletadas em barragens de rejeito (P1-6, P7, P8 e P9), pilhas de estéril (PDE1, PDE2 e PDE3-AC) e área de cava (CAVA-AC) em áreas de mineração de ouro na Província Mineral de Carajás, Brasil.

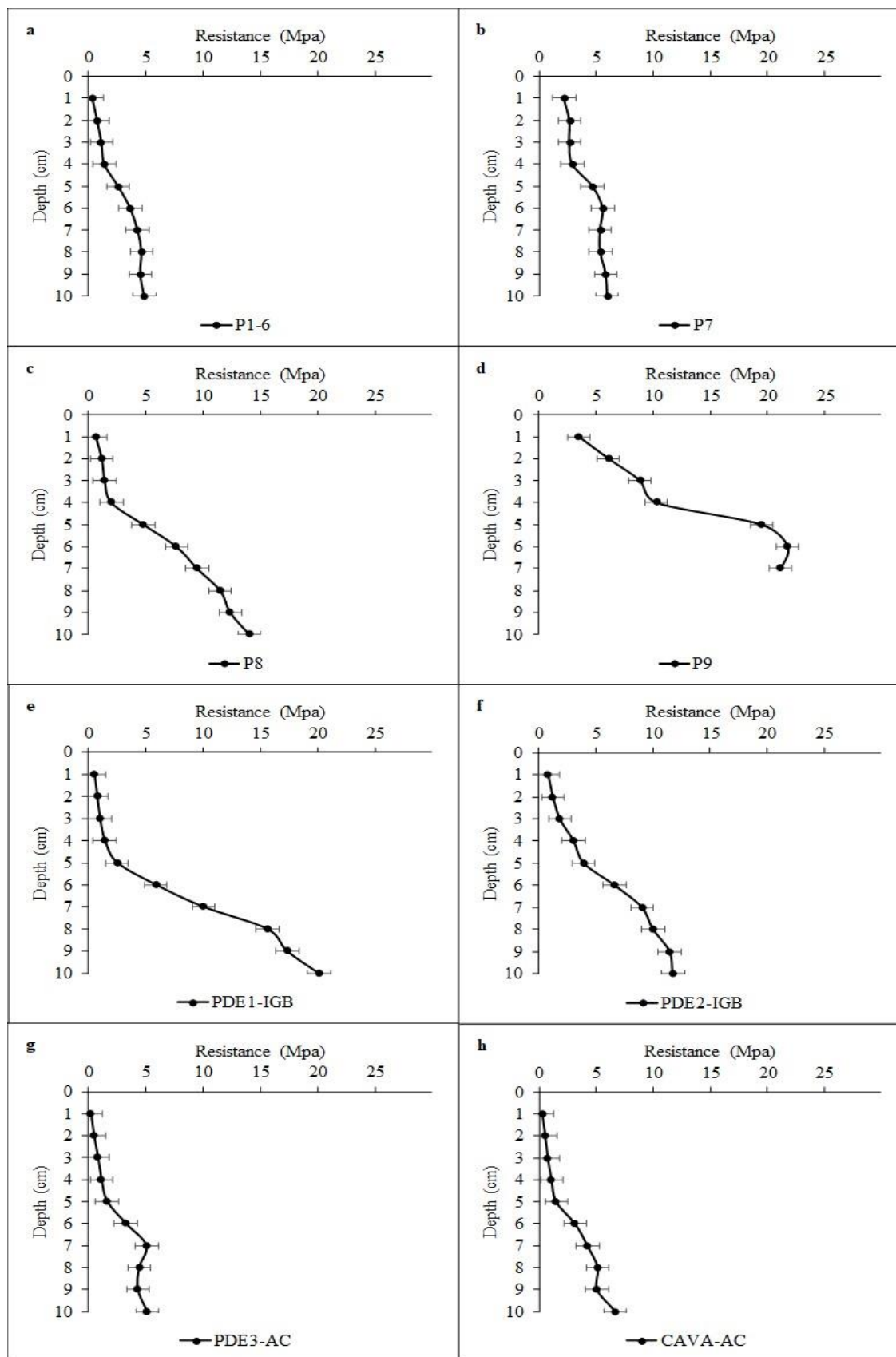
Parâmetros	P1-6*	P7	P8	P9	PDE1	PDE2	PDE3-AC	CAVA-AC	CV(%)
<b>pH</b>	7.70±0.10a	7.85±0.05a	7.47±0.30a	7.00±0.50b	5.60±0.40c	5.55±0.10c	4.75±0.05d	5.25±0.05c	4.30
<b>P (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	17.9±5.00a	0.15±0.05e	0.65±0.30e	2.03±1.30d	6.60±1.20b	2.95±0.20c	3.75±0.30c	1.50±0.02d	15.3
<b>Na (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	11.5±0.80b	28.9±7.30a	13.4±2.60b	8.67±1.80b	8.91±1.80b	9.49±0.20b	6.21±0.10c	5.90±0.40c	10.1
<b>K (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	28.4±0.40c	21.3±1.10d	22.9±2.90d	16.2±1.30e	30.2±4.40c	56.3±5.60a	56.7±8.40a	43.05±3.70b	5.20
<b>S (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	4.06±0.60c	52.6±12.3b	15.4±3.00c	196±45.2a	8.34±3.00c	15.2±3.01c	10.3±0.50c	45.7±16.7b	15.3
<b>Ca (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>)</b>	3.07±0.20a	1.71±0.30b	2.15±0.40b	0.04±0.01d	2.50±0.40a	3.20±0.40a	0.05±0.01d	0.43±0.30c	12.8
<b>Mg (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>)</b>	0.20±0.02b	0.10±0.01c	0.11±0.05c	0.12±0.03c	0.26±0.03b	0.53±0.01a	0.09±0.04c	0.22±0.07b	11.9
<b>Al (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>)</b>	0.00±0.00	0.00±0.00d	0.00±0.00d	0.00±0.00d	0.08±0.03c	0.06±0.02c	0.55±0.09a	0.38±0.20b	31.6
<b>MO<sup>a</sup> (%)</b>	0.71±0.30e	0.58±0.20e	0.40±0.08e	0.52±0.06e	3.02±0.10b	4.35±0.02a	2.69±0.10c	2.38±0.02d	7.50
<b>B (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	0.06±0.02c	0.07±0.01c	0.05±0.02d	0.03±0.01d	0.07±0.02c	0.25±0.02a	0.16±0.03b	0.08±0.02c	9.50
<b>Cu (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	103±14.9c	233±61.1b	359±15.4a	0.90±0.01f	55.3±4.50d	13.6±3.20e	4.55±0.40f	2.80±1.20f	11.2
<b>Fe (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	22.3±1.50c	2.50±0.50d	2.67±0.50d	3.33±0.50d	34.5±10.5c	59.5±15.5b	219±91.5a	19.0±12.0c	25.4
<b>Mn (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	94.4±13.5a	6.80±0.50d	3.13±0.70e	1.50±0.10e	88.4±4.70a	21.4±11.8c	40.9±3.70b	28.65±1.30c	11.2
<b>Zn (mg dm<sup>-3</sup>)</b>	0.87±0.10c	1.25±0.60b	2.30±0.10a	0.23±0.06d	0.65±0.05c	0.75±0.10c	0.55±0.05c	0.50±0.10c	13.6
<b>CTC<sup>b</sup> (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>)</b>	4.52±0.30b	2.88±0.30c	3.33±0.30c	1.92±0.07d	4.73±0.30b	7.42±0.20a	5.12±0.30b	3.33±0.40c	7.00

\*Médias seguidas pela mesma letra na linha não diferem entre si pelo algoritmo de Scott-Knott a 5% de probabilidade;

<sup>a</sup> Matéria orgânica;

<sup>b</sup> Capacidade de troca de cátions a pH =7.

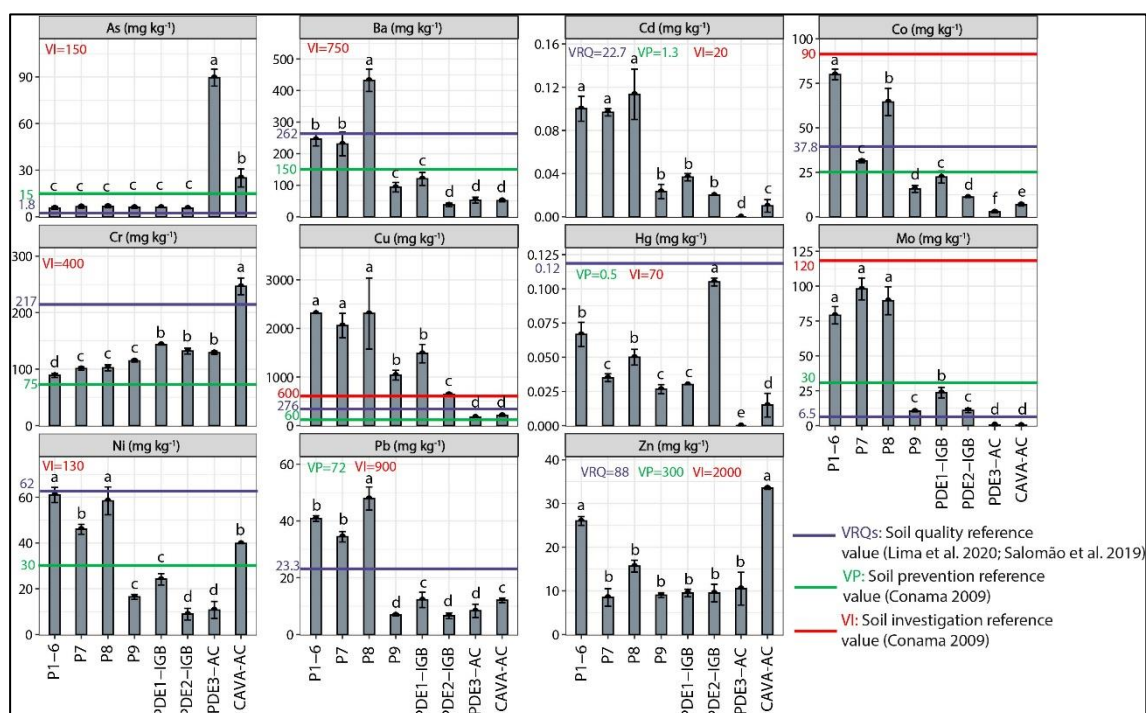




**Figura 1.** Resistência a penetração dos substratos: para rejeitos a, b, c, d; pilhas de estéril e, f, g e área de cava h. Os dados são apresentados como a média de todos os pontos observados em cada área por profundidade e as barras são o erro padrão.

### 3.3.2 Elementos potencialmente tóxicos (EPTs)

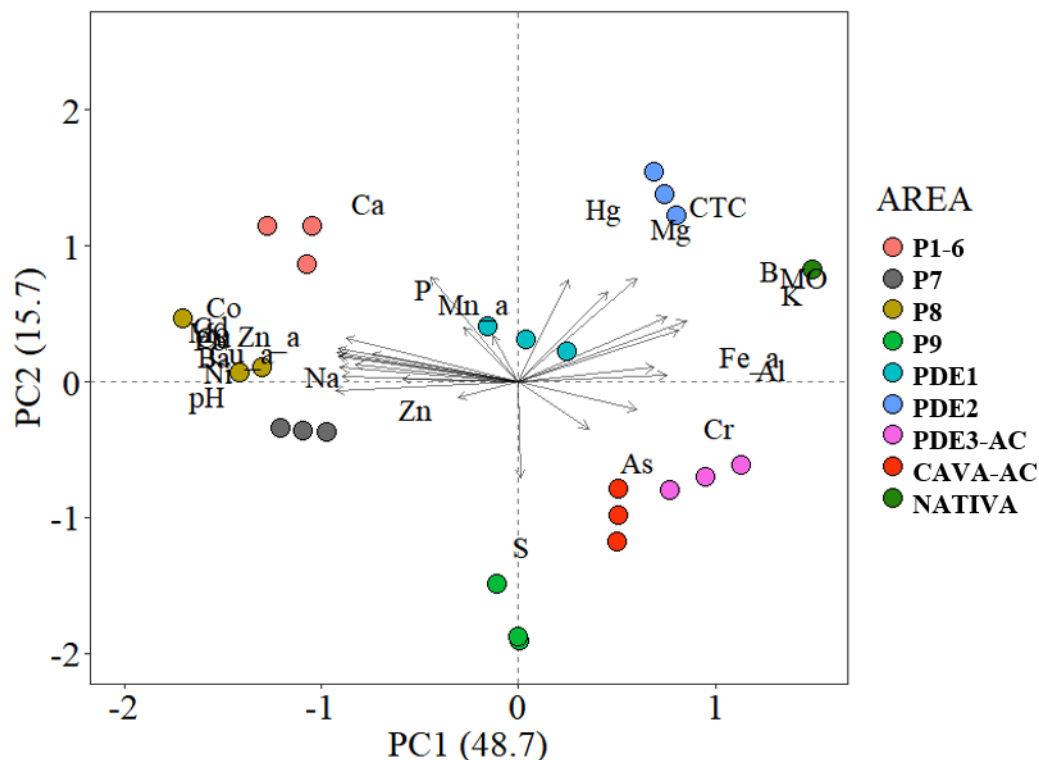
A concentração total de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb e Zn, bem como os valores de prevenção (VP), investigação (VI) (CONAMA, 2009) e valores regionais de background geoquímico (VRQ) (Lima et al., 2020; Salomão et al., 2019) são apresentados na Figura 2. Os teores de Cu em P1-6, P7, P8, P9, PDE1 e PDE2 excederam os valores orientadores VP, VI e VRQ. Diferentemente, os teores de Cd, Hg e Zn em todas as áreas foram menores que os valores orientadores. Os teores de Ba, Co, Mo, Ni e Pb foram maiores nas áreas de rejeito, excedendo os valores orientadores VRQ e VP, porém, não excederam os valores de VI. Tendência semelhante foi observada para o As e Cr, contudo, os maiores teores foram observados para PDE3-AC e CAVA-AC, respectivamente.



**Figura 2.** Teor de elementos potencialmente tóxicos nas áreas avaliadas e valores de referência.

A partir da análise de componentes principais (PCA) foi possível agrupar os EPTs e os atributos físico-químicos dos solos e as áreas estudadas. Os dois componentes principais (PC1 e PC2) explicaram 64,4% da variação total (Figura 3). O primeiro componente (PC1), explicou 48,7% da variação total e correlacionou-se forte e negativamente ( $>0,89$ ) com pH, e os EPT Cr, Cd, Ba, Co, Cu, Ni e Pb. Por outro lado, esta PC foi forte e positivamente correlacionada com MO (0,85) e fracamente com As. Os maiores valores encontrados em para a PC2 foram Ca (0,77) e S (0,71). Em relação as áreas, nota-se a separação das áreas de deposição de estéril,

rejeito, cava e nativa. As amostras de rejeitos foram alinhadas com os teores de EPT e pH correlacionados com a PC1, enquanto que as amostras de áreas nativas foram alinhadas principalmente com MO, CTC e Al.



**Figura 3.** Análise de componentes principais dos atributos químicos dos solos nas áreas de deposição de rejeitos (P 1-6, P7, P8 e P9), estéril (PDE1, PDE2 e ACPDE1), cava (ACCORPO23) e mata nativa.

### 3.3.3 Índices ambientais

Os valores de CF para As foram classificados como muito alto para PDE3-AC e CAVA-AC. As demais áreas para esse elemento foram classificadas apenas como altos, contudo os teores aparentemente não geraram muita preocupação. Por outro lado, para Cu e Mo, a classificação alta foi atribuída para as áreas P1-6, P7 e P8. Para os demais elementos, os CFs obtiveram classificações variando entre baixo a moderado (tabela 2).

**Table 2.** Fator de contaminação (CF) e Índice de geoacumulação das áreas estudadas.

Area	Fator de Contaminação – CF										
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
<b>P1-6</b>	3.10	0.94	0.00	2.11	0.41	8.37	0.56	12.2	0.98	1.75	0.29
<b>P7</b>	3.55	0.88	0.00	0.83	0.46	7.45	0.29	15.1	0.74	1.48	0.10
<b>P8</b>	3.64	1.65	0.00	1.71	0.47	8.36	0.42	13.8	0.94	2.06	0.18
<b>P9</b>	3.28	0.36	0.00	0.41	0.53	3.76	0.22	1.59	0.26	0.30	0.10
<b>PDE1</b>	3.28	0.46	0.00	0.59	0.66	5.37	0.25	3.64	0.39	0.52	0.11
<b>PDE2</b>	3.01	0.14	0.00	0.29	0.61	2.32	0.88	1.68	0.14	0.28	0.11
<b>PDE3-AC</b>	48.9	0.20	0.00	0.07	0.59	0.63	0.00	0.10	0.17	0.36	0.12
<b>CAVA-AC</b>	13.7	0.19	0.00	0.18	1.13	0.76	0.13	0.04	0.64	0.52	0.38

	Índice de Geoacumulação - Igeo										
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
<b>P1-6</b>	1.05	-0.68	-8.41	0.50	-1.87	2.48	-1.43	3.02	-0.61	0.22	-2.36
<b>P7</b>	1.24	-0.77	-8.49	-0.86	-1.69	2.31	-2.36	3.33	-1.02	-0.02	-3.97
<b>P8</b>	1.28	0.14	-8.23	0.19	-1.67	2.48	-1.85	3.20	-0.67	0.45	-3.09
<b>P9</b>	1.13	-2.07	-10.5	-1.86	-1.51	1.33	-2.75	0.09	-2.50	-2.34	-3.89
<b>PDE1</b>	1.13	-1.71	-9.93	-1.35	-1.18	1.84	-2.58	1.28	-1.95	-1.52	-3.81
<b>PDE2</b>	1.00	-3.39	-10.7	-2.36	-1.31	0.63	-0.78	0.16	-3.39	-2.40	-3.81
<b>PDE3-AC</b>	5.03	-2.90	-	-4.39	-1.34	-1.24	-	-3.95	-3.12	-2.07	-3.66
<b>CAVA-AC</b>	3.19	-2.95	-11.7	-3.07	-0.40	-0.98	-3.58	-5.12	-1.23	-1.54	-1.99

Os níveis de classificação para cada variável são definidos da seguinte forma: CF: <1 (baixo), 1-3 (moderado), 3-6 (alto) e >6 (muito alto); Igeo: <0 (praticamente não contaminado), 0-1 (não contaminado a moderadamente contaminado), 1-2 (moderadamente contaminado), 2-3 (moderada a fortemente contaminada), 3-4 (fortemente contaminado), 4-5 (fortemente a extremamente contaminados) e >5 (extremamente contaminado), estabelecido por Müller (1969).

Baseando-se no Igeo, PDE3-AC e CAVA-AC apresentaram indícios de uma possível contaminação extrema e forte, respectivamente para As. Assim como evidenciado pelos CF, o Igeo para Mo classifica as áreas P1-6, P7 e P8 como fortemente contaminadas. Os demais elementos nas diversas áreas, em sua maioria, foram classificados como praticamente não contaminadas. Os valores obtidos para Cdeg, apontaram uma possível contaminação em PDE3-AC e P8 classificada como muito alta e em P1-6, P7, PDE1 e CAVA-AC como alta. Considerando os valores de RI, apenas a área PDE3-AC foi classificada com alto potencial de risco ecológico, enquanto que a CAVA-AC com classificação moderada e as demais áreas com baixo potencial de risco ecológico (tabela 3).

**Table 3.** Grau de contaminação e índice de potencial risco ecológico das áreas estudadas.

<b>Area</b>	<b>Grau de Contaminação – Cdeg</b>
<b>P1-6</b>	30.7
<b>P7</b>	30.9
<b>P8</b>	33.2
<b>P9</b>	10.8
<b>PDE1</b>	15.3
<b>PDE2</b>	9.45
<b>PDE3-AC</b>	51.2
<b>CAVA-AC</b>	17.6

<b>Índice de Potencial Risco Ecológico - RI</b>	
<b>P1-6</b>	122
<b>P7</b>	103
<b>P8</b>	123
<b>P9</b>	67.3
<b>PDE1</b>	79.6
<b>PDE2</b>	81.9
<b>PDE3-AC</b>	497
<b>CAVA-AC</b>	155

Os níveis de classificação para cada variável são definidos da seguinte forma: Cdeg: <8 (baixo), 8-6 (moderado), 16-32 (alto) e >32 (muito alto); RI: < 150 (baixo), 150-300 (moderado), 300-600 (alto) e >600 (muito alto) estabelecido por Hankanson (1980).

### 3.4 Discussão

#### 3.4.1 Fertilidade das áreas estudadas

O processo de recuperação ambiental de áreas com resíduos gerados na mineração é fundamental para reduzir o impacto causado por essa atividade e permitir um melhor manejo dos passivos ambientais (Gastauer et al. 2019). É bem conhecido que os diferentes atributos do solo influenciam o desenvolvimento vegetal, e conseqüentemente, a revegetação das áreas sob reabilitação. Por exemplo, o pH do solo apresenta influência direta e indireta na disponibilização de nutrientes (Touceda-González et al. (2017) e na biodisponibilidade de contaminantes. As áreas do presente estudo apresentaram pHs na faixa ácida nas áreas de pilhas de estéril (PDE1, PDE2 e PDE3-AC) e cava (CAVA-AC). Enquanto os resíduos oriundos do processo de beneficiamento na fase úmida, os rejeitos (P1-6, P7, P8 e P9), apresentaram pHs na faixa neutra a levemente alcalina. Foi notório do ponto de vista de nutrição de plantas, que

enquanto o PDE3-AC e CAVA-AC apresentam pH considerado baixo (<5.4), todos os pontos (P1-6, P7, P8 e P9) apresentaram pH muito alto (>7.0), o que deve implicar em possível desbalanço de nutrientes disponíveis às plantas assim como de EPTs. Essas diferenças possivelmente estão relacionadas tanto a natureza do material que origina os resíduos, bem como são decorrentes do processo de beneficiamento do minério.

Considerando as implicações ambientais dos valores de pH, percebe-se que a faixa de pH mais alcalino observado nas áreas de rejeitos pode ter um efeito duplo. Sabe-se que a faixa de pHs mais alcalinos podem reduzir a disponibilidade de EPTs como, por exemplo, o Cu. Por outro lado, essa faixa de pH também pode aumentar a disponibilidade de As e Mo, ambos elementos que apresentam concentrações elevadas nos rejeitos. Desta forma, a presença de altas concentrações desses três elementos pode representar um desafio, considerando o controle do pH. Isso, porque se deve buscar uma condição em que a redução dos efeitos deletérios de um elemento não resulte no aumento dos efeitos negativos dos outros.

As variações na disponibilidade de P observadas no presente estudo podem estar associadas a heterogeneidade das áreas, uma característica comum em áreas mineradas (Cravo et al., 2010). Além disso, estudos relatam a relação direta do teor de M.O com a variação da disponibilidade de fósforo (Guedes et al., 2020). A área P1-6 apresenta baixo teor de matéria orgânica e o valor mais alto de P disponível. Nessa área, a aplicação de compostos orgânicos seria indicada, isso para permitir um período maior de retenção de fosfatos aplicados via adubação, visando sua utilização mais eficiente (Fertahi et al. 2019). Além disso, a adição de compostos orgânicos nas áreas estudadas poderia contribuir na melhoria das condições físicas do solo, resultado provavelmente em uma redução na resistência a penetração, à medida que fossem sendo incorporados ao solo (Celik et al., 2010). A matéria orgânica também contribuiria no aumento da CTC do solo, bem como no fornecimento de outros nutrientes.

As condições climáticas da Província Mineral de Carajás, características da região Amazônica com alta pluviosidade, são favoráveis a perdas de bases no solo (Pereira et al., 2020). Assim, os solos dessa região se caracterizam por serem naturalmente pobres em Ca e Mg (Quesada et al. 2011). Essas condições podem ter favorecido a lixiviação dessas bases nas áreas estudadas, as quais foram sujeitas a drenagem das águas pluviais. Sabe-se que os nutrientes Ca e Mg são elementos essenciais para o desenvolvimento das plantas. Baixas concentrações disponíveis desses nutrientes foram observadas em P7, P9, PDE3-AC e CAVA-AC, o que pode contribuir negativamente para a reabilitação dessas áreas. Para evitar a escassez de nutrientes, faz-se necessário à sua suplementação (Afonso et al., 2020). Contudo, atenção especial deve ser dada as fontes desses nutrientes, uma vez que o uso de calcários em áreas com

pH neutros a alcalinos deve ser cuidadosamente pensado, visto que pode reduzir a disponibilidade de outros nutrientes (ex.: Fe, Mn, Cu, Zn) bem como favorecer a mobilidade de alguns ETPs (Ex.: As e Mo).

É observado também uma variação nos teores de S, Cu, Fe e Mn. Essa variação pode estar associada as características da mineralização do tipo IOCG (*Iron oxide copper gold*) encontrada em Igarapé Bahia (Melo et al., 2019). Esses elementos são característicos da geologia da região e descritos juntamente ao processo de formação da mineralização de ouro (Porto et al., 2015). Em relação ao S, acredita-se que os rejeitos destinados a área P1-6 se originaram, possivelmente, de um material mais pobre em S, enquanto que os rejeitos da área P9 tiveram origem de um material com valores mais elevados deste elemento. Ainda, as áreas de rejeito desse estudo apresentam inclinação, favorecendo erosão e perda de nutrientes por escoamento superficial e lixiviação (Sarkar et al. 2017), se acumulando no ponto mais baixo das áreas de rejeito na P9. Deve-se mencionar que a produção de drenagens ácidas pode representar um ponto de atenção quando materiais ricos em sulfetos são expostos a superfície. Contudo, deve-se destacar que os pHs observados nas áreas estudadas não apresentaram valores extremos.

#### 3.4.2 Resistência a penetração

A resistência a penetração observada nos primeiros 5 cm de profundidade na área P9 foi superior a 5 Mpa. Para a profundidade de 5 a 10 cm foram encontrados valores de resistência a penetração superiores a 5 Mpa nas áreas P8, P9, PDE1 e PDE2. Esses valores são considerados elevados e podem levar a restrição do crescimento radicular, além de ocasionar alterações morfológicas e maior desenvolvimentos de raízes nas camadas superficiais, restringindo o acesso da planta a água e nutrientes e favorecendo o déficit hídrico (Colombi et al., 2018). Tais resultados podem explicar a deficiência no desenvolvimento de vegetação, principalmente, na P9, onde há impedimento para o desenvolvimento das raízes desde os 5 primeiros cm de profundidade do solo, aumentando essa resistência à medida que aumenta a profundidade.

Na P8 a elevada resistência a penetração, associada aos baixos teores de nutrientes e MO, podem associar a maior dificuldade para o estabelecimento de vegetação na área. Nas pilhas de estéril PDE1 e PDE2, os valores elevados de RP podem dificultar também o crescimento das plantas e a evolução da reabilitação da área. Além disso, em pilhas de estéril, é comum encontrar associado a elevada resistência a penetração, características de alta pedregosidade, baixa porosidade e baixa retenção de água (Asensio et al. 2013; Mohieddinne et al. 2019).

Diversos fatores se relacionam com o aumento ou redução da resistência a penetração, como por exemplo o teor de argila, MO, mineralogia e umidade do solo (Beltrame et al. 1981). Dessa maneira é indicado melhorias químicas e de manejo da umidade dessas áreas que se apresentam com maior resistência a penetração, uma vez que o aumento do teor de umidade pode resultar na redução da resistência ao cisalhamento e resistência à penetração (Duncan et al. 2014).

### 3.4.3 Elementos potencialmente tóxicos e índices ambientais

As determinações dos teores de EPTs realizadas nas áreas são necessárias para se evidenciar o potencial risco de poluição e estabelecer ações mitigadoras e preventivas nessas áreas, uma vez que, além dos impedimentos de fertilidade e físicos, altas concentrações desses elementos podem dificultar o processo de revegetação (Birani et al., 2015; Souza et al., 2019).

Nas áreas avaliadas, dos onze EPTs estudados, sete elementos apresentaram valores acima do VP (CONAMA, 2009). O elemento As apresenta teores mais elevados na PDE3-AC e CAVA-AC. Esse fato já era esperado devido a bem documentada relação entre As e mineração de Au (Souza Neto et al., 2020). Para Ba, Co, Mo e Ni as áreas que excedem o valor de VP são as de rejeito P1-6, P7, P8, com Ni excedendo também na CAVA-AC. Esses teores elevados são também de origem litológica, contudo, o processo de beneficiamento do Au, envolvendo reações que levam a formação de compostos metálicos insolúveis, podem ter enriquecido esses elementos nos rejeitos (Silva, 2011). Teores elevados de EPTs são uma das características químicas da província mineral de Carajás, o que está principalmente associado a elevada diversidade mineralógica da região (Berni et al., 2014; Schaefer et al., 2015; De Lima et al., 2020).

Em relação ao CF e Cdeg, ambos os índices refletiram o enriquecimento de As, Cu e Mo das áreas estudadas. Estes elementos estão presentes na litologia característica da região. Destaca-se que o aumento dos teores de Cu no minério beneficiado em Igarapé Bahia foi um dos motivos para a inviabilidade econômica e paralização das atividades nessa mina.

Considerando as classificações propostas para Cdeg, as áreas P8 e PDE3-AC apresentaram classificação de “muito alto”, refletindo a importante influência dos elementos As, Cu e Mo. Quanto ao índice de potencial risco ecológico, apenas a área PDE3-AC se destaca, apresentando um índice classificado como alto e demonstrando que deve haver atenção no processo de revegetação estabelecido nessa área. Baseando-se nesses resultados, a revegetação dessas áreas torna-se necessária como uma medida para se evitar a dispersão de materiais enriquecidos em EPTs através de poeiras ou erosão hídrica (Afonso et al., 2020; Zhang et al.,



2018). Além disso, a manutenção da cobertura vegetal contribui para um aporte de materiais orgânicos que poderão auxiliar na redução da disponibilidade de EPTs através da complexação e adsorção desses elementos nesses materiais.

A análise de componentes principais foi útil para identificar que altos pHs e os teores de EPTs foram relacionados com as áreas de rejeitos, enquanto que MO e CTC com as áreas de deposição de estéril. De modo geral, o conjunto de características químicas e físicas como acidez ou alcalinidade, baixo teor de MO, baixa CTC, elevada resistência a penetração, baixos teores de nutrientes e elevados teores de EPTs observados em algumas das áreas desse estudo, dificultam o reestabelecimento da revegetação. Estas áreas necessitam, portanto, de um manejo adequado, de maneira a reduzir impedimentos e dificuldades nos processos de revegetação, uma vez que se não corrigidos, reduzem a qualidade do solo ou substrato disponível para o estabelecimento da vegetação (Martins et al. 2018; Feng et al. 2019).

### **3.5 Conclusões**

A área de deposição de rejeitos P.9 apresenta maiores valores de resistência a penetração o que pode representar um impedimento físico ao desenvolvimento de plantas, sendo sugerido práticas que permitam incremento dos teores de MO, assim como manutenção da comunidade microbiana rizosférica que auxilia a estruturação do solo.

Os atributos de fertilidade (pH, MO e cátions básicos) apresentam ampla variação entre as áreas e, devido ao baixo teor de nutrientes, representam um fator de dificuldade à revegetação das áreas. Tais impedimentos requerem manejo específico de adubação, calagem e práticas conservacionistas do solo conforme a condição de cada sítio exige.

Dos onze EPTs estudados, apenas cinco (As, Ba, Co, Mo e Ni) apresentaram valores acima dos valores de prevenção estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente. Os índices CF e Cdeg refletiram o enriquecimento de As, Cu e Mo das áreas estudadas, especialmente as áreas P8 e PDE3-AC. Apesar de apenas a área PDE3-AC, se destacar com nível alto de risco ecológico, a presença de elevadas concentrações de As, Cu e Mo nas áreas requerem atenção e sinalizam a necessidade da manutenção de medidas que minimizem a dispersão de materiais particulados para o meio, assim como o aumento do aporte de MO, que permite a complexação e adsorção de tais elementos no solo, evitando sua disponibilização para humanos e demais organismos vivos.

## REFERÊNCIAS

- Afonso, T. F., Demarco, C. F., Pieniz, S., Quadro, M. S., Camargo, F. A. O., & Andrezza, R. (2020). Bioprospection of indigenous flora grown in copper mining tailing area for phytoremediation of metals. *Journal of Environmental Management*, 256, 109953.
- Alvarez, V.H., Novais, R.F. de, Barros, N.F. de, Cantarutti, R.B., Lopes, A.S. (1999) Interpretação dos resultados das análises de solos, in: Ribeiro, A.C., Guimarães, P.T.G., Alvarez, V.H. (Eds.), *Recomendações Para o Uso de Corretivos e Fertilizantes Em Minas Gerais - 5º Aproximação*. CFSEMG, Viçosa, p. 359.
- Alves, W., Ferreira, P., Araújo, M. (2021). Challenges and pathways for Brazilian mining sustainability. *Resour. Policy* 74, 101648. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101648>
- Araújo, S.N., Ramos, S.J., Martins, G.C. et al. Copper mining in the eastern Amazon: an environmental perspective on potentially toxic elements. *Environ Geochem Health* (2021)
- Asensio V, Vega FA, Andrade ML, Covelo EF (2013) Tree vegetation and waste amendments to improve the physical condition of copper mine soils. *Chemosphere* 90:603–610.
- Beltrame LFS, Gondin LAP, Taylor JC (1981) Estrutura e compactação na permeabilidade de solos do Rio Grande do Sul. *Rev Bras Ciência do Solo* 5:145–149
- Berni, G. V., Heinrich, C. A., Lobato, L. M., Wall, V. J., Rosière, C. A., & Freitas, M. A. (2014). The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit Carajás, Brasil: Geochemistry, mineralogy, and zoning of hydrothermal alteration. *Economic Geography*, 109, 1883–1899.
- Birani, S. M., Fernandes, A. R., De Braz, A. M. S., Pedroso, A. J. S., & Alleoni, L. R. F. (2015). Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 75(1), 143–151.
- Boardam, J. (2010). A short history of muddy floods. *L Degrad Dev*. 21: 303-309.
- Brasil, E.C., Cravo, M. da S., Viégas, I. de J.M. (Eds.), 2020. *Recomendações de calagem e adubação para o estado do Pará*, 2nd ed. Embrapa, Brasília, DF.
- Celik, I., Gunal, H., Budak, M., Akpınar, C., 2010. Effects of long-term organic and mineral fertilizers on bulk density and penetration resistance in semi-arid Mediterranean soil conditions. *Geoderma* 160, 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.09.028>
- Colombi T, Torres LC, Walter A, Keller T (2018) Feedbacks between soil penetration resistance, root architecture and water uptake limit water accessibility and crop growth – A vicious circle. *Sci Total Environ* 626:1026–1035.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). (2009). Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009. P. 12.
- Cravo MS, Viégas IJM, Brasil EC (2010) *Recomendações de adubação e calagem para o Estado do Pará*, 1st edn. Embrapa Amazônia Oriental, Belém
- De Lima, M. W., Hamid, S. S., De Souza, E. S., Teixeira, R. A., Palheta, D. C., Faial, K. C. F., & Fernandes, A. R. (2020). Geochemical background concentrations of potentially toxic

elements in soils of the Carajás Mineral Province, southeast of the Amazonian Craton. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192, 649.

de Souza, E.S., Dias, Y.N., da Costa, H.S.C., Pinto, D.A., de Oliveira, D.M., de Souza Falção, N.P., Teixeira, R.A., Fernandes, A.R., 2019. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 169, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.032>

de Souza, E.S., Teixeira, R.A., da Costa, H.S.C., Oliveira, F.J., Melo, L.C.A., do Carmo Freitas Faial, K., Fernandes, A.R., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. *Sci. Total Environ.* 576, 683–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.133>

EMBRAPA- Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (2017). *Manual de métodos de análise de solo* (3<sup>o</sup> ed.) Embrapa Solos.

Feng Y, Wang J, Bai Z, Reading L (2019) Effects of surface coal mining and land reclamation on soil properties: A review. *Earth-Science Rev* 191:12–25.

Ferreira E B, Cavalcanti P P and Nogueira D A. (2021) “ExpDes.Pt: Pacote Experimental Designs (Portugues) R Package Version 1.2.1.” <https://cran.r-project.org/package=ExpDes.pt>.

Fertahi S, Bertrand I, Ilsouk M et al (2019) New generation of controlled release phosphorus fertilizers based on biological macromolecules: Effect of formulation properties on phosphorus release. *Int J Biol Macromol*.

Gao, H., Bai, J., Xiao, R., Liu, P., Jiang, W., & Wang, J. (2013). Levels, sources and risk assessment of trace elements in wetland soils of a typical shallow freshwater lake, China. *Stoch Environ Res Risk Assess*, 27, 275–284.

Gastauer, M., Silva, S. R., Caldeira, C. F., Ramos, S. J., Souza Filho, P. F. M., Furtini Neto, A. E., & Siqueira, J. O. (2018). Mine land rehabilitation: Modern ecological approaches for more sustainable mining. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1409–1422.

Gomes M, Ferreira RL, Ruchkys Ú de A (2019) Landscape evolution in ferruginous geosystems of the Iron Quadrangle, Brazil: a speleological approach in a biodiversity hotspot. *SN Appl Sci* 1:1102.

Gastauer M, Souza Filho PWM, Ramos SJ et al (2019) Mine land rehabilitation in Brazil: Goals and techniques in the context of legal requirements. *Ambio* 48:74–88.

Gastauer, M., Silva, S. R., Caldeira, C. F., Ramos, S. J., Souza Filho, P. F. M., Furtini Neto, A. E., & Siqueira, J. O. (2018). Mine land rehabilitation: Modern ecological approaches for more sustainable mining. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1409–1422.

Guedes, R.S., Ramos, S.J., Gastauer, M. et al. Challenges and potential approaches for soil recovery in iron open pit mines and waste piles. *Environ Earth Sci* 80, 640 (2021).

Guedes RS, Ramos SJ, Gastauer M et al (2020) Phosphorus lability increases with the rehabilitation advance of iron mine land in the eastern Amazon. *Environ Monit Assess* 192:390.

Hakanson, L. (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control a sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975–1001.

Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., Yang, Y., Dai, C., & Tang, L. (2018). Antimony contamination, consequences and removal techniques: a review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 156, 125–134.

Martins GC, Penido ES, Alvarenga IFS et al (2018) Amending potential of organic and industrial byproducts applied to heavy metal-rich mining soils. *Ecotoxicol Environ Saf* 162:581–590.

Melo, G.H.C. de, Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Moreto, C.P.N., Arquaz, R.M., Silva, M.A.D., 2019. Evolution of the Igarapé Bahia Cu-Au deposit, Carajás Province (Brazil): Early syngenetic chalcopyrite overprinted by IOCG mineralization. *Ore Geol. Rev.* 111, 102993. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.102993>

Mohieddinne H, Brasseur B, Spicher F et al (2019) Physical recovery of forest soil after compaction by heavy machines, revealed by penetration resistance over multiple decades. *For Ecol Manage* 449:117472.

Muller, G. (1969). Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geo Journal*, 2, 108–118.

Pereira, W. V. Da S., Teixeira, R. A., De Souza, E. S., De Moraes, A. L. F., Campos, W. E. O., Do Amarante, C. B., 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, 110644.

Porto, Claudio Gerheim, Geochemical Exploration Challenges in the Regolith Dominated Igarapé Bahia Gold Deposit, Carajás, Brazil, *Ore Geology Reviews* (2015), doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.10.027

Quesada CA, Lloyd J, Anderson LO et al (2011) Soils of Amazonia with particular reference to the RAINFOR sites. *Biogeosciences* 8:1415–1440.

R Core Team (2022) R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. <https://www.r-project.org/>. <https://www.r-project.org/>.

Sahoo, P. K., Dall'agnol, R., Salomão, G. N., Ferreira Junior, J. S., Da Silva, M. S., Martins, G. C., Souza Filho, P. W. M., Powell, M. A., Maurity, C. W., Angelica, R. S., Da Costa, M. F., 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.

Salomão, G. N., Dall'agnol, R., Angélica, R. S., Figueiredo, M.A., Sahoo, P. K., Filho, C. A. M., & Da Costa, M. F. (2019). Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province – eastern Amazonian craton, Brazil. *Geochemistry: Exploration. Environment Analysis*, 19, 431–447.

Sarkar B, Wijesekara H, Mandal S et al (2017) Characterization and Improvement in Physical, Chemical, and Biological Properties of Mine Wastes. In: Bolan NS, Kirkham MB, Ok YS (eds) *Spoil to Soil: Mine Site Rehabilitation and Revegetation*, 1st edn. CRC Press, pp 3–15

Schaefer, CEGR, Cândido, HG, Corrêa, GR, Pereira, A., Nunes, JA. (2015). Solos desenvolvidos sobre canga ferruginosa no Brasil: uma revisão crítica e papel ecológico de

termiteiros. em FF Carmo, LHY Kamino (Eds.) Geossistemas Ferruginosos do Brasil: áreas prioritárias para conservação da diversidade geológica e biológica, patrimônio cultural e serviços ambientais. (1 ed, pp. 77–102). 3i Editora, Belo Horizonte

Silva, A. G. G. (2011). Cadeia Produtiva do Cobre. Monografia Especialização em Engenharia de Recursos Minerais (124p.). Universidade Federal de Minas Gerais

Souza, E. S., Dias, Y. N., Costa, H. S. C., Pinto, D. A., Oliveira, D. M., Falcão, N. P. S., Teixeira, R. A., & Fernandes, A. R. (2019). Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 169, 425–434.

Souza Neto, H.F. de, Pereira, W.V. da S., Dias, Y.N., Souza, E.S. de, Teixeira, R.A., Lima, M.W. de, Ramos, S.J., Amarante, C.B. do, Fernandes, A.R., 2020. Environmental and human health risks of arsenic in gold mining areas in the eastern Amazon. *Environ. Pollut.* 265, 114969. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114969>

Stolf R (1991) Teoria e teste experimental de fórmulas de transformação dos dados de penetrômetro de impacto em resistência do solo. *Rev Bras Cienc do Solo* 15:229–235.

Stolf R, Fernandes J, Furlani Neto V (1983) Penetrômetro de impacto modelo IAA/Planalsucar-Stolf: recomendação para seu uso. *STAB* 1:18–23.

Teixeira, J. B. G., Misi, A., & Silva, M. G. (2007). Supercontinent evolution and the Proterozoic metallogeny of South America. *Gondwana Research*, 11, 346–361.

Teixeira, R.A., de Souza, E.S., de Lima, M.W., Dias, Y.N., da Silveira Pereira, W.V., Fernandes, A.R., 2019. Index of geoaccumulation and spatial distribution of potentially toxic elements in the Serra Pelada gold mine. *J. Soils Sediments* 19, 2934–2945. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02257-y>

Teixeira, R.A., Souza, E.S. de, Ferreira, J.R., Fernandes, A.R., 2018. Potentially toxic elements in soils and contamination indices at the serra pelada gold mine, Para, Brazil. *Biosci. J.* 34, 1477–1487. <https://doi.org/10.14393/BJ-v34n6a2018-39661>

Touceda-González M, Álvarez-López V, Prieto-Fernández Á et al (2017) Aided phytostabilisation reduces metal toxicity, improves soil fertility and enhances microbial activity in Cu-rich mine tailings. *J Environ Manage* 186:301–313.

USEPA-United States Environmental Protection Agency. (1998). Guidelines for ecological risk assessment, EPA/ 630/R-95/002F, U.S. Environmental protection agency, Washington, DC.

Wang, P., Liu, P., Menzies, N. W., Wehr, J. B., De Jonge, M. D., Howard, D. L., Kopittke, P. M., & Huang, L. (2016). Ferric minerals and organic matter change arsenic speciation in copper mine tailings. *Environmental Pollution*, 218, 835–843.

Yang, J., Wang, W., Zhao, M., Chen, B., Dada, O. A., & Chu, Z. (2015). Spatial distribution and historical trends of heavy metals in the sediments of petroleum producing regions of the Beibu Gulf, China. *Marine Pollution Bulletin*, 91, 87–95.

Zhang, X., Yang, H., & Cui, Z. (2018). Evaluation and analysis of soil migration and distribution characteristics of heavy metals in iron tailings. *Journal of Cleaner Production*, 172, 475–480.

Zhuang, W., & Gao, X. (2014). Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: comparison among typical marine sediment quality indices. *PLOS ONE*, 9(4), 1–17.

Zhao, Z., Shahrour, I., Bai, Z., Fan, W., Feng, L., & Li, H. (2013). Soils development in opencast coal mine spoils reclaimed for 1–13 years in the West-Northern Loess Plateau of China. *European Journal of Soil Biology*, 55, 40–46.

Zheng-Qi, X., Shi-Jun, N., Xian-Guo, T., & Cheng-Jiang, Z. (2008). Cálculo do Coeficiente de Toxicidade de Metais Pesados na Avaliação do Índice de Risco Ecológico Potencial [J]. *Ciência e Tecnologia Ambiental*, 2(8), 31.

#### 4. CONCLUSÕES GERAIS

De acordo com os resultados encontrados, nas diferentes áreas avaliadas nos estudos desenvolvidos e apresentados acima, verificou-se que áreas de rejeitos, estéril e áreas de cava, apresentam concentrações levadas de elementos potencialmente tóxicos, contudo, fica evidente que a dinâmica que esses elementos se apresentam nos substratos varia, tanto para áreas de rejeito, como para áreas de pilha de estéril e de cava.

Dentre os principais resultados das pesquisas desenvolvidas, tanto nas áreas provenientes da mineração de cobre (Mina do Sossego) como nas áreas provenientes da mineração de ouro (Minas Igarapé Bahia e Águas Claras), foi evidenciado que há um enriquecimento provindo de origem natural geológica, por processos geogênicos, assim como enriquecimento gerado pelo processo de processamento e beneficiamento do minério, como exemplo a flotação, que pode levar ao enriquecimento de alguns elementos.

Além disso, os demais aspectos avaliados, como a fertilidade dos substratos avaliados, nos diferentes ambientes, e de diferentes áreas de mineração, que foram apresentadas neste estudo, são essenciais, para entender a dinâmica complexa dos processos ecossistêmicos envolvidos na recuperação de áreas degradadas pela mineração. Tendo como resultados cenários diferentes de fertilidade de acordo com o substrato avaliado.

Por fim, esta tese, se apresenta como importante fonte de contribuição na bibliografia que embasa a evolução de pesquisas relacionadas a promover um melhor monitoramento de áreas em recuperação, provenientes da mineração, seja de cobre, ouro ou outro minério, enfatizando a importância das pesquisas, para o setor da mineração em questões ambientais.

## 5. REFERÊNCIAS GERAIS

- Birani, S. M., Fernandes, A. R., Braz, A. M. De S., Pedroso, A. J. S., Alleoni, L. R. F. (2015). Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. *Chemie der Erde-Geochemistry*, 75, n. 1, 143-151.
- CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). (2009). *Resolução no 420 de 28 de dezembro de 2009*. 12 p.
- Gao, H., Bai, J., Xiao, R., Liu, P., Jiang, W., Wang, J. (2013). Levels, sources and risk assessment of trace elements in wetland soils of a typical shallow freshwater lake, China. *Stoch Environ Res Risk Assess*, 27, 275–284.
- Gastauer M, Souza Filho PWM, Ramos SJ et al (2019) Mine land rehabilitation in Brazil: Goals and techniques in the context of legal requirements. *Ambio* 48:74–88.
- Gastauer, M., S. R. Silva, C. F. Caldeira, S. J. Ramos, P. F. M. Souza Filho, A. E. Furtini Neto, Siqueira, J. O. (2018). Mine land rehabilitation: Modern ecological approaches for more sustainable mining. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1409-1422.
- Gomes M, Ferreira RL, Ruchkys Ú de A (2019) Landscape evolution in ferruginous geosystems of the Iron Quadrangle, Brazil: a speleological approach in a biodiversity hotspot. *SN Appl Sci* 1:1102.
- IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. (2019). *Isto e mineração. Material de divulgação*, Brasil.
- Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., Yang, Y., Dai, C., Tang, L. (2018). Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 156, 125-134.
- Shah, M. H., Iqbal, J., Shaheen, N., Khan, N., Choudhary, M. A., Akhter, G. (2012). Assessment of background levels of trace metals in water and soil from a remote region of Himalaya. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 1243–1252.
- Souza, E. S., Dias, Y. N., Costa, H. S. C., Pinto, D. A., Oliveira, D. M., Falção, N. P. S., Teixeira, R. A., Fernandes, A. R. (2019). Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicology and environmental safety*, 169, 425-434.
- Zhao, Z.; Shahrour, I.; Bai, Z.; Fan, W.; Feng, L.; Li, H. (2013). Soils development in opencast coal mine spoils reclaimed for 1-13 years in the West-Northern Loess Plateau of China. *European Journal of Soil Biology*, 55, 40-46.
- Zhuang, W., Gao, X. (2014). Integrated assessment of heavy metal pollution in the surface sediments of the Laizhou Bay and the coastal waters of the Zhangzi Island, China: comparison among typical marine sediment quality indices. *PLOS ONE*.