



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA

WENDEL VALTER DA SILVEIRA PEREIRA

**FRACIONAMENTO QUÍMICO E BIOACESSIBILIDADE DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE MINERAÇÃO ARTESANAL DE
OURO NA AMAZÔNIA**

BELÉM
2020

WENDEL VALTER DA SILVEIRA PEREIRA

**FRACIONAMENTO QUÍMICO E BIOACESSIBILIDADE DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE MINERAÇÃO ARTESANAL DE
OURO NA AMAZÔNIA**

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

Área de concentração: Agronomia.

**Orientador: Prof. Dr. Antonio
Rodrigues Fernandes.**

**Coorientador: Prof. Dr. Renato Alves
Teixeira.**

BELÉM

2020

WENDEL VALTER DA SILVEIRA PEREIRA

**FRACIONAMENTO QUÍMICO E BIOACESSIBILIDADE DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE MINERAÇÃO ARTESANAL DE
OURO NA AMAZÔNIA**

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

Data da aprovação

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes
Orientador
Universidade Federal Rural da Amazônia – UFRA**

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

**Dr. Silvio Junio Ramos
2^o examinador
Instituto Tecnológico Vale – ITV**

**Dr^ª. Cristine Bastos do Amarante
3^a examinadora
Museu Paraense Emílio Goeldi – MPEG**

Aos meus pais, Ruthlene Farias da Silveira e Haroldo Valter Costa Pereira, por todo o amor e disciplina em minha formação pessoal e suporte para conquistar os meus objetivos.

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

DEDICO

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida e pelas oportunidades, bênçãos e conquistas que tive até aqui.

À Universidade Federal Rural da Amazônia e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia pelos desafios, emoções, vitórias e aprendizado durante o período de mestrado.

Ao Laboratório de Elementos Traço no Ambiente, por toda a experiência e conhecimento adquiridos e por ser um maravilhoso ambiente de trabalho e produtividade.

Ao Laboratório de Análises Químicas do Museu Paraense Emílio Goeldi, onde foram obtidos os principais resultados deste estudo.

A Fundação Amazônia de Amparo a Estudos e Pesquisas do Pará, pelo fornecimento da bolsa de estudos no período de mestrado.

Ao meu coorientador, Renato Alves Teixeira, por toda a amizade e suporte na vida pessoal e acadêmica.

Ao meu orientador, Antonio Rodrigues Fernandes, pela forma como conduz seus orientados de graduação e pós-graduação, pelo critério e atenção nos trabalhos, por buscar sempre a excelência em tudo o que desempenha.

EPÍGRAFE

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino”.

(Leonardo da Vinci)

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Mapa de localização dos pontos de coleta. 17
- Figura 2** – Fracionamento químico de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil. 28
- Figura 3** – Bioacessibilidade oral de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil. 31

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Atributos físicos e químicos de solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil. 23
- Tabela 2** – Concentrações pseudototais de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil. 25
- Tabela 3** – Fator de enriquecimento (FE), índice de geoacumulação (Igeo), fator de contaminação (FC) e índice de risco ecológico potencial (IREP) de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil. 26
- Tabela 4** – Código de avaliação de risco (CAR), fator de contaminação individual (FCI), fator de mobilidade (FM) e fator de contaminação global (FCG) de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil. 30
- Tabela 5** – Bioacessibilidade pulmonar de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil. 34

RESUMO

A mina artesanal de Serra Pelada foi descoberta no início da década de 80, quando atraiu trabalhadores de diversas partes do mundo para a exploração de ouro. Atualmente, as pilhas de resíduos de mineração estão depositadas de maneira desprotegida na superfície do solo, podendo colocar a saúde da população em risco pela exposição a elementos potencialmente tóxicos (EPTs), especialmente considerando que a exploração mineral pode ter alterado a mobilidade, a biodisponibilidade e a bioacessibilidade de EPTs na região, o que ainda não foi estudado. Os objetivos foram realizar o fracionamento químico de bário (Ba), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) e determinar a bioacessibilidade destes elementos em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil. Foram coletadas 10 amostras de resíduos de mineração, 10 em áreas urbanas, 5 em áreas de agricultura e 2 em áreas de vegetação nativa. Foi realizada a caracterização química, física e mineralógica das amostras. As concentrações pseudototais foram extraídas por digestão ácida em forno de micro-ondas. O fracionamento químico foi obtido pelo protocolo BCR (*Bureau Community of Reference*) de extração sequencial, a bioacessibilidade oral foi obtida pelo método SBET (*Simple Bioaccessibility Extraction Test*) e a bioacessibilidade pulmonar foi obtida através da solução de *Gamble*. As concentrações foram quantificadas por espectroscopia de absorção atômica de chama e submetidas a análise estatística descritiva. Os resultados indicaram contaminação por Ba, Cu e Ni, principalmente para o Ba na área de mineração. O fracionamento químico revelou o predomínio dos elementos na forma residual. No entanto, o Ba está em altas concentrações em formas de maior mobilidade (troçável + redutível + oxidável), variando de 166,36 a 1379,58 mg kg⁻¹. Independente da área, Cr e Cu são mais bioacessíveis por via oral na fase intestinal e o Zn na fase gástrica. Ba, Cr e Zn não são bioacessíveis via pulmonar, enquanto Cu, Ni e Pb são bioacessíveis por inalação. Os elementos estudados merecem atenção não apenas devido às altas concentrações pseudototais (que indicam risco potencial), mas também pelas concentrações em formas de alta mobilidade e frações bioacessíveis.

Palavras-chave: Serra Pelada, extração sequencial, biodisponibilidade de metais.

ABSTRACT

The Serra Pelada artisanal mine was discovered in the early 1980s, when it attracted workers from around the world to explore gold. Currently, mining waste piles are deposited unprotected on the soil surface, which may put the population's health at risk from exposure to potentially toxic elements (PTEs), especially considering that mineral exploration may have altered the mobility, bioavailability and bioaccessibility of PTEs in the region, which has not yet been studied. The objectives were to perform the chemical fractionation of barium (Ba), chromium (Cr), copper (Cu), nickel (Ni), lead (Pb) and zinc (Zn) and determine the bioaccessibility of these elements in soils and mining wastes from the influence area of the Serra Pelada mine, Brazil. Twenty-seven samples were collected: 10 in mining areas, 10 in urban areas, 5 in agriculture areas, and 2 in forest areas. Chemical, physical and mineralogical characterization of the samples was carried out. Pseudototal concentrations were extracted by acid digestion in a microwave oven. Chemical fractionation was obtained using the BCR (Bureau Community of Reference) protocol for sequential extraction, oral bioaccessibility was obtained using the SBET (Simple Bioaccessibility Extraction Test) method, and lung bioaccessibility was obtained using Gamble's solution. The concentrations were quantified by atomic flame absorption spectroscopy and subjected to descriptive statistical analysis. The results indicated contamination by Ba, Cu and Ni, mainly for Ba in the mining area. The chemical fractionation revealed the predominance of the elements in the residual form. However, Ba is in high concentrations in greater mobility forms (exchangeable + reducible + oxidable), ranging from 166.36 to 1379.58 mg kg⁻¹. Regardless of the area, Cr and Cu are more oral bioaccessible in the intestinal phase and Zn in the gastric phase. Ba, Cr and Zn are not lung bioaccessible, while Cu, Ni and Pb are bioaccessible by inhalation. The studied elements deserve attention not only due to the high pseudototal concentrations (which indicate potential risk), but also the concentrations in high mobility forms and bioaccessible fractions.

Key-words: Serra Pelada, sequential extraction, metal bioavailability.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

1 CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.1 REVISÃO DA LITERATURA	2
1.1.1 Elementos potencialmente tóxicos em áreas de mineração de ouro	2
1.1.2 Avaliação de risco à saúde humana	3
1.1.3 Fracionamento químico de elementos potencialmente tóxicos	4
1.1.4 Bioacessibilidade de elementos potencialmente tóxicos	6
REFERÊNCIAS	8
2 FRACIONAMENTO QUÍMICO E BIOACESSIBILIDADE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE MINERAÇÃO ARTESANAL DE OURO NA AMAZÔNIA	14
2.1 INTRODUÇÃO	14
2.2 MATERIAL E MÉTODOS	15
2.2.1 Área de estudo	15
2.2.2 Coleta e caracterização das amostras	16
2.2.3 Índices de contaminação	18
2.2.4 Extração sequencial BCR	20
2.2.5 Índices de fracionamento químico	20
2.2.6 Extração da bioacessibilidade	22
2.2.6.1 Oral	22
2.2.6.2 Pulmonar	22
2.2.7 Quantificação e análise estatística	22
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
2.3.1 Caracterização dos solos e resíduos de mineração	23
2.3.2 Concentrações pseudototais de EPTs	25
2.3.3 Índices de contaminação	26
2.3.4 Fracionamento químico	27
2.3.5 Bioacessibilidade oral	31
2.3.6 Bioacessibilidade pulmonar	33
2.4 CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS	35
ANEXOS	42

1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A mina artesanal de ouro de Serra Pelada foi descoberta na década de 80, atraindo milhares de trabalhadores de diferentes partes do mundo (Veiga e Hinton, 2002), contribuindo de maneira significativa com a produção nacional de ouro (Teixeira et al., 2019). As atividades foram encerradas pelo governo brasileiro em 1989 com a inundação da mina a céu aberto (Berni et al., 2014; Teixeira et al., 2019). No entorno da antiga mina, um povoado com cerca de 6000 pessoas foi formado, onde a mineração de ouro permanece com a escavação de novos pontos e reprocessamento dos rejeitos de mineração (Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019). As pilhas de rejeitos somam milhões de toneladas depositadas aleatoriamente e de forma desprotegida na superfície do solo (Teixeira et al., 2018).

Alguns estudos realizados na área de influência do garimpo de Serra Pelada revelaram a contaminação ambiental por uma série de EPTs. As avaliações de risco ambiental e à saúde da população, exposta aos contaminantes, indicaram alto risco potencial a diversos metais e metaloides, especialmente bário (Ba), arsênio (As), mercúrio (Hg), cobre (Cu), cromo (Cr), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019). Todavia, estes estudos levaram em consideração as concentrações pseudototais, que não informam sobre a mobilidade, biodisponibilidade e bioacessibilidade destes elementos, tornando imprescindível a realização destas pesquisas para definição do risco iminente.

O fracionamento químico foi utilizado para identificar o particionamento de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas frações químicas de solos e resíduos de mineração da zona de influência da mina de Serra Pelada e revelar a força de ligação destes metais às partículas de solo. Testes de bioacessibilidade oral e pulmonar *in vitro* foram realizados para estimar a fração destes elementos que é disponível para absorção nas fases gástrica e intestinal da digestão humana, bem como o conteúdo que pode ser absorvido no organismo via inalação.

Este estudo parte das seguintes hipóteses: I - as atividades antropogênicas alteraram as formas químicas de elementos potencialmente tóxicos nos solos de Serra Pelada; e II - existe alta bioacessibilidade oral de elementos potencialmente tóxicos nos solos de áreas antropizadas de Serra Pelada.

Dada a exposição das pilhas de rejeito a céu aberto, os EPTs estão susceptíveis a erosão e lixiviação (Fernandes et al., 2018; Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019). Além disso, a ocupação antropogênica nas áreas contaminadas, com o reaproveitamento de rejeitos, construção de moradias e estabelecimento de cultivos agrícolas aumentam os riscos de contato da população com os metais tóxicos. Nesse contexto, os objetivos foram realizar o fracionamento químico de bário (Ba), cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni), chumbo (Pb) e zinco

(Zn) e determinar a bioacessibilidade destes elementos em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.

1.1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1.1 Elementos potencialmente tóxicos em áreas de mineração de ouro

Os elementos potencialmente tóxicos (EPTs) ocorrem naturalmente nos solos como resultado do intemperismo. No entanto, as atividades antropogênicas, como industrialização e mineração, têm aumentado de maneira significativa o conteúdo destes elementos no solo (Souza et al., 2015). A mineração é uma das principais fontes de EPTs e pode levar a uma série de impactos ambientais negativos (Hernández-Mendiola et al., 2016; Moore et al., 2016), como a geração de grandes quantidades de rejeitos, contaminação do solo e da água, desmatamento e redução da biodiversidade (Farjana et al., 2019). Os resíduos gerados pela mineração podem ser transportados para áreas naturais, agrícolas e urbanas próximas aos locais de exploração (Abraham et al., 2018; Doronila et al., 2014), contribuindo com o aumento dos níveis de elementos tóxicos e podendo colocar a saúde humana em risco (Martin et al., 2016).

Considerando a mineração artesanal de ouro (Au), o problema é ainda mais grave, pois a extração é feita de maneira rudimentar, ou seja, sem adoção de técnicas para mitigar o impacto ambiental e a saúde humana (Gutiérrez et al., 2016; Nyanza et al., 2019). Uma prática comumente adotada na extração do ouro é a amalgamação de mercúrio, a qual contribui diretamente com o aumento das concentrações de metais como níquel (Ni), chumbo (Pb), cromo (Cr), zinco (Zn) e cobre (Cu) no ambiente (Odumo et al., 2018), pois envolve a trituração das rochas e associação do material triturado ao mercúrio (Hg) metálico para reter o ouro, seguido da queima do amálgama sob temperaturas acima de 300 °C (Sysalová et al., 2019). Esta forma de exploração é praticada na região amazônica desde a década de 50 (Balzino et al., 2015; Lobo et al., 2016), onde estudos sobre a dinâmica dos EPTs eram restritos ao Hg até recentemente, quando outros metais passaram a ser estudados (Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019).

Assim como na Amazônia, diversas partes do mundo apresentaram contaminação ambiental por EPTs em áreas de exploração de Au. No Irã, em área de mineração de Au em Dashkasan, a exploração acelerou o intemperismo dos minerais nas pilhas de rejeito a partir da exposição do material de diferentes camadas do solo e rochas subterrâneas na atmosfera, resultando em alta contaminação, enriquecimento e dispersão de prata (Ag), Au, arsênio (As), mercúrio (Hg), antimônio (Sb), Pb, enxofre (S) e bismuto (Bi), além de alta absorção de alumínio (Al), As, Au, ferro (Fe), Hg, Pb, urânio (U), Sb e Zn por duas espécies de plantas

medicinais amplamente consumidas na região, colocando a saúde da população em risco (Moore et al., 2016).

Na África do Sul, em área de mineração de ouro na cidade de Krugersdorp, o acúmulo de rejeitos nos solos causou alta contaminação por As, cobalto (Co) e Ni. A avaliação de risco a saúde humana indicou que as crianças estão submetidas a maior risco carcinogênico pela exposição a As e Ni quando comparadas aos adultos. Estes resultados se tornam ainda mais preocupantes pela baixa imunidade da população local, ocasionada pela alta incidência do vírus HIV (Ngole-Jeme e Fantke, 2017).

Na Austrália, em área de mineração de ouro em Victoria Central, a avaliação de risco a saúde humana revelou que os níveis de As, Hg, Pb, Cu e Zn excederam as concentrações médias para solos da Austrália, mas somente As e Hg foram superiores aos níveis de investigação ecológica estabelecidos pelo Departamento de Conservação e Ambiente do país, indicando maior risco por estes elementos quando comparados aos demais (Abraham et al., 2018).

No Equador, em sedimentos da área de mineração artesanal de ouro de Ponce Enríquez, foram encontradas concentrações de Hg que excederam em até 50 vezes o nível de efeito provável, bem como concentração de As cerca de 80 vezes maior que o estabelecido nas diretrizes de qualidade de sedimentos (Buchman, 2008). Além disso, tanto Cr quanto Cu também estão contribuindo significativamente com a contaminação local (Sierra et al., 2017).

Na China, em área de mineração artesanal de ouro de Tongguan, leste da província de Shaanxi, foi constatada contaminação dos solos pela liberação de metais pesados dos rejeitos da exploração, principalmente Hg e cádmio (Cd) na camada superficial. Além disso, foram encontradas altas concentrações de Hg, Cd e Pb em vegetais consumidos pela população local, colaborando com um alto risco à saúde humana (Xiao et al., 2017).

Na mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Amazônia oriental, o acúmulo de rejeitos (expostos a céu aberto e submetidos a ação do forte intemperismo da região) ocasionou a contaminação difusa por uma série de EPTs e criou um cenário de alto risco à saúde humana. As concentrações encontradas nos solos e água foram acima dos valores de referência de qualidade estabelecido para solos da região, resultados preocupantes considerando o contato destes contaminantes com a população local (Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019).

1.1.2 Avaliação de risco à saúde humana

Os EPTs podem causar efeitos negativos as plantas e seres humanos quando encontrados em altas concentrações no ambiente (Antoniadis et al., 2017; Cao et al., 2015), podendo apresentar origem natural e antropogênica (Galán et al., 2019). Os níveis naturais de EPTs no

solo são atribuídos à riqueza no material de origem (Zhong et al., 2014), quando geralmente estão em formas de baixa mobilidade e risco, enquanto os induzidos pelo homem, através da mineração, agricultura, industrialização e urbanização, comumente causam problemas ambientais (Ngole-Jeme e Fantke, 2017). Os EPTs podem entrar no corpo humano por três principais vias: digestão, inalação e contato direto com a pele (Mendoza et al., 2017).

A concentração total de EPTs não informa sobre a mobilidade e a biodisponibilidade destes contaminantes (Adamo et al., 2017; Alan e Kara, 2019; Rivera et al., 2016; Shaheen et al., 2017). Em contrapartida, os estudos sobre fracionamento químico de EPTs possibilitam identificar as principais frações em que os EPTs estão ligados e a força de ligação destes metais às partículas de solo (Gabarrón et al., 2019), permitindo determinar o risco atual e potencial (Matong et al., 2016; Shaheen et al., 2017; Shaheen e Rinklebe, 2014).

As concentrações bioacessíveis de EPTs representam a fração dissolvida no corpo humano quando estes elementos são dissolvidos em fluidos gastrointestinais (Ettler et al., 2012; Hu et al., 2013; Liu et al., 2017; Zhu et al., 2016) e pulmonares (Guney et al., 2017, 2016; Zádrapová et al., 2019). Nos últimos anos, para aprimorar as avaliações de risco à saúde humana, maior ênfase tem sido direcionada aos estudos sobre bioacessibilidade de EPTs em áreas de mineração (Drahota et al., 2018; Ettler et al., 2019; Meunier et al., 2010; Thomas et al., 2018), considerando que somente uma fração da concentração total é metabolizada (Palmer et al., 2015) e as concentrações totais ou pseudototais podem superestimar o risco à saúde humana (Luo et al., 2012).

1.1.3 Fracionamento químico de elementos potencialmente tóxicos

A comunidade científica concluiu que a toxicidade e a biodisponibilidade de EPTs não depende somente das concentrações totais, mas também das suas formas químicas (Gope et al., 2017; Yıldırım e Tokalıoğlu, 2016). Os métodos de extração sequencial foram criados para caracterizar a partição dos elementos nas frações químicas de solos, sedimentos e materiais residuais contaminados (Milačič et al., 2012; Rauret et al., 1999; Tessier et al., 1979), fornecendo informações quantitativas sobre a força de ligação dos metais nas fases sólidas e a potencial reatividade em diferentes condições ambientais (Li et al., 2013; Yuan et al., 2011).

Existem vários métodos de extração sequencial, que variam principalmente quanto a duração do processo e reagentes e suas proporções (Gabarrón et al., 2019). Dois dos procedimentos mais utilizados são os desenvolvidos por Tessier et al. (1979) e o método BCR, criado pela Comunidade de Referência de Bureau (*Bureau Community of Reference* - BCR) (Ure et al., 1993). O método BCR foi criado por conta da necessidade de esquemas de extração

sequencial para análise de sedimentos (Schintu et al., 2016), tendo em vista que o método de Tessier havia sido desenvolvido para solos. O método BCR ainda foi modificado alguns anos depois (Rauret et al., 1999).

Os métodos de Tessier e BCR diferem principalmente na primeira fase. No de Tessier, a extração dos metais ligados a fração trocável é independente da extração dos metais associados aos carbonatos (que constitui outra fração), enquanto no BCR a extração da fração trocável também extrai os metais ligados a carbonatos. Além disso, a quantidade e a molaridade dos reagentes também variam entre estes métodos (Gabarrón et al., 2019; Huang e Yuan, 2016).

O protocolo BCR possibilita o fracionamento de metais em quatro principais formas: extraíveis com ácido (solúveis em água, trocáveis e ligados a carbonatos), redutíveis (ligados a óxidos de Fe e Mn), oxidáveis (associados a sulfetos e matéria orgânica) e residuais. As formas solúveis em água e trocáveis são consideradas prontamente disponíveis para a biota. As formas associadas a carbonatos, óxidos de Fe, Mn e Al e matéria orgânica podem ser consideradas relativamente ativas ou fortemente ligadas, o que varia em função dos atributos físicos e químicos dos solos e sedimentos, já os metais incorporados nas estruturas cristalinas das argilas são relativamente inativos (Schintu et al., 2016).

A nível mundial, o fracionamento químico tem sido amplamente utilizado em avaliações de risco em áreas contaminadas, pois informa o risco atual e potencial de EPTs em solos e sedimentos. Em solos contaminados de área de exploração de Pb e Zn em Zawar, na Índia, foi encontrado alto percentual de Cd na fração solúvel (32,42%), Zn na forma residual (30,44%) e Pb com a fração redutível do solo (66,86%). Os resultados encontrados neste estudo indicaram que a mobilidade e a biodisponibilidade dos elementos estavam associadas a solubilidade das formas geoquímicas dos metais, apontando para uma ordem de biodisponibilidade potencial na sequência $Cd > Zn > Pb$ (Anju e Banerjee, 2011).

No Irã, foram coletadas amostras em solos de áreas de cultivo de arroz irrigado com água contaminada por atividades industriais. O fracionamento químico dos solos apontou para forte associação do Cd com as frações trocável, redutível e oxidável, bem como do Pb com as frações residual, redutível e oxidável, apontando maior mobilidade potencial e, conseqüentemente, maior risco ambiental por Cd. Estes resultados são preocupantes tendo em vista que a agricultura é uma das atividades principais na região (Ahmadipour et al., 2014).

Em solos e rejeitos de mineração de Pb e Zn no distrito de Moulouya Superior, Marrocos, a extração sequencial revelou que as amostras mais contaminadas apresentaram alta ligação de Pb (até 80%) e Zn (até 52%) com a fração trocável, enquanto nas amostras não contaminadas estes elementos foram mais associados a fração redutível (Pb até 68% e Zn até

80%), provavelmente em óxidos de Fe, resultados que indicam que a mineração mobilizou Pb e Zn para a forma mais móvel (Iavazzo et al., 2012).

Na região amazônica, não existem estudos sobre fracionamento químico de EPTs, seja em áreas naturais ou impactadas por atividades antropogênicas. Tendo em vista o potencial mineral da região (Souza et al., 2017), é determinante compreender como a exploração mineral pode alterar as formas químicas dos EPTs nos solos da região.

1.1.4 Bioacessibilidade de elementos potencialmente tóxicos

A bioacessibilidade de um elemento é definida como a fração do conteúdo total que é solúvel no meio gastrointestinal ou pulmonar e está disponível para absorção (Li et al., 2020a), podendo ser estimada por métodos *in vitro* ou *in vivo* (Moreda-Piñeiro et al., 2011). Os métodos *in vitro* fornecem resultados similares aos *in vivo* e têm diversas vantagens, como baixo custo, alta precisão e boa reprodutibilidade (Li et al., 2014). A simulação *in vitro* da dissolução de EPTs do solo no meio gastrointestinal e pulmonar humano tem recebido ampla atenção em avaliações de risco à saúde humana por ingestão (Li et al., 2015) e inalação (Li et al., 2020b), pois reduz a dependência das concentrações totais de EPTs no solo e melhora a precisão dos estudos (Palmer et al., 2015).

Diversos métodos *in vitro* foram desenvolvidos para determinação da bioacessibilidade de EPTs no trato gastrointestinal humano, como o teste de extração fisiologicamente baseado (PBET) (Ruby et al., 1996), teste de extração simples da bioacessibilidade (SBET) (Wragg e Cave, 2003), método gastrointestinal *in vitro* (IVG) (Rodriguez et al., 1999), método do consórcio de pesquisa em biodisponibilidade em solubilidade (SBRC) (Julien et al., 2011) e método BARGE (grupo de pesquisa em bioacessibilidade da Europa) unificado (Wragg et al., 2011), enquanto para a bioacessibilidade pulmonar merecem destaque o método do fluido lisossômico artificial (ALF) (Twining et al., 2005) e a solução de Gamble (Colombo et al., 2008).

Em área de exploração de Zn na cidade de Três Marias, Minas Gerais – Brasil, o Cd e o Pb apresentaram bioacessibilidade orais na fase intestinal inferiores a 47 e 4%, respectivamente, indicando baixo risco a saúde humana (Ono et al., 2016). No entanto, a riqueza em Pb e Zn nas áreas contaminadas aponta para a necessidade de um acompanhamento dos solos, segundo os mesmos autores, tendo em vista que estes elementos podem se tornar mais bioacessíveis em função de alterações nos atributos do solo, em especial o pH.

Em Cuba, a bioacessibilidade oral gástrica e intestinal do As foi estudada em rejeitos de mineração de ouro. Foram encontradas concentrações bioacessíveis de As de até 4184 mg kg⁻¹

na fase gástrica e 1750 mg kg^{-1} na fase intestinal, sugerindo alto risco à saúde humana. Neste estudo, quanto maior o grau de cristalinidade dos minerais de As, mais limitada foi a bioacessibilidade oral, indicando que a mineralogia é um dos principais fatores que controla as concentrações bioacessíveis do metaloide (Toujaguez et al., 2013).

Em solos contaminados pela mineração de Pb na região sudeste do Brasil, entre os estados de São Paulo e Paraná, cerca de 70% do Pb total foi bioacessível quando as amostras foram dissolvidas em três soluções gástricas (pH entre 1,5-1,7) (Bosso e Enzweiler, 2008). Neste mesmo estudo, a bioacessibilidade do Pb diminuiu consideravelmente na fase intestinal (pH 7,0), indicando que boa parte do Pb é dissolvida no estômago e altas concentrações no intestino não são dissolvidas, se tornando potencialmente disponíveis para absorção.

No sudoeste da China, em solos contaminados pela mineração de Pb e Zn, os testes de bioacessibilidade oral revelaram maior concentração de Cd bioacessível, tanto na fase gástrica (78%) quanto na fase intestinal (40%). Nas mesmas áreas, o Pb apresentou bioacessibilidade de 27 e 10% do total nas fases gástrica e intestinal, respectivamente. O Zn foi 38 e 19% bioacessível nas fases (gástrica e intestinal) extraídas em pH 1,5 e 7,0, respectivamente. Os resultados apontaram que o pH é um dos principais atributos que controla a bioacessibilidade oral (Liu et al., 2018).

Em Portugal, foram coletadas amostras de solos em zonas urbanas, industriais e de mineração para caracterizar a bioacessibilidade oral de Hg. Os resultados indicaram baixa bioacessibilidade oral de Hg (<1%) na fase gástrica, e que maior parte do Hg no estômago se torna potencialmente disponível (Rodrigues et al., 2014).

O entendimento das respostas simultâneas dos EPTs ao ataque químico de fluidos gastrointestinais é ainda mais importante em solos multicontaminados, pois os efeitos prejudiciais à saúde humana podem ser muito mais graves com a toxicidade combinada (Qin et al., 2016). No garimpo de ouro de Serra Pelada, não existem estudos sobre as concentrações bioacessíveis de EPTs. Considerando a Amazônia de maneira geral, um único estudo sobre bioacessibilidade oral foi conduzido em áreas de florestas naturais, ou seja, com baixo grau de influência antropogênica (Moreira et al., 2018), o que ressalta a importância da condução destas abordagens em áreas com elevada influência antrópica, como as de exploração mineral.

REFERÊNCIAS

- Abraham, J., Dowling, K., Florentine, S., 2018. Assessment of potentially toxic metal contamination in the soils of a legacy mine site in Central Victoria, Australia. *Chemosphere* 192, 122–132. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.150>
- Adamo, P., Agrelli, D., Zampella, M., 2018. Chemical speciation to assess bioavailability, bioaccessibility and geochemical forms of potentially toxic metals (PTMs) in polluted soils, in: *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*. Elsevier, pp. 153–194. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63763-5.00010-0>
- Ahmadipour, F., Bahramifar, N., Ghasempouri, S.M., 2014. Fractionation and mobility of cadmium and lead in soils of Amol area in Iran, using the modified BCR sequential extraction method. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 26, 31–36. <https://doi.org/10.3184/095422914X13884321932037>
- Alan, M., Kara, D., 2019. Assessment of sequential extraction methods for the prediction of bioavailability of elements in plants grown on agricultural soils near to boron mines in Turkey. *Talanta* 200, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.031>
- Anju, M., Banerjee, D.K., 2011. Associations of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential extractions. *Environ. Monit. Assess.* 176, 67–85. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1567-4>
- Antoniadis, V., Shaheen, S.M., Boersch, J., Frohne, T., Du Laing, G., Rinklebe, J., 2017. Bioavailability and risk assessment of potentially toxic elements in garden edible vegetables and soils around a highly contaminated former mining area in Germany. *J. Environ. Manage.* 186, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.036>
- Balzino, M., Seccatore, J., Marin, T., De Tomi, G., Veiga, M.M., 2015. Gold losses and mercury recovery in artisanal gold mining on the Madeira River, Brazil. *J. Clean. Prod.* 102, 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.012>
- Berni, G. V., Heinrich, C.A., Lobato, L.M., Wall, V.J., Rosiere, C.A., Freitas, M.A., 2014. The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajás, Brazil: geochemistry, mineralogy, and zoning of hydrothermal alteration. *Econ. Geol.* 109, 1883–1899. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.7.1883>
- Bosso, S.T., Enzweiler, J., 2008. Bioaccessible lead in soils, slag, and mine wastes from an abandoned mining district in Brazil. *Environ. Geochem. Health* 30, 219–229. <https://doi.org/10.1007/s10653-007-9110-4>
- Buchman, M.F., 2008. *Screening Quick Reference Tables*.
- Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Wang, B., Ma, J., Fan, D., Sun, C., He, B., Wei, F., Jiang, G., 2015. Health risk assessment of various metal(loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China. *Environ. Pollut.* 200, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.010>
- Colombo, C., Monhemius, A.J., Plant, J.A., 2008. Platinum, palladium and rhodium release from vehicle exhaust catalysts and road dust exposed to simulated lung fluids. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 71, 722–730. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2007.11.011>
- Cui, Y., Du, X., 2011. Soil heavy-metal speciation and wheat phytotoxicity in the vicinity of an abandoned lead-zinc mine in Shangyu City, eastern China. *Environ. Earth Sci.* 62, 257–264. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0519-1>
- Doronila, A.I., Maddox, L.E., Reichman, S.M., King, D.J., Kolev, S.D., Woodrow, I.E., 2014. Vegetation response of Australian native grass species redgrass (*Bothriochloa macra* (Steudel) S.T. Blake) and spider grass (*Enteropogon acicularis* (Lindl.) Lazarides) in saline and arsenic contaminated gold mine tailings: A glasshouse study. *Miner. Eng.* 56, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.025>
- Drahota, P., Raus, K., Rychlíková, E., Rohovec, J., 2018. Bioaccessibility of As, Cu, Pb, and Zn in mine waste, urban soil, and road dust in the historical mining village of Kaňk, Czech

- Republic. *Environ. Geochem. Health* 40, 1495–1512. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9999-1>
- Ettler, V., Cihlová, M., Jarošíková, A., Mihaljevič, M., Drahot, P., Kříbek, B., Vaněk, A., Penížek, V., Sracek, O., Klementová, M., Engel, Z., Kamona, F., Mapani, B., 2019. Oral bioaccessibility of metal(loid)s in dust materials from mining areas of northern Namibia. *Environ. Int.* 124, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.027>
- Ettler, V., Kříbek, B., Majer, V., Knésl, I., Mihaljevič, M., 2012. Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia). *J. Geochemical Explor.* 113, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.08.001>
- Farjana, S.H., Huda, N., Parvez Mahmud, M.A., Saidur, R., 2019. A review on the impact of mining and mineral processing industries through life cycle assessment. *J. Clean. Prod.* 231, 1200–1217. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.264>
- Fernandes, A.R., Souza, E.S. de, de Souza Braz, A.M., Birani, S.M., Alleoni, L.R.F., 2018. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. *J. Geochemical Explor.* 190, 453–463. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>
- Gabarrón, M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Muñoz, V.A., Faz, Á., Acosta, J.A., 2019. Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation. *Chemosphere* 218, 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.114>
- Galán, E., Romero-Baena, A.J., Aparicio, P., González, I., 2019. A methodological approach for the evaluation of soil pollution by potentially toxic trace elements. *J. Geochemical Explor.* 203, 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.04.005>
- Gope, M., Mastro, R.E., George, J., Hoque, R.R., Balachandran, S., 2017. Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 138, 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.008>
- Guney, M., Bourges, C.M.J., Chapuis, R.P., Zagury, G.J., 2017. Lung bioaccessibility of As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in fine fraction (< 20 µm) from contaminated soils and mine tailings. *Sci. Total Environ.* 579, 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.086>
- Guney, M., Chapuis, R.P., Zagury, G.J., 2016. Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 24422–24434. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6623-3>
- Gutiérrez, C., Fernández, C., Escuer, M., Campos-Herrera, R., Beltrán Rodríguez, M.E., Carbonell, G., Rodríguez Martín, J.A., 2016. Effect of soil properties, heavy metals and emerging contaminants in the soil nematodes diversity. *Environ. Pollut.* 213, 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.02.012>
- Hernández-Mendiola, E., Martín Romero, F., Gutiérrez-Ruiz, M., Magdaleno Rico, C.A., 2016. Solid phases controlling the mobility of potentially toxic elements and the generation of acid drainage in abandoned mine gold wastes from San Antonio–El Triunfo mining district, Baja California Sur, México. *Environ. Earth Sci.* 75, 969. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5755-6>
- Hu, J., Wu, F., Wu, S., Cao, Z., Lin, X., Wong, M.H., 2013. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong revealed with an in vitro gastrointestinal model. *Chemosphere* 91, 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.066>
- Huang, H., Yuan, X., 2016. The migration and transformation behaviors of heavy metals during the hydrothermal treatment of sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 200, 991–998. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.10.099>

- Iavazzo, P., Adamo, P., Boni, M., Hillier, S., Zampella, M., 2012. Mineralogy and chemical forms of lead and zinc in abandoned mine wastes and soils: An example from Morocco. *J. Geochemical Explor.* 113, 56–67. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.06.001>
- Julien, C., Esperanza, P., Bruno, M., Alleman, L.Y., 2011. Development of an in vitro method to estimate lung bioaccessibility of metals from atmospheric particles. *J. Environ. Monit.* 13, 621. <https://doi.org/10.1039/c0em00439a>
- Li, H., Qian, X., Hu, W., Wang, Y., Gao, H., 2013. Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. *Sci. Total Environ.* 456–457, 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.094>
- Li, H.B., Cui, X.Y., Li, K., Li, J., Juhasz, A.L., Ma, L.Q., 2014. Assessment of in vitro lead bioaccessibility in house dust and its relationship to in vivo lead relative bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 48, 8548–8555. <https://doi.org/10.1021/es501899j>
- Li, H.B., Li, J., Zhu, Y.G., Juhasz, A.L., Ma, L.Q., 2015. Comparison of arsenic bioaccessibility in housedust and contaminated soils based on four in vitro assays. *Sci. Total Environ.* 532, 803–811. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.060>
- Li, X., Gao, Y., Zhang, M., Zhang, Y., Zhou, M., Peng, L., He, A., Zhang, X., Yan, X., Wang, Y., Yu, H., 2020a. In vitro lung and gastrointestinal bioaccessibility of potentially toxic metals in Pb-contaminated alkaline urban soil: The role of particle size fractions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 190, 110151. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110151>
- Li, X., Gao, Y., Zhang, M., Zhang, Y., Zhou, M., Peng, L., He, A., Zhang, X., Yan, X., Wang, Y., Yu, H., 2020b. In vitro lung and gastrointestinal bioaccessibility of potentially toxic metals in Pb-contaminated alkaline urban soil: The role of particle size fractions. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 190, 110151. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110151>
- Liu, B., Ai, S., Zhang, W., Huang, D., Zhang, Y., 2017. Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China. *Sci. Total Environ.* 609, 822–829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.215>
- Liu, S., Tian, S., Li, K., Wang, L., Liang, T., 2018. Heavy metal bioaccessibility and health risks in the contaminated soil of an abandoned, small-scale lead and zinc mine. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 15044–15056. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1660-8>
- Lobo, F., Costa, M., Novo, E., Telmer, K., 2016. Distribution of artisanal and small-scale gold mining in the Tapajós River Basin (Brazilian Amazon) over the past 40 years and relationship with water siltation. *Remote Sens.* 8, 579. <https://doi.org/10.3390/rs8070579>
- Luo, X.S., Ding, J., Xu, B., Wang, Y.J., Li, H.B., Yu, S., 2012. Incorporating bioaccessibility into human health risk assessments of heavy metals in urban park soils. *Sci. Total Environ.* 424, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.053>
- Martin, R., Dowling, K., Pearce, D.C., Florentine, S., Bennett, J.W., Stopic, A., 2016. Size-dependent characterisation of historical gold mine wastes to examine human pathways of exposure to arsenic and other potentially toxic elements. *Environ. Geochem. Health* 38, 1097–1114. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9775-z>
- Matong, J.M., Nyaba, L., Nomngongo, P.N., 2016. Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Chemosphere* 154, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.123>
- Mendoza, C.J., Garrido, R.T., Quilodrán, R.C., Segovia, C.M., Parada, A.J., 2017. Evaluation of the bioaccessible gastric and intestinal fractions of heavy metals in contaminated soils by means of a simple bioaccessibility extraction test. *Chemosphere* 176, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.066>
- Meunier, L., Walker, S.R., Wragg, J., Parsons, M.B., Koch, I., Jamieson, H.E., Reimer, K.J., 2010. Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from

- tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2667–2674. <https://doi.org/10.1021/es9035682>
- Milačič, R., Zuliani, T., Ščančar, J., 2012. Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures. *Sci. Total Environ.* 426, 359–365. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.080>
- Moore, F., Dehbandi, R., Keshavarzi, B., Amjadian, K., 2016. Potentially toxic elements in the soil and two indigenous plant species in Dashkasan epithermal gold mining area, West Iran. *Environ. Earth Sci.* 75, 268. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-5026-y>
- Moreda-Piñeiro, J., Moreda-Piñeiro, A., Romarís-Hortas, V., Moscoso-Pérez, C., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Bermejo-Barrera, P., Prada-Rodríguez, D., 2011. In-vivo and in-vitro testing to assess the bioaccessibility and the bioavailability of arsenic, selenium and mercury species in food samples. *TrAC Trends Anal. Chem.* 30, 324–345. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.09.008>
- Moreira, L.J.D., Silva, E.B., Fontes, M.P.F., Liu, X., Ma, L.Q., 2018. Speciation, bioaccessibility and potential risk of chromium in Amazon forest soils. *Environ. Pollut.* 239, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.025>
- Ngole-Jeme, V.M., Fantke, P., 2017. Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil. *PLoS One* 12, e0172517. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172517>
- Nyanza, E.C., Bernier, F.P., Manyama, M., Hatfield, J., Martin, J.W., Dewey, D., 2019. Maternal exposure to arsenic and mercury in small-scale gold mining areas of Northern Tanzania. *Environ. Res.* 173, 432–442. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.03.031>
- Odumo, B.O., Nanos, N., Carbonell, G., Torrijos, M., Patel, J.P., Rodríguez Martín, J.A., 2018. Artisanal gold-mining in a rural environment: Land degradation in Kenya. *L. Degrad. Dev.* 29, 3285–3293. <https://doi.org/10.1002/ldr.3078>
- Ono, F.B., Penido, E.S., Tappero, R., Sparks, D., Guilherme, L.R.G., 2016. Bioaccessibility of Cd and Pb in tailings from a zinc smelting in Brazil: implications for human health. *Environ. Geochem. Health* 38, 1083–1096. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9774-0>
- Palmer, S., McIlwaine, R., Ofterdinger, U., Cox, S.F., McKinley, J.M., Doherty, R., Wragg, J., Cave, M., 2015. The effects of lead sources on oral bioaccessibility in soil and implications for contaminated land risk management. *Environ. Pollut.* 198, 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.004>
- Qin, J., Nworie, O.E., Lin, C., 2016. Particle size effects on bioaccessible amounts of ingestible soil-borne toxic elements. *Chemosphere* 159, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.034>
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/a807854h>
- Rivera, M.B., Giráldez, M.I., Fernández-Caliani, J.C., 2016. Assessing the environmental availability of heavy metals in geogenically contaminated soils of the Sierra de Aracena Natural Park (SW Spain). Is there a health risk? *Sci. Total Environ.* 560–561, 254–265. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.04.029>
- Rodrigues, S.M., Coelho, C., Cruz, N., Monteiro, R.J.R., Henriques, B., Duarte, A.C., Römken, P.F.A.M., Pereira, E., 2014. Oral bioaccessibility and human exposure to anthropogenic and geogenic mercury in urban, industrial and mining areas. *Sci. Total Environ.* 496, 649–661. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.115>
- Rodríguez, R.R., Basta, N.T., Casteel, S.W., Pace, L.W., 1999. An In Vitro Gastrointestinal Method To Estimate Bioavailable Arsenic in Contaminated Soils and Solid Media. *Environ. Sci. Technol.* 33, 642–649. <https://doi.org/10.1021/es980631h>

- Ruby, M. V., Davis, A., Schoof, R., Eberle, S., Sellstone, C.M., 1996. Estimation of Lead and Arsenic Bioavailability Using a Physiologically Based Extraction Test. *Environ. Sci. Technol.* 30, 422–430. <https://doi.org/10.1021/es950057z>
- Schintu, M., Marrucci, A., Marras, B., Galgani, F., Buosi, C., Ibba, A., Cherchi, A., 2016. Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera. *Mar. Pollut. Bull.* 111, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.029>
- Shaheen, S.M., Kwon, E.E., Biswas, J.K., Tack, F.M.G., Ok, Y.S., Rinklebe, J., 2017. Arsenic, chromium, molybdenum, and selenium: Geochemical fractions and potential mobilization in riverine soil profiles originating from Germany and Egypt. *Chemosphere* 180, 553–563. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.054>
- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2014. Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany. *Geoderma* 228–229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.012>
- Sierra, C., Ruíz-Barzola, O., Menéndez, M., Demey, J.R., Vicente-Villardón, J.L., 2017. Geochemical interactions study in surface river sediments at an artisanal mining area by means of Canonical (MANOVA)-Biplot. *J. Geochemical Explor.* 175, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.01.002>
- Souza, E.S., Fernandes, A.R., Braz, A.M. de S., Sabino, L.L.L., Alleoni, L.R.F., 2015. Potentially toxic elements (PTEs) in soils from the surroundings of the Trans-Amazonian Highway, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 187, 4074. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-4074-1>
- Souza, E.S., Texeira, R.A., Costa, H.S.C., Oliveira, F.J., Melo, L.C.A., Faial, K.C.F., Fernandes, A.R., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. *Sci. Total Environ.* 576, 683–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.133>
- Sysalová, J., Zvěřina, O., Červenka, R., Komárek, J., 2019. Occurrence and transformation of mercury in formerly contaminated soils due to operation of amalgamation techniques and assessment of consequences. *Hum. Ecol. Risk Assess. An Int. J.* 1–14. <https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1660848>
- Teixeira, R.A., Fernandes, A.R., Ferreira, J.R., Vasconcelos, S.S., Braz, A.M. de S., 2018. Contamination and soil biological properties in the Serra Pelada mine - Amazônia, Brazil. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 42, 1–15. <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20160354>
- Teixeira, R.A., Souza, E.S., Lima, M.W., Dias, Y.N., Pereira, W.V. da S., Fernandes, A.R., 2019. Index of geoaccumulation and spatial distribution of potentially toxic elements in the Serra Pelada gold mine. *J. Soils Sediments* 19, 2934–2945. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02257-y>
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844–851. <https://doi.org/10.1021/ac50043a017>
- Thomas, A.N., Root, R.A., Lantz, R.C., Sáez, A.E., Chorover, J., 2018. Oxidative weathering decreases bioaccessibility of toxic metal(loid)s in PM10 emissions from sulfide mine tailings. *GeoHealth* 2, 118–138. <https://doi.org/10.1002/2017GH000118>
- Toujaguez, R., Ono, F.B., Martins, V., Cabrera, P.P., Blanco, A.V., Bundschuh, J., Guilherme, L.R.G., 2013. Arsenic bioaccessibility in gold mine tailings of Delita, Cuba. *J. Hazard. Mater.* 262, 1004–1013. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.01.045>
- Twining, J., McGlenn, P., Loi, E., Smith, K., Gieré, R., 2005. Risk Ranking of Bioaccessible Metals from Fly Ash Dissolved in Simulated Lung and Gut Fluids. *Environ. Sci. Technol.* 39, 7749–7756. <https://doi.org/10.1021/es0502369>

- Ure, A.M., Quevauviller, P., Muntau, H., Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in Soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135–151. <https://doi.org/10.1080/03067319308027619>
- Veiga, M.M., Hinton, J.J., 2002. Abandoned artisanal gold mines in the Brazilian Amazon: a legacy of mercury pollution. *Nat. Resour. Forum* 26, 15–26.
- Wragg, J., Cave, M., 2003. In-vitro Methods for the Measurement of the Oral Bioaccessibility of Selected Metals and Metalloids in Soils: A Critical Review. Environment Agency, Bristol.
- Wragg, J., Cave, M., Basta, N., Brandon, E., Casteel, S., Denys, S., Gron, C., Oomen, A., Reimer, K., Tack, K., Wiele, T. V., 2011. An inter-laboratory trial of the unified BARGE bioaccessibility method for arsenic, cadmium and lead in soil. *Sci. Total Environ.* 409, 4016–4030. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.05.019>
- Xiao, R., Wang, S., Li, R., Wang, J.J., Zhang, Z., 2017. Soil heavy metal contamination and health risks associated with artisanal gold mining in Tongguan, Shaanxi, China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 141, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.03.002>
- Yıldırım, G., Tokaloğlu, Ş., 2016. Heavy metal speciation in various grain sizes of industrially contaminated street dust using multivariate statistical analysis. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 124, 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.11.006>
- Yuan, X., Huang, H., Zeng, G., Li, H., Wang, J., Zhou, C., Zhu, H., Pei, X., Liu, Zhifeng, Liu, Zhantao, 2011. Total concentrations and chemical speciation of heavy metals in liquefaction residues of sewage sludge. *Bioresour. Technol.* 102, 4104–4110. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.12.055>
- Zádrapová, D., Titěra, A., Száková, J., Čadková, Z., Cudlín, O., Najmanová, J., Tlustoš, P., 2019. Mobility and bioaccessibility of risk elements in the area affected by the long-term opencast coal mining. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 54, 1159–1169. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1633854>
- Zhong, B., Liang, T., Wang, L., Li, K., 2014. Applications of stochastic models and geostatistical analyses to study sources and spatial patterns of soil heavy metals in a metalliferous industrial district of China. *Sci. Total Environ.* 490, 422–434. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.127>
- Zhu, X., Yang, F., Wei, C., Liang, T., 2016. Bioaccessibility of heavy metals in soils cannot be predicted by a single model in two adjacent areas. *Environ. Geochem. Health* 38, 233–241. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9711-2>

2 FRACIONAMENTO QUÍMICO E BIOACESSIBILIDADE DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM ÁREA DE MINERAÇÃO ARTESANAL DE OURO NA AMAZÔNIA

2.1 INTRODUÇÃO

A mineração artesanal de ouro é uma das maiores causas de aumento nas concentrações elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no ambiente (Ettler et al., 2019; Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019), sobretudo na Amazônia, onde é praticada desde a década de 50 (Balzino et al., 2015; Lobo et al., 2016). Apesar da contribuição com a economia local, esta atividade representa uma grave ameaça para a biodiversidade e qualidade ambiental da região (Sevilla-Perea et al., 2016; Souza et al., 2019; Teixeira et al., 2019), visto que é realizada de maneira rudimentar (Pavilonis et al., 2017) e produz resíduos ricos em EPTs, que são dispostos na superfície do solo, expostos aos intempéries e podem sofrer dispersão para pontos distantes (Puga et al., 2016; Quinton e Catt, 2007), ocasionando poluição mesmo muito tempo após a exploração (Liu et al., 2018; Yan et al., 2015).

Os EPTs podem causar alto risco ambiental e para a saúde humana (Antoniadis et al., 2017; Cao et al., 2015), o que está associado a persistência e capacidade de transferência na cadeia alimentar que estes elementos apresentam (Gall et al., 2015; Subida et al., 2013). Metais como cobre (Cu) e zinco (Zn) são essenciais aos seres humanos, mas se tornam tóxicos quando encontrados em altas concentrações. De outro modo, bário (Ba), cromo (Cr), chumbo (Pb) e níquel (Ni) não possuem função biológica no corpo humano e podem provocar graves problemas à saúde (Abbas et al., 2017; Abbasi et al., 2016). A ingestão destes elementos em altas concentrações pode causar danos como disfunção renal, problemas cardiovasculares, doenças respiratórias, erupções cutâneas, distúrbios ósseos e endócrinos e redução das defesas imunológicas (Järup, 2003), enquanto a inalação crônica pode levar a doenças respiratórias, neuropatias, aumento da pressão arterial, anemia e danos nos rins (Liu et al., 2019).

A concentração total de EPTs não é um bom indicativo do risco ambiental, pois não informa sobre a mobilidade e a biodisponibilidade destes contaminantes (Adamo et al., 2018; Alan e Kara, 2019; Gope et al., 2017; Nkinahamira et al., 2019). Por outro lado, as extrações sequenciais identificam as principais frações em que os EPTs estão associados (Gabarrón et al., 2019), possibilitando avaliar o risco atual e potencial associado as altas concentrações destes elementos (Matong et al., 2016; Shaheen et al., 2017; Shaheen e Rinklebe, 2014). O protocolo BCR é um dos principais métodos de extração sequencial, o qual permite o fracionamento de metais em quatro principais formas: trocáveis (solúveis em ácido e ligados a carbonatos),

redutíveis (ligados a óxidos de Fe e Mn), oxidáveis (associados a sulfetos e matéria orgânica) e residuais (Mendoza et al., 2017).

A determinação das concentrações bioacessíveis de EPTs, que constituem a fração disponível destes contaminantes para absorção pelo organismo quando dissolvidos em fluidos gastrointestinais e pulmonares (Ettler et al., 2012; Guney et al., 2016; Hu et al., 2013; Liu et al., 2017; Zádřapová et al., 2019; Zhu et al., 2016), também tem sido apontada como uma importante ferramenta em avaliações de risco, pois reduz a dependência das concentrações totais e melhora a precisão destes estudos (Palmer et al., 2015). Recentemente, maior atenção tem sido direcionada aos estudos sobre bioacessibilidade de EPTs em áreas de mineração, visando avaliar o risco da exposição humana aos contaminantes nas pilhas de rejeito (Drahota et al., 2018; Ettler et al., 2019; Meunier et al., 2010; Thomas et al., 2018), considerando que somente parte da concentração total é metabolizada no corpo humano, onde estes elementos podem entrar por ingestão, inalação e absorção pela pele (Guney et al., 2017; Li et al., 2013; Mendoza et al., 2017).

A mina artesanal de ouro de Serra Pelada, na Amazônia oriental, foi uma das primeiras áreas de mineração a céu aberto no mundo, localizada em região naturalmente rica em EPTs (Berni et al., 2014). A exploração mineral pode ter alterado a mobilidade, biodisponibilidade e bioacessibilidade destes elementos na área, o que ainda não foi estudado. Estas informações são essenciais para conhecer precisamente o risco ambiental e à saúde humana causado por EPTs na área de mineração e sua zona de influência. O objetivo foi realizar o fracionamento químico de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn e determinar as concentrações bioacessíveis destes elementos em áreas agrícolas, florestais, de mineração e urbanas na zona de influência da mina de Serra Pelada, Brasil.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Área de estudo

A cava da mina de ouro de Serra Pelada apresentava área de 300 m por 400 m, com profundidade de 130 m, localizada no município de Curionópolis (5° 56' 50,543" S e 49° 38' 44,795" W de *Greenwich*.), Amazônia oriental. O clima predominante é do tipo monção tropical de acordo a classificação de Köppen, com temperatura média anual de 26 °C e precipitação pluviométrica média de 2000 mm (Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019).

Serra Pelada está localizada na Província Mineral de Carajás, região sudeste do cráton amazônico. A área dispõe de grandes reservas de minerais (Souza et al., 2017; Torresi et al., 2012) e inclui formações de ferro e rochas félsicas clásticas sedimentares, piroclásticas,

vulcânicas básicas e metamórficas. Nesta região, há ocorrência de minerais como quartzo, hematita, caulinita, goethita, clorita, magnetita, pirita, calcopirita, arsenopirita, covelita e uma série de sulfetos (Cabral et al., 2002b, 2002a; Moroni et al., 2001; Souza et al., 2017; Tallarico et al., 2000) e o ouro ocorre associado ao paládio (Pd) e à platina (Pt) em superfície e ligado a enxofre (S), selênio (Se) e arsênio (As) em profundidade (Berni et al., 2014; Teixeira et al., 2019).

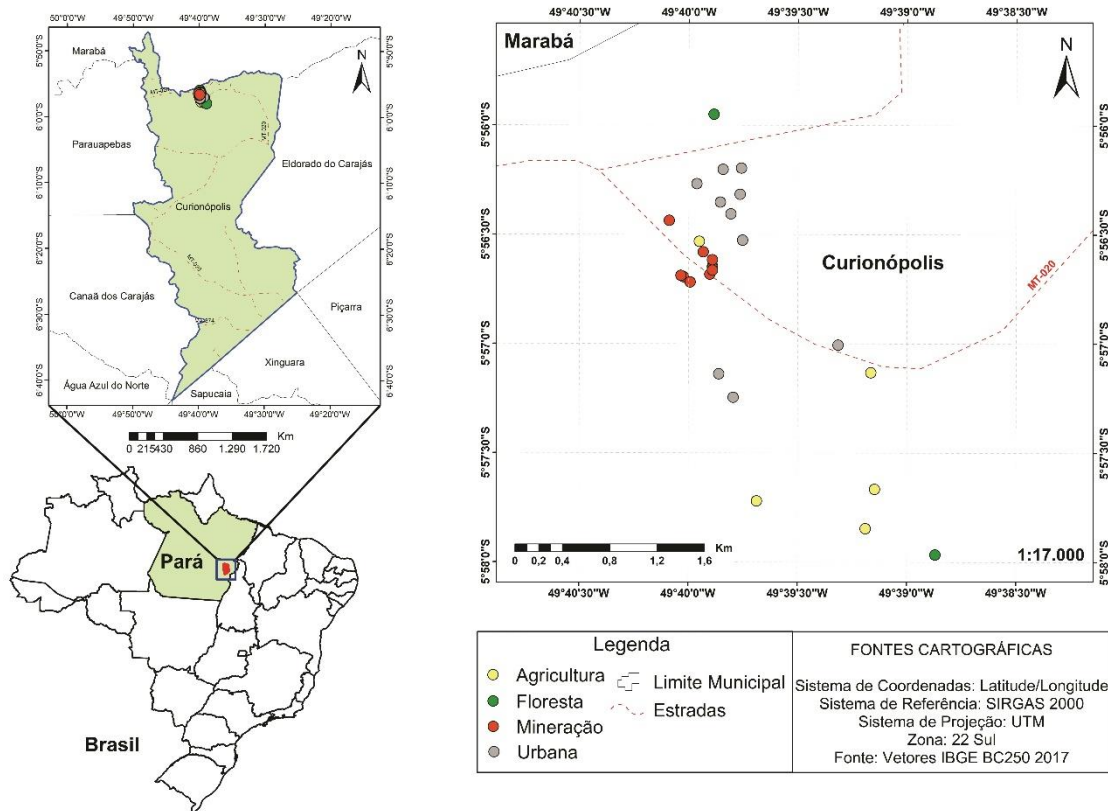
As atividades de mineração nesta área iniciaram na década de 80 e atraíram milhares de trabalhadores de diferentes partes do mundo (Veiga e Hinton, 2002), contribuindo significativamente com a produção nacional de ouro (Teixeira et al., 2019). Em 1989, o governo brasileiro fechou oficialmente as atividades com a inundação da mina a céu aberto (Berni et al., 2014).

Atualmente, cerca de 6000 pessoas vivem no entorno da antiga mina, em zona que compreende cerca de 21 ha, onde a exploração de ouro ainda ocorre com a escavação de novos pontos e reprocessamento dos rejeitos de mineração provenientes da mina (Souza et al., 2017; Teixeira et al., 2019). As pilhas de rejeitos somam milhões de toneladas com altas concentrações de EPTs, depositados de maneira desprotegida na superfície do solo próximo a cava (Teixeira et al., 2018), ocupando área com mais de 10 ha e alcançando mais de 10 m de altura (Souza et al., 2017).

2.2.2 Coleta e caracterização das amostras

Cada amostra foi composta por três subamostras, coletadas com trado holandês de aço inoxidável, na camada de 0,0-0,2 m, sendo dez amostras compostas em áreas de depósito de rejeito de mineração (margem da cava e pilhas de rejeito), dez em áreas urbanas, cinco em áreas agrícolas e duas em áreas de floresta, totalizando 27 amostras (Figura 1). Estas amostras foram secas ao ar, peneiradas ($\emptyset = 2,0$ mm), homogeneizadas e armazenadas em recipientes de polipropileno para caracterização química, física e mineralógica.

Figura 1 – Mapa de localização dos pontos de coleta.



A análise de fertilidade foi feita em triplicata e seguiu a metodologia descrita por Teixeira et al. (2017). O pH foi determinado em potenciômetro, na relação amostra-água de 1:2,5. O fósforo (P) e o potássio (K) foram extraídos com solução de Mehlich I (HCl 0,05 mol + H₂SO₄ 0,0125 mol), sendo o P determinado por espectrofotometria de ultravioleta visível e o K por fotometria de chama. A extração dos teores trocáveis de cálcio (Ca), magnésio (Mg) e alumínio (Al) foi feita com KCl 1 mol L⁻¹ e a determinação por titulometria. A extração da acidez potencial (H+Al) foi feita com acetato de cálcio (C₄H₆O₄Ca pH 7,0) e a titulação com solução de hidróxido de sódio (NaOH) na presença de fenolftaleína (C₂₀H₁₆O₄) como indicador. O carbono orgânico total (COT) foi determinado pela oxidação com dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) e titulação com sulfato ferroso amoniacal. A matéria orgânica (MO) foi estimada com a multiplicação do COT por 1,72.

A granulometria foi determinada pelo método da pipeta. Foi feito pré-tratamento com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio para oxidação da matéria orgânica e óxidos e hidróxidos de Fe e Al, respectivamente, seguido de dispersão química com NaOH 1 mol L⁻¹ e dispersão física com agitação dos frascos durante 16 h em mesa agitadora a 120 rpm. A fração argila foi separada por sedimentação, a fração areia por peneiração e a fração silte foi calculada a partir da diferença (Gee e Bauder, 1986).

A caracterização mineralógica das amostras (fração fina de 0,15 mm) foi realizada pelo método de difratômetro PANalytical X'PERT PRO MPD (PW 3040/60), com goniômetro PW3050/60 (θ/θ), tubos de raios X de cerâmica com ânodo de cobre (Cu) ($K\alpha_1 = 1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco longo e fino (2200 W - 60 kV), filtro de níquel $K\beta$. As condições de exploração instrumental foram: 4° a $70^\circ 2\theta$, tamanho do passo $0,02^\circ 2\theta$ e tempo / passo de 10s, fenda divergente e automática e anti-espalhamento de 4° ; máscara de 10 mm; amostra em movimento circular com frequência de 1 rotação/s para todas as amostras. Os materiais foram identificados por difração de raios X (XRD).

As concentrações pseudototais de EPTs e de ferro (utilizado para cálculos de índices de poluição) foram extraídas conforme EPA 3051A (USEPA, 2007), sendo adicionados 9 mL de HNO_3 e 3 mL de HCl em 0,5 g de solo processado em peneira ($\emptyset = 100$ mesh), seguido de digestão em forno de micro-ondas. Visando o controle da qualidade analítica, as amostras foram analisadas em triplicata e, a cada bateria, foram incluídas uma amostra em branco e uma amostra certificada de material de referência (144 ERM-CC141).

2.2.3 Índices de contaminação

O fator de enriquecimento (FE), o índice de geoacumulação (Igeo), o fator de contaminação (FC) e o índice de risco ecológico potencial (IREP) foram calculados para estudar a contaminação do solo a partir das concentrações pseudototais de EPTs. As concentrações na área de floresta foram utilizadas como referência por conta da maior concentração de origem natural. O FE foi calculado de acordo com a equação 1:

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

Onde C_{EPT} é a concentração do EPT na amostra, C_{Fe} é a concentração de ferro na mesma amostra, B_{EPT} é a concentração do EPT na área de referência e B_{Fe} é a concentração de ferro na área de referência. O ferro foi utilizado para normalização geoquímica por apresentar comportamento geoquímico conservador (Bhuiyan et al., 2010). O FE foi interpretado de acordo com Looi et al. (2019), onde $FE < 2$ indica enriquecimento ausente ou mínimo, $2 \leq FE < 5$ enriquecimento moderado, $5 \leq FE < 20$ enriquecimento significativo, $20 \leq FE < 40$ enriquecimento muito alto e $FE > 40$ enriquecimento extremo.

O Igeo é utilizado para entender o nível atual de poluição de um dado elemento em relação ao ambiente natural (Nkinahamira et al., 2019), calculado de acordo com a equação 2:

$$I_{geo} = \text{Log}_2\left(\frac{C_{EPT}}{1,5B_{EPT}}\right) \quad (2)$$

Onde C_{EPT} é a concentração do EPT na amostra, B_{EPT} é a concentração do EPT na área de referência e 1,5 é uma constante. Os I_{geo} foram interpretados conforme Nkinahamira et al. (2019), onde $I_{geo} \leq 0$ indica solo não contaminado, $0 < I_{geo} \leq 1$ solo pouco contaminado, $1 < I_{geo} \leq 2$ solo moderadamente contaminado, $2 < I_{geo} \leq 3$ solo moderadamente a altamente contaminado, $3 < I_{geo} \leq 4$ solo altamente contaminado, $4 < I_{geo} \leq 5$ solo altamente a extremamente contaminado, e $I_{geo} > 5$ solo extremamente contaminado.

O FC foi obtido a partir da equação 3:

$$FC = \frac{C_{EPT}}{B_{EPT}} \quad (3)$$

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

O IREP permite mensurar a sensibilidade da comunidade biológica à contaminação geral ocasionada por EPTs em um determinado local (Hakanson, 1980), encontrado a partir das equações 4 e 5:

$$FREP_{EPT} = FC_{EPT} \times FRT_{EPT} \quad (4)$$

$$IREP = \Sigma(FREP_{EPT}) \quad (5)$$

Onde $FREP_{EPT}$ é o fator de risco ecológico potencial, FC_{EPT} é o fator de contaminação do EPT, FRT_{EPT} é fator de resposta a toxidez do respectivo EPT, e IREP representa o índice de risco ecológico potencial para o conjunto de EPTs estudados. Neste estudo, os FRT utilizados foram Cr = 2, Cu = 5, Ni = 5, Pb = 5, Zn = 1 e Ba = 2 (Hakanson, 1980; Yang et al., 2015). Os resultados foram interpretados conforme Nkansah et al. (2017), onde $IREP \leq 50$ representa baixo risco, $50 < IREP \leq 100$ risco moderado, $100 < IREP \leq 200$ risco considerável, e $IREP > 200$ risco alto.

2.2.4 Extração sequencial BCR

O fracionamento químico foi obtido pelo protocolo BCR (*Bureau Community of Reference*) de extração sequencial, no qual são consideradas quatro frações: F1 - trocável (ácido-solúvel); F2 - redutível (ligada à óxidos); F3 - oxidável (associada à matéria orgânica e sulfetos); e F4 - residual (Rauret et al., 1999). Dessa forma, as amostras foram secas ao ar e processadas em peneira de 100 mesh, sendo feita a pesagem de 1 g de cada amostra para as análises. As amostras foram alocadas, em triplicata, em tubos de centrifugação de policarbonato, sendo realizadas as extrações:

Na extração da F1, foram adicionados 20 mL de ácido acético 0,11 mol L⁻¹. Os tubos foram alocados em mesa agitadora durante 16 horas em temperatura ambiente (25 °C) e, posteriormente, centrifugados a 3000 rpm durante 30 minutos. O sobrenadante foi retirado e submetido à filtração. Foi realizada lavagem do resíduo com 20 mL de água deionizada, seguida de agitação por 15 minutos e centrifugação a 3000 rpm durante 30 minutos. O sobrenadante da lavagem foi filtrado e as amostras foram armazenadas.

Para extração da F2, foram adicionados 20 mL de cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol L⁻¹ (pH 2,0) ao resíduo da primeira etapa, sendo realizado o ajuste do pH com ácido clorídrico (HCl). A agitação, a centrifugação e a filtração seguiram os mesmos procedimentos da etapa anterior.

Na extração da F3, foram adicionados 5 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 8,8 mol L⁻¹ ao resíduo da segunda etapa. Os tubos de centrifugação, contendo o material, foram levemente tampados e mantidos em temperatura ambiente (25 °C) durante uma hora. Posteriormente, os tubos foram submetidos à banho-maria sob temperatura de 85 °C ± 2, sendo feita a adição de 5 mL de H₂O₂ 8,8 mol L⁻¹. Foram adicionados 20 mL de acetato de amônio (C₂H₇NO₂) 1,0 mol L⁻¹ e o extrato foi separado seguindo o mesmo procedimento de agitação, centrifugação e filtração das etapas anteriores.

A F4 foi encontrada a partir da diferença entre a soma das concentrações encontradas nas etapas anteriores e a concentração pseudototal.

2.2.5 Índices de fracionamento químico

Para estudar a contaminação a partir das concentrações de EPTs encontradas nas frações, foram calculados o código de avaliação de risco (CAR), o fator de contaminação individual (FCI), o fator de contaminação global (FCG) e o fator de mobilidade (FM). O CAR consiste na fração do EPT extraída em ácido (fração trocável ou ácido-solúvel – F1), utilizado

para uma avaliação mais confiável do risco ao ecossistema (Mao et al., 2020; Sungur et al., 2016), encontrado a partir da equação 6:

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

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

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

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

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

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

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

Onde FCI é o fator de contaminação individual. Os valores de FCG foram interpretados conforme Zhao et al. (2012), no qual $FCG \leq 6$ aponta baixa contaminação, $6 < FCG \leq 12$ contaminação moderada, $12 < FCG \leq 24$ contaminação considerável e $FCG > 24$ alta contaminação.

O FM é um índice de mobilidade potencial de metais que considera as concentrações de EPTs nas formas de maior mobilidade (Tokalioğlu et al., 2010), obtido a partir da equação 9:

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

Onde F1, F2, F3 e F4 representam concentrações de EPTs nas frações do solo. Altos valores de FM apontam para um estado de alta mobilidade de metais e, conseqüentemente, maior biodisponibilidade (Gope et al., 2017).

2.2.6 Extração da bioacessibilidade

2.2.6.1 Oral

A bioacessibilidade oral foi obtida conforme o protocolo *Simple Bioaccessibility Extraction Test* (SBET), que permite simular as fases gástrica e intestinal da digestão humana (Mendoza et al., 2017). Todas as análises foram feitas em triplicata. Para a fase gástrica, foi utilizada uma solução de 0,4 mol L⁻¹ de glicina (pH 1,5) na proporção sólido:líquido de 1:100. Esta mistura foi agitada a 37 °C durante uma hora. Após isso, uma alíquota de 10 mL foi extraída, submetida a centrifugação e filtrada com papel filtro (0,45 µm). Para simular a passagem para a fase intestinal, a suspensão remanescente foi neutralizada com carbonato de sódio (Na₂CO₃) (pH 7,0) e o volume inicial do extrator foi restaurado com 0,4 mol L⁻¹ de glicina (pH 7,0). As amostras foram agitadas durante três horas e uma alíquota de 10 mL foi extraída, a qual foi centrifugada e filtrada da mesma forma que na etapa anterior (Poggio et al., 2009).

2.2.6.2 Pulmonar

A bioacessibilidade pulmonar foi obtida a partir da solução de *Gamble*, a qual foi preparada com 0,095, 6,019, 0,298, 0,126, 0,063, 0,368, 0,574, 2,604 e 0,097 g L⁻¹ de MgCl₂, NaCl, KCl, Na₂HPO₄, Na₂SO₄, CaCl₂.2H₂O, C₂H₃O₂Na, NaHCO₃ e C₆H₅Na₃O₇.2H₂O, respectivamente e nesta ordem, para evitar a precipitação dos sais. As análises foram feitas em triplicata. Em cada erlenmeyer contendo 0,5 g de amostra, foram adicionados 50 mL da solução extratora e, no escuro, as amostras foram colocadas em banho-maria (37° C ± 2) com agitação (25 rpm) durante uma hora. As amostras foram centrifugadas (4000 rpm) e filtradas com papel filtro faixa azul de filtragem lenta. O tamanho de partículas testado foi entre 53 e 105 µm (Midander et al., 2007).

2.2.7 Quantificação e análise estatística

As concentrações pseudototais, nas frações e bioacessíveis (via oral e pulmonar) de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos solos e resíduos de mineração foram quantificadas por espectroscopia de absorção atômica de chama. Os resultados foram submetidos a análise estatística descritiva, sendo utilizado o *software* computacional Statistica, versão 10.0 (StatSoft Inc., 2011).

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização dos solos e resíduos de mineração

O pH dos solos, que variou entre 5,97 e 6,6 (Tabela 1), é considerado alto em relação aos geralmente encontrados em solos do estado do Pará, que variam entre 3,7 e 5,0 (Souza et al., 2018). O solo da área de floresta foi classificado como de média acidez, enquanto as áreas de agricultura, urbana e de mineração apresentam solos de baixa acidez (Venegas et al., 1999). A baixa acidez dos solos nas áreas de maior influência antrópica pode ser explicada pela dissolução de minerais carbonáticos presentes nas áreas (Tallarico et al., 2000), que consome íons H^+ e gera espécies aquosas de carbonato e cátions divalentes, aumentando o pH (Lindsay et al., 2015). Por outro lado, na área de floresta, o pH mais baixo pode estar relacionado a deposição e decomposição de serapilheira, que libera ácidos orgânicos e, por conseguinte, prótons H^+ que acidificam os solos (Tchiofo Lontsi et al., 2019).

Tabela 1 – Atributos físicos e químicos de solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.

Análise	Área			
	Agrícola	Florestal	Mineração	Urbana
Al ⁺³ (mmol _c dm ³)	8,00 ± 4,1	10,34 ± 7,34	7,60 ± 5,94	7,85 ± 5,06
Ca ⁺² (mmol _c dm ³)	45,10 ± 19,74	23,75 ± 4,25	14,20 ± 10,45	29,25 ± 19,36
K (mmol _c dm ³)	3,97 ± 4,13	2,12 ± 1,13	0,88 ± 0,70	3,26 ± 2,79
Mg ⁺² (mmol _c dm ³)	19,50 ± 13,83	10,25 ± 2,25	9,70 ± 7,04	15,85 ± 13,08
SB (mmol _c dm ³) ^a	68,57 ± 30,0	36,12 ± 7,63	24,78 ± 17,87	48,36 ± 25,54
CTC (mmol _c dm ³) ^b	76,57 ± 31,59	46,46 ± 0,29	32,38 ± 21,82	56,21 ± 28,34
H+Al (mmol _c dm ³)	50,99 ± 26,64	55,28 ± 33,00	8,91 ± 7,30	31,43 ± 13,85
V (%) ^c	61,02 ± 11,68	45,33 ± 20,93	60,69 ± 31,75	57,13 ± 19,74
m (%) ^d	12,62 ± 7,44	22,35 ± 15,94	36,24 ± 29,19	16,01 ± 13,07
Matéria orgânica (g dm ³)	41,46 ± 28,46	32,24 ± 30,96	21,55 ± 17,39	30,94 ± 16,07
pH (H ₂ O)	6,27 ± 0,44	5,97 ± 0,37	6,60 ± 0,51	6,29 ± 0,53
Areia (g dm ³)	543,11 ± 183,78	492,65 ± 80,58	577,95 ± 118,35	513,76 ± 126,07
Argila (g dm ³)	313,69 ± 158,30	329,37 ± 70,96	217,97 ± 91,09	314,27 ± 119,89
Silte (g dm ³)	143,20 ± 36,70	177,97 ± 9,62	204,08 ± 160,75	171,97 ± 68,08

^aSoma de bases; ^bCapacidade de troca catiônica efetiva; ^cSaturação por bases; ^dSaturação por alumínio.

Os teores de MO foram médios nas áreas de floresta, urbana e mineração e altos na área de agricultura (Venegas et al., 1999). Na área de agricultura, que apresentou conteúdo de MO igual a 41,46 mg kg⁻¹, é frequente o uso de esterco bovino e resíduos orgânicos no cultivo de hortaliças e frutíferas, o que contribui com aumento no conteúdo de MO do solo. Na área de

mineração, com $21,55 \text{ mg kg}^{-1}$ de MO, a ocorrência de plantas do entorno da cava da mina, por muitas vezes nas pilhas de rejeitos, parece ter contribuído com a atividade biológica e o aumento do teor de MO. Ainda assim, esta área apresenta o menor conteúdo de MO entre as áreas estudadas, o que está associado a práticas como remoção da cobertura vegetal e lavagem de resíduos, que aceleram a decomposição (Teixeira et al., 2019), o que já é naturalmente rápido em regiões tropicais (Silva Júnior et al., 2019).

A SB foi média na área de mineração ($24,78 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$), alta nas áreas de floresta ($36,12 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$) e urbana ($48,36 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$), e muito alta na agricultura ($68,57 \text{ mmol}_c \text{ dm}^3$) (Venegas et al., 1999). Na área de mineração, apesar do maior pH, foi encontrada a menor SB, principalmente devido à ausência de cobertura do solo, que favorece as perdas por erosão e lixiviação (Fernandes et al., 2018). De outro modo, as maiores concentrações de bases trocáveis nas áreas de floresta, urbana e agricultura podem ser explicadas pelo maior teor de matéria orgânica, que melhora a CTC do solo, especialmente em regiões tropicais (Ramos et al., 2018). A CTC dos solos, por sua vez, foi classificada como média nas áreas de floresta, urbana e agricultura, e baixa na área de mineração (Venegas et al., 1999).

A concentração de Al^{3+} foi média nas áreas de agricultura, urbana e mineração e alta na área de floresta, enquanto a saturação por esse elemento foi muito baixa na área de agricultura, baixa nas áreas de floresta e urbana e média na área de mineração, de acordo com a classificação de Venegas et al. (1999). As menores concentrações de Al^{3+} nas áreas de maior influência antropogênica ($8,0$, $7,60$ e $7,85 \text{ mmol}_c \text{ dm}^{-3}$ nas áreas de agricultura, mineração e urbana, respectivamente) podem ser explicadas pelo maior pH dos solos, visto que nestas condições o Al precipita na forma de hidróxido (Tchiofo Lontsi et al., 2019). A acidez potencial, que seguiu a mesma tendência do Al^{3+} , foi classificada como muito baixa na área de exploração mineral, média na área urbana e alta nas áreas de floresta e agricultura (Venegas et al., 1999).

A granulometria do solo foi classificada como franco-arenosa em todas as áreas de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (Santos et al., 2018). Na área de mineração, que apresentou maior conteúdo de areia ($577,95 \text{ g dm}^3$) entre as áreas estudadas, a granulometria está relacionada com as características dos resíduos de exploração, que são constituídos por rochas processadas, ou seja, partículas grosseiras que se enquadram na fração areia.

As áreas de agricultura, floresta e urbana apresentaram conteúdos de areia iguais a $543,11$, $492,65$ e $513,76 \text{ g dm}^3$, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com a granulometria predominante dos solos da Amazônia oriental (Fernandes et al., 2018). O maior conteúdo de areia nesta região está relacionado ao material de origem rico em quartzo (Cabral

et al., 2002b; Souza et al., 2018), o que foi evidenciado na análise mineralógica (Anexo I). O conhecimento da granulometria dos solos nestas áreas é determinante, tendo em vista a influência direta do tamanho de partículas na sorção e disponibilidade de metais (Silva Júnior et al., 2019; Souza et al., 2017).

2.3.2 Concentrações pseudototais de EPTs

As concentrações pseudototais seguem a ordem Ba > Cu > Pb > Cr > Zn > Ni nas áreas de agricultura e urbana, Cr > Ba > Pb > Zn > Cu > Ni na área de floresta, e Ba > Cu > Zn > Pb > Ni > Cr na área de exploração mineral (Tabela 2). Independente da área, as concentrações pseudototais de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn estão extremamente superiores aos valores de referência de qualidade (VRQ) estabelecidos para solos do estado do Pará (Fernandes et al., 2018), com destaque para o Ba, cujas concentrações são 28, 31 e 147 vezes mais altas que o VRQ (36 mg kg⁻¹) nas áreas urbanas, agricultura e de mineração, respectivamente.

Tabela 2 – Concentrações pseudototais de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.

Elemento	Área			
	Agrícola	Florestal	Mineração	Urbana
Ba (mg kg ⁻¹)	1126,92 ± 725,42	384,55 ± 21,00	5312,65 ± 8807,1	1024,00 ± 489,34
Cr (mg kg ⁻¹)	239,37 ± 105,62	418,54 ± 264,09	82,05 ± 52,62	166,83 ± 67,22
Cu (mg kg ⁻¹)	323,80 ± 138,76	129,98 ± 60,75	266,67 ± 107,66	468,21 ± 585,03
Ni (mg kg ⁻¹)	76,47 ± 39,01	51,62 ± 27,35	126,61 ± 69,78	142,00 ± 101,02
Pb (mg kg ⁻¹)	309,93 ± 112,31	331,43 ± 242,11	168,70 ± 69,31	235,51 ± 73,75
Zn (mg kg ⁻¹)	141,54 ± 60,12	300,19 ± 194,90	207,04 ± 99,05	156,08 ± 131,45

No solo, o Ba ocorre comumente associado a minerais como micas e K-feldspatos (Cappuyns, 2018), que foram encontrados nas áreas estudadas (Anexo I). As concentrações de EPTs acima do VRQ indicam a necessidade de monitoramento em função dos possíveis riscos ao ambiente e a saúde humana (Souza et al., 2017), especialmente nos pontos de maior influência antropogênica, onde estes elementos estão em contato direto com a população.

Com exceção do Zn nas áreas de agricultura, urbana e mineração, todos os elementos estudados estão em concentrações superiores aos valores de prevenção (VP) estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) para solos do Brasil. Os VP se referem a concentração limite, de determinada substância no solo, que permite a manutenção das suas principais funções (CONAMA, 2009). Além disso, Ba, Cu e Ni estão em concentrações acima

dos valores de investigação (VI) para áreas agrícolas e urbanas, e Cr e Pb apenas nas áreas agrícolas. O VI é outro valor orientador de qualidade do solo estabelecido pelo CONAMA, o qual indica a concentração de determinada substância acima da qual podem existir riscos potenciais à saúde humana.

As altas concentrações de EPTs em Serra Pelada estão associadas ao material de origem dos solos da região, composto por rochas máficas e ultramáficas ricas em EPTs (Berni et al., 2014; Souza et al., 2017). A escavação e trituração destas rochas na exploração mineral, acompanhada pelo descarte de rejeitos, favorece a liberação dos EPTs e pode causar a contaminação do solo, ar, água e plantas (Teixeira et al., 2019), podendo colocar a saúde da população local em risco, especialmente quando altas concentrações destes elementos são mobilizadas para formas de alta reatividade (Mendoza et al., 2017).

2.3.3 Índices de contaminação

A área de mineração apresenta enriquecimento extremo e alta contaminação por Ba, com FE, Igeo e FC iguais a 115,6, 3,2 e 18,82, respectivamente, além de enriquecimento significativo e contaminação moderada por Cu e Ni, e enriquecimento moderado e baixa contaminação por Pb e Zn. Na área urbana, o enriquecimento por Ba, Cu e Ni é significativo e os solos variam de contaminados a moderadamente contaminados por esses elementos. A área agrícola apresenta enriquecimento significativo por Ba e moderada por Cu e Ni, com Igeo e CF indicando solo contaminado a moderadamente contaminado. O índice de risco ecológico indicou baixo risco nas áreas agrícola e urbana e moderado na área de mineração (Tabela 3).

Tabela 3 – Fator de enriquecimento (FE), índice de geoacumulação (Igeo), fator de contaminação (FC) e índice de risco ecológico potencial (IREP) de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.

Elemento	Índice	Área		
		Agrícola	Mineração	Urbana
Ba	FE	5,39	115,60	8,27
	Igeo	0,48	3,20	0,63
	FC	2,93	13,82	2,66
Cr	FE	0,76	0,73	0,90
	Igeo	-1,57	-2,93	-2,17
	FC	0,57	0,20	0,40
Cu	FE	4,03	10,56	8,51

	Igeo	0,60	0,45	0,51
	FC	2,49	2,05	3,60
	FE	2,29	14,16	7,99
Ni	Igeo	-0,31	0,71	0,60
	FC	1,48	2,45	2,75
	FE	1,28	2,44	1,75
Pb	Igeo	-0,80	-1,56	-1,17
	FC	0,94	0,51	0,71
	FE	0,79	3,39	1,16
Zn	Igeo	-1,79	-1,12	-2,29
	FC	0,47	0,69	0,52
Todos	IREP	32,01	53,78	41,96

Os FE, Igeo e FC indicam alta contaminação e extremo enriquecimento de Ba na área de mineração, o que está associado a mobilização do material de origem rico em Ba (Cabral et al., 2002b) na exploração do ouro. Nas áreas urbanas, localizadas próximas às áreas de mineração (Figura 1), é comum o reprocessamento de resíduos de mineração (Teixeira et al., 2019), que associados à dispersão pelo vento e pela água, podem ter causado a dispersão de partículas ricas em EPTs, contribuindo para o enriquecimento de Ba, Cu e Ni nessas áreas. O enriquecimento de todos os elementos foi menor nas áreas agrícolas que nas urbanas, o que pode ser explicado pela maior altitude (Souza et al., 2017) e distância das áreas agrícolas até a área de mineração (Figura 1).

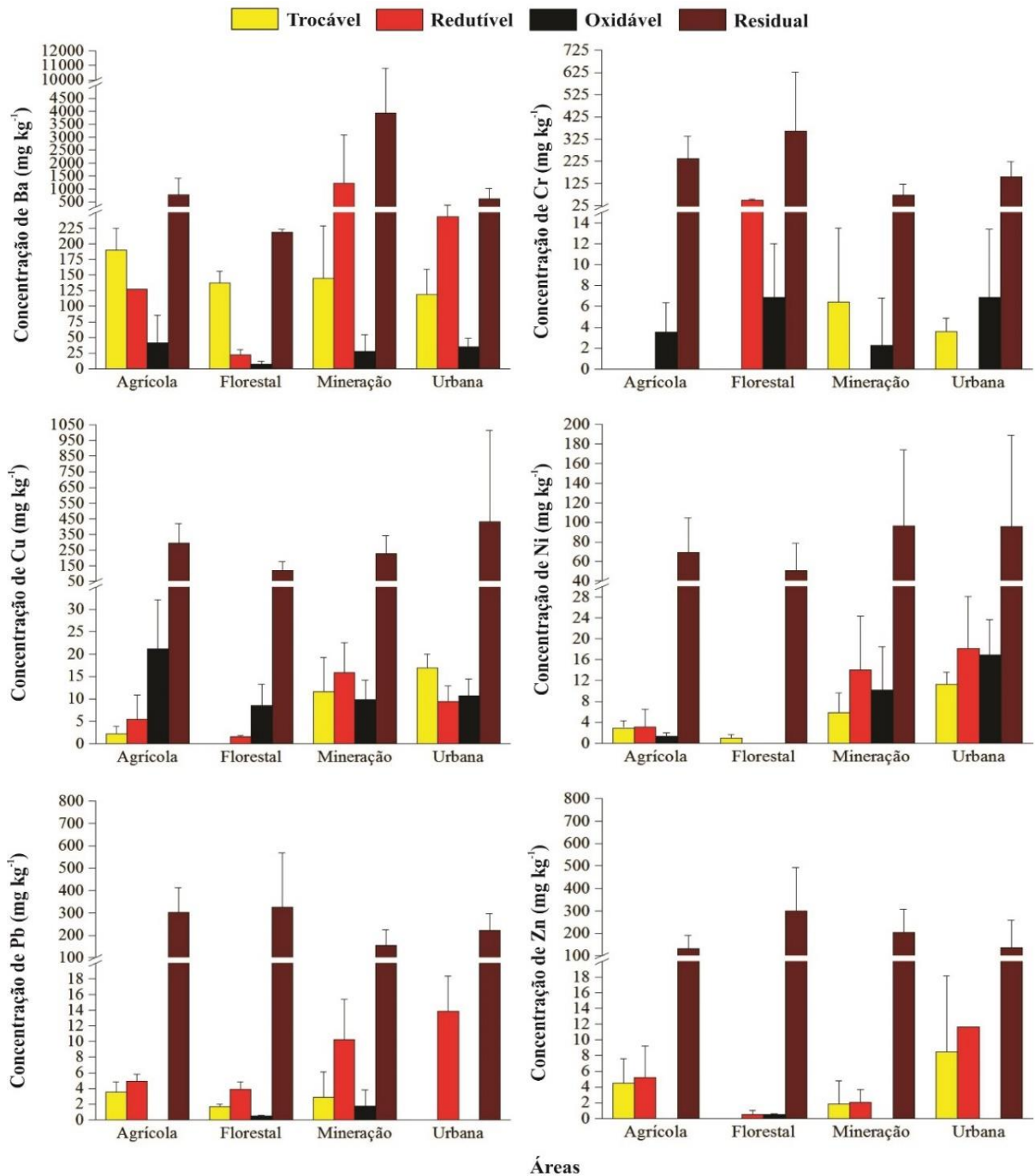
Os índices de risco ecológico potencial revelaram que a contaminação e o enriquecimento de EPTs em Serra Pelada podem gerar risco a comunidade biológica, variando de baixo a moderado (Hakanson, 1980). Risco ecológico em decorrência da mineração de ouro também foi encontrado em solos de Krugersdorp, na África do Sul, com contribuição direta das altas concentrações de Ni, que esteve entre os três elementos em maior concentração (Ngole-Jeme e Fantke, 2017). Em Hunan, na China, o risco ecológico foi evidenciado em solos próximos a pontos de exploração mineral, sendo encontradas altas concentrações de Pb e Zn (Lu et al., 2015).

2.3.4 Fracionamento químico

A extração sequencial revelou que os elementos predominam na forma residual, indicando a forte associação com as estruturas cristalinas dos minerais (Schintu et al., 2016). O Ba está em altas concentrações nas formas de maior mobilidade (trocável + redutível + oxidável) (Gope et al., 2017; Li e Ji, 2017) quando comparado aos demais elementos,

correspondendo a 166,36, 358,31, 396,8 e 1379,58 mg kg⁻¹ nas áreas de floresta, agricultura, urbana e de mineração, respectivamente (Figura 2, Anexo II).

Figura 2 – Fracionamento químico de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.



As concentrações de Ba nas três frações de maior mobilidade dos solos da área de mineração podem ser explicadas pela mobilização do solo na exploração do ouro, que pode ter contribuído com a passagem do Ba para as formas mais móveis, em processo acentuado pelas

altas temperatura e precipitação pluviométrica da região amazônica (Souza et al., 2017). Nas áreas urbanas, mais próximas e à jusante da mina (Souza et al., 2017), as concentrações de Ba encontradas podem estar relacionadas ao transporte desse metal pela água e vento (Teixeira et al., 2019). Além disso, em áreas urbanas, o reprocessamento de resíduos de mineração pode ter contribuído para as concentrações de Ba em frações de alta reatividade. Nas áreas agrícolas, que estão mais afastadas da mina e não há reprocessamento de resíduos, as concentrações de Ba em formas de alta mobilidade foram menores que nas áreas urbanas. Na área florestal, as concentrações podem estar associadas à maior cobertura vegetal, que reduz as perdas por erosão e lixiviação.

Além do Ba, com exceção do Cr, todos os elementos estão em maiores concentrações em formas mais móveis nas áreas antropizadas em relação a área de floresta natural. Estes resultados sugerem que as atividades antropogênicas podem ter favorecido a mobilização dos elementos para formas de maior mobilidade, especialmente na área de exploração mineral. Nas áreas de agricultura, urbana e mineração, também é provável que as altas precipitação pluviométrica e temperatura da região amazônica tenham contribuído diretamente com as mudanças nas formas químicas dos elementos, tendo em vista que estas áreas apresentam solos mais desprotegidos e susceptíveis a ação do intemperismo (Souza et al., 2017).

Os EPTs estudados merecem atenção nas áreas estudadas pelas altas concentrações nas frações de alta mobilidade, principalmente nas áreas de maior ocupação antropogênica, tendo em vista que concentrações elevadas de EPTs em formas de alta mobilidade podem causar risco para a saúde humana (Moreira et al., 2018). Além disso, as altas concentrações residuais podem ser transferidas para formas mais móveis em função do forte intemperismo na região, bem como transportadas para outras áreas (Teixeira et al., 2019), podendo ocasionar danos.

Os CAR, calculados a partir das concentrações na fração mais móvel (F1), revelaram baixo risco para todos os elementos e independente da área, com exceção do Ba, que apresenta alto risco na área de floresta (35,66%) e médio risco nas áreas de agricultura (16,82%) e urbana (11,61%) (Tabela 4), conforme a classificação proposta por Matong et al. (2016). Na área de floresta, que apresenta solos com maiores teores de argila, com alta superfície específica e sítios de adsorção, as perdas de Ba na fração trocável podem ter sido reduzidas pela maior retenção (Sultan e Shazili, 2009). É importante ressaltar que, considerando que não há ocupação antrópica nesta área, o alto risco apontado é pouco preocupante. Por outro lado, os CAR do Ba nas áreas de agricultura e urbanas, que apontaram médio risco (Mao et al., 2020), merecem maior atenção por conta da ocupação humana e cultivo de plantas para consumo, tendo em vista

que a exposição crônica a níveis elevados de Ba pode levar a hipertensão aguda, vômito, diarreia, arritmia cardíaca e até a morte nos casos não tratados (Abbasi et al., 2016).

Tabela 4 – Código de avaliação de risco (CAR), fator de contaminação individual (FCI), fator de mobilidade (FM) e fator de contaminação global (FCG) de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.

Elemento	Índice	Área			
		Agrícola	Florestal	Mineração	Urbana
Ba	CAR (%)	16,82	35,66	2,72	11,61
	FCI	0,47	0,76	0,35	0,63
	FM (%)	31,80	43,26	25,97	38,75
Cr	CAR (%)	NC ^a	NC	7,84	2,14
	FCI	0,01	0,15	0,12	0,07
	FM (%)	1,47	13,33	10,59	6,25
Cu	CAR (%)	0,66	NC	4,35	3,61
	FCI	0,10	0,08	0,16	0,09
	FM (%)	8,87	7,71	14,00	7,93
Ni	CAR (%)	3,82	1,92	4,67	7,98
	FCI	0,11	0,02	0,31	0,48
	FM (%)	9,55	1,92	23,79	32,65
Pb	CAR (%)	1,14	0,51	1,72	NC
	FCI	0,03	0,02	0,10	0,06
	FM (%)	2,72	1,83	8,83	5,88
Zn	CAR (%)	3,17	NC	0,88	5,45
	FCI	0,07	0,00	0,02	0,15
	FM (%)	6,85	0,32	1,86	12,89
Todos	FCG	0,79	1,04	1,06	1,48

^aNão calculado em função das concentrações abaixo do limite de detecção.

Os FCI encontrados para todos os elementos, independente da área, indicaram baixa contaminação do solo. Como consequência, os FCG (Σ FCI) foram baixos e também indicaram baixa contaminação (Zhao et al., 2012), principalmente em virtude das altas concentrações residuais encontradas nas áreas estudadas. Estes índices contrastam os calculados a partir das concentrações pseudototais, que revelaram contaminação por Ba, Cu e Ni. No entanto, é importante destacar que, embora os índices de fracionamento químico tenham apontando baixa contaminação, as concentrações em formas de alta mobilidade merecem atenção pois podem trazer riscos, especialmente no caso do Ba.

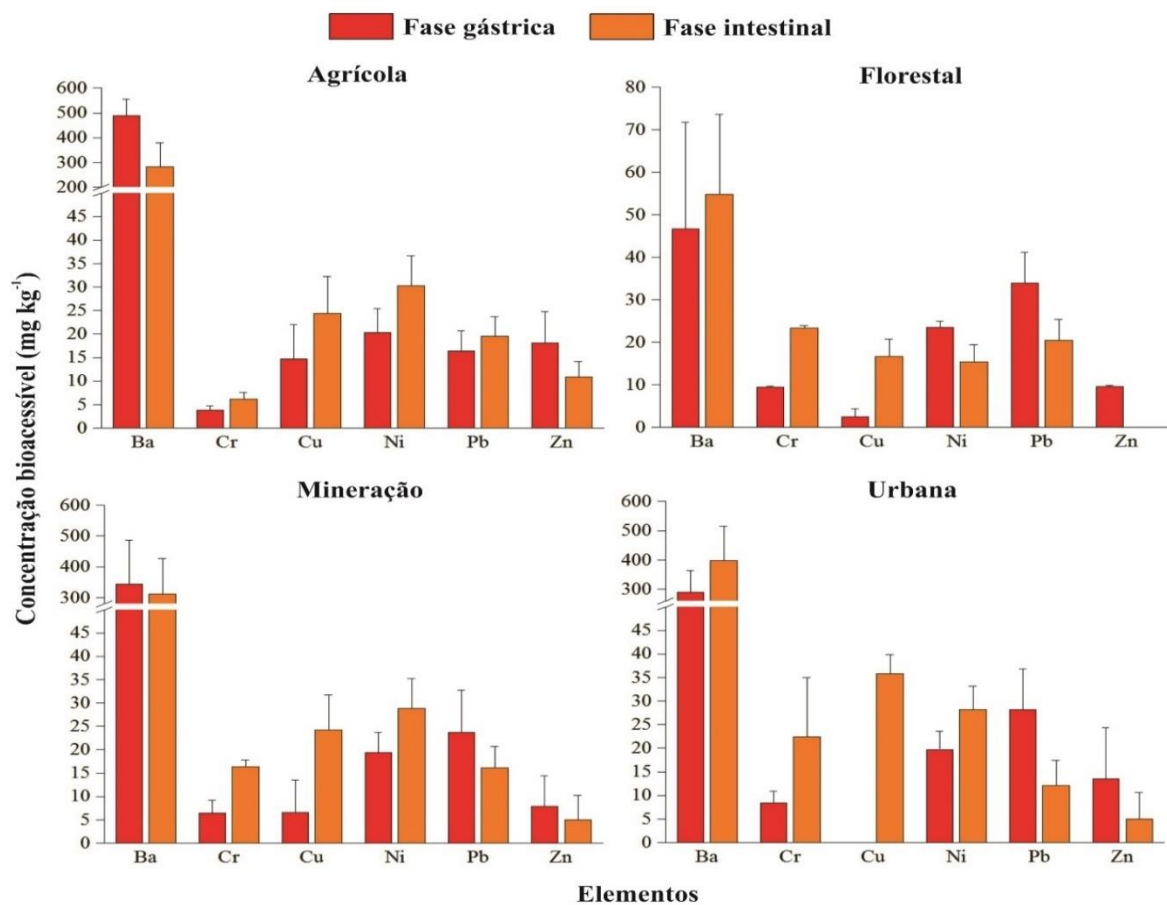
De acordo com os FM encontrados, os elementos seguem a ordem Ba > Ni > Cu > Zn > Pb > Cr na área de agricultura, Ba > Cr > Cu > Ni > Pb > Zn na área de floresta, Ba > Ni >

Cu > Cr > Pb > Zn na área de mineração e Ba > Ni > Zn > Cu > Cr > Pb na área urbana, indicando que o Ba é o elemento maior mobilidade em todas as áreas, com FM que variam de 25,97 a 43,26%. O Ni é o segundo elemento de maior mobilidade em todas as áreas, exceto na floresta natural, enquanto o Pb é o elemento de menor mobilidade na área urbana e o segundo menos móvel nas demais áreas.

2.3.5 Bioacessibilidade oral

As maiores concentrações bioacessíveis via oral entre os EPTs estudados foram encontradas para o Ba, em ambas as fases do teste e independente da área. Além disso, é notável que o Ba está em concentrações maiores nas áreas de maior influência antrópica, sendo 6, 7 e 10 vezes mais alto na fase gástrica nas áreas urbana, de mineração e agrícola, respectivamente, e 6, 6 e 8 vezes mais alto na fase intestinal nas áreas agrícola, de mineração e urbana, respectivamente (Figura 3).

Figura 3 – Bioacessibilidade oral de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.



O Ba não apresentou comportamento claro quanto a mudança de pH entre as fases gástrica (pH 1,5) e intestinal (pH 7,0), sendo mais bioacessível na fase gástrica nas áreas de agricultura e mineração, e mais bioacessível na fase intestinal nas áreas de floresta e urbana (Figura 3). Nas áreas de agricultura e mineração, é provável que o aumento do pH do solo tenha favorecido a precipitação das fases minerais de óxidos e hidróxidos de Al e Fe, gerando locais de sorção que diminuem a solubilidade do Ba (Abbasi et al., 2016). Por outro lado, as maiores concentrações na fase intestinal nas áreas de floresta e urbana podem estar associadas a dessorção de fases sólidas de Ba em pH ácido (Cappuyns, 2018). As concentrações bioacessíveis via oral de Ba nas áreas de maior influência antropogênica, independente da fase, estão extremamente acima das comumente encontradas em outros estudos (Abbasi et al., 2016; Turner e Lewis, 2018).

Elementos como Cr, Cu, Ni, Pb e Zn tendem a apresentar maior bioacessibilidade na fase gástrica devido à alta acidez do meio estomacal, que geralmente aumenta a solubilidade destes metais (Fernández-Caliani et al., 2019). Todavia, esse comportamento foi observado apenas para Cr, Cu e Pb (exceção do Pb na área de agricultura), enquanto Zn e Ni foram mais bioacessíveis na fase intestinal (exceção do Ni na área de floresta) (Figura 3).

A menor concentração bioacessível de Ni na fase gástrica dos solos das áreas de agricultura, urbana e mineração pode estar relacionada a ocorrência de minerais de Ni com baixa solubilidade em pH baixo (Vasiluk et al., 2019). Estes resultados estão de acordo com o comportamento do Ni nas três frações químicas de maior mobilidade dos solos destas áreas, que apresentaram maior pH e concentrações maiores que na área de floresta (Figura 2). Maior concentração bioacessível de Ni na fase intestinal ($2,24 \text{ mg kg}^{-1}$) quando comparada a fase gástrica ($1,66 \text{ mg kg}^{-1}$) também foi observada em solos de áreas urbanas de Guangzhou, na China (Gu e Gao, 2018).

As maiores concentrações de Zn bioacessível na fase gástrica em relação a intestinal podem ser explicadas pela precipitação do metal em pH neutro ou alcalino (Liu et al., 2018; Souza et al., 2018), especialmente com óxidos de Fe, que tem formação favorecida nessa condição (Mendoza et al., 2017). A mesma tendência foi observada em solos de áreas agrícolas próximos a pontos de mineração de Zn e Pb na província de Guangdong, na China (Li et al., 2019), no qual a bioacessibilidade oral do Zn na fase gástrica (6,25% do Zn total) foi maior que na fase intestinal (2,30% do Zn total) e em cinco áreas de agricultura próximas a depósitos de rejeitos de mineração na Espanha, onde a bioacessibilidade oral do Zn passou de 266, 181, 314, 238 e 334 mg kg^{-1} na fase gástrica para 57, 38, 54, 48 e 64 mg kg^{-1} na fase intestinal (Fernández-Caliani et al., 2019).

Para o Pb bioacessível na fase gástrica do solo da área de agricultura, que apresentou menor concentração em relação a fase intestinal, a ocorrência de minerais mais estáveis e de baixa solubilidade (como sulfatos e fosfatos de Pb) em condições ácidas pode ter favorecido a menor bioacessibilidade (Pelfrêne et al., 2013). Todavia, na maioria dos estudos prévios, o Pb apresenta comportamento similar ao que foi encontrado nas áreas de floresta, mineração e urbana (maiores concentrações bioacessíveis na fase gástrica), como em solos de áreas industrializadas na Irlanda (Palmer et al., 2015) e na China (Fujimori et al., 2018) e em áreas urbanas no México (González-Grijalva et al., 2019).

A maior bioacessibilidade de Cu na fase intestinal pode estar relacionada a formação de complexos não carregados, como $\text{Cu}(\text{Gly})_2$, em pH 7,0, que reduz a interação do Cu com a superfície do solo e aumenta a bioacessibilidade (Mendoza et al., 2017). Além disso, é possível que ligantes orgânicos com alta afinidade pelo Cu tenham formado complexos com este metal em pH neutro (Cai et al., 2016). Maior concentração bioacessível de Cu via oral na fase intestinal também foi encontrada em solos de Glasgow, no Reino Unido (Sialelli et al., 2010), Torino, na Itália (Sialelli et al., 2011), Nova Iorque, Estados Unidos (Cai et al., 2016) e no Vale Central do Chile (Mendoza et al., 2017).

Para o Cr, que apresentou comportamento similar ao Cu, a maior concentração bioacessível na fase intestinal pode estar associada a formação de oxo-espécies solúveis em pH mais alto (Sialelli et al., 2011). Resultado similar foi encontrado em solos de áreas urbanas de Newcastle, na Inglaterra (Okorie et al., 2011). Em solos de áreas florestais na Amazônia, as concentrações de Cr bioacessível via oral variaram entre 21 e 22 mg kg^{-1} (Moreira et al., 2018), similares as encontradas na fase intestinal do solo da área de floresta deste estudo.

2.3.6 Bioacessibilidade pulmonar

Foram encontradas concentrações bioacessíveis de Cu, Ni e Pb em todas as áreas, com destaque para o Pb, com resultados variando de 75,22 a 89,07 mg kg^{-1} (Tabela 5), correspondendo a percentuais de 34,85 a 49,02% do Pb pseudototal. Ni e Pb apresentam maior bioacessibilidade pulmonar na área de mineração e menor na área de floresta. Independente da área, Ba, Cr e Zn não foram bioacessíveis via pulmonar.

Tabela 5 – Bioacessibilidade pulmonar de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.

Concentração bioacessível (mg kg ⁻¹)	Área			
	Agrícola	Florestal	Mineração	Urbana
Ba	ALD ^a	ALD	ALD	ALD
Cr	ALD	ALD	ALD	ALD
Cu	20,47 ± 6,70	7,19 ± 0,80	22,60 ± 5,15	16,77 ± 3,19
Ni	23,40 ± 12,04	18,21 ± 4,98	30,23 ± 9,55	24,62 ± 6,96
Pb	89,07 ± 6,02	78,51 ± 19,19	75,22 ± 17,22	77,80 ± 15,42
Zn	ALD	ALD	ALD	ALD

^aAbaixo do limite de detecção.

O Pb está entre os elementos que recebem atenção prioritária para a saúde pública (Tchounwou et al., 2012). As concentrações bioacessíveis de Pb via pulmonar podem levar a alta toxicidade na área de estudo. Da mesma maneira, as concentrações bioacessíveis de Cu e Ni, embora mais baixas que as de Pb, também merecem atenção pois estes elementos podem ocasionar efeitos tóxicos por inalação quando associados (Guney et al., 2016), o que se torna ainda mais alarmante em função das maiores concentrações bioacessíveis de Cu e Ni em áreas de maior ocupação humana.

2.4 CONCLUSÃO

Os índices calculados em função das concentrações pseudototais apontam para a contaminação por Ba, Cu e Ni. O fracionamento químico indicou que os elementos predominam na forma residual, revelando a forte associação dos elementos com as estruturas cristalinas dos minerais nas áreas estudadas.

O Ba está em altas concentrações nas três formas de maior mobilidade e bioacessíveis via oral em ambas as fases, especialmente nas áreas com maior influência antrópica. Cr e Cu são mais bioacessíveis via oral na fase intestinal e o Zn na fase gástrica, independente da área. Nas áreas estudadas, Ba, Cr e Zn não são bioacessíveis via pulmonar, enquanto Cu, Ni e Pb são bioacessíveis via inalação.

Os EPTs estudados merecem atenção devido às concentrações pseudototais (que apontam para risco potencial), concentrações nas formas de maior mobilidade e frações bioacessíveis (oral e pulmonar) encontradas na zona de influência da mina artesanal de Serra Pelada, principalmente nas áreas de maior ocupação antropogênica, onde os elementos estão em contato direto com a população.

REFERÊNCIAS

- Abbas, Q., Yousaf, B., Liu, G., Zia-ur-Rehman, M., Ali, M.U., Munir, M.A.M., Hussain, S.A., 2017. Evaluating the health risks of potentially toxic elements through wheat consumption in multi-industrial metropolis of Faisalabad, Pakistan. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 26646–26657. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0311-9>
- Abbasi, S., Lamb, D.T., Palanisami, T., Kader, M., Matanitobua, V., Megharaj, M., Naidu, R., 2016. Bioaccessibility of barium from barite contaminated soils based on gastric phase in vitro data and plant uptake. *Chemosphere* 144, 1421–1427. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.031>
- Adamo, P., Agrelli, D., Zampella, M., 2018. Chemical speciation to assess bioavailability, bioaccessibility and geochemical forms of potentially toxic metals (PTMs) in polluted soils, in: *Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*. Elsevier, pp. 153–194. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63763-5.00010-0>
- Alan, M., Kara, D., 2019. Assessment of sequential extraction methods for the prediction of bioavailability of elements in plants grown on agricultural soils near to boron mines in Turkey. *Talanta* 200, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.031>
- Antoniadis, V., Shaheen, S.M., Boersch, J., Frohne, T., Du Laing, G., Rinklebe, J., 2017. Bioavailability and risk assessment of potentially toxic elements in garden edible vegetables and soils around a highly contaminated former mining area in Germany. *J. Environ. Manage.* 186, 192–200. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.036>
- Balzino, M., Seccatore, J., Marin, T., De Tomi, G., Veiga, M.M., 2015. Gold losses and mercury recovery in artisanal gold mining on the Madeira River, Brazil. *J. Clean. Prod.* 102, 370–377. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.012>
- Berni, G. V., Heinrich, C.A., Lobato, L.M., Wall, V.J., Rosiere, C.A., Freitas, M.A., 2014. The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajás, Brazil: geochemistry, mineralogy, and zoning of hydrothermal alteration. *Econ. Geol.* 109, 1883–1899. <https://doi.org/10.2113/econgeo.109.7.1883>
- Bhuiyan, M.A.H., Parvez, L., Islam, M.A., Dampare, S.B., Suzuki, S., 2010. Heavy metal pollution of coal mine-affected agricultural soils in the northern part of Bangladesh. *J. Hazard. Mater.* 173, 384–392. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.085>
- Cabral, A.R., Lehmann, B., Kwitko-Ribeiro, R., Costa, C.H.C., 2002a. Palladium and platinum minerals from the Serra Pelada Au-Pd-Pt Deposit, Carajás Mineral Province, Northern Brazil. *Can. Mineral.* 40, 1451–1463.
- Cabral, A.R., Lehmann, B., Kwitko, R., Costa, C.H.C., 2002b. The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit, Carajás Mineral Province, Northern Brazil: reconnaissance mineralogy and chemistry of very high grade palladian gold mineralization. *Econ. Geol.* 97, 1127–1138.
- Cai, M., McBride, M.B., Li, K., 2016. Bioaccessibility of Ba, Cu, Pb, and Zn in urban garden and orchard soils. *Environ. Pollut.* 208, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.09.050>
- Cao, S., Duan, X., Zhao, X., Wang, B., Ma, J., Fan, D., Sun, C., He, B., Wei, F., Jiang, G., 2015. Health risk assessment of various metal(loid)s via multiple exposure pathways on children living near a typical lead-acid battery plant, China. *Environ. Pollut.* 200, 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.010>
- Cappuyns, V., 2018. Barium (Ba) leaching from soils and certified reference materials. *Appl. Geochemistry* 88, 68–84. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.05.002>
- CONAMA, 2009. Resolução N° 420. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília.
- Drahota, P., Raus, K., Rychlíková, E., Rohovec, J., 2018. Bioaccessibility of As, Cu, Pb, and Zn in mine waste, urban soil, and road dust in the historical mining village of Kaňk, Czech Republic. *Environ. Geochem. Health* 40, 1495–1512. <https://doi.org/10.1007/s10653-017-9999-1>

- Ettler, V., Cihlová, M., Jarošíková, A., Mihaljevič, M., Drahot, P., Kříbek, B., Vaněk, A., Penížek, V., Sracek, O., Klementová, M., Engel, Z., Kamona, F., Mapani, B., 2019. Oral bioaccessibility of metal(loid)s in dust materials from mining areas of northern Namibia. *Environ. Int.* 124, 205–215. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.027>
- Ettler, V., Kříbek, B., Majer, V., Knésl, I., Mihaljevič, M., 2012. Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia). *J. Geochemical Explor.* 113, 68–75. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.08.001>
- Fernandes, A.R., Souza, E.S. de, de Souza Braz, A.M., Birani, S.M., Alleoni, L.R.F., 2018. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. *J. Geochemical Explor.* 190, 453–463. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>
- Fernández-Caliani, J.C., Giráldez, M.I., Barba-Brioso, C., 2019. Oral bioaccessibility and human health risk assessment of trace elements in agricultural soils impacted by acid mine drainage. *Chemosphere* 237, 124441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124441>
- Fujimori, T., Taniguchi, M., Agusa, T., Shiota, K., Takaoka, M., Yoshida, A., Terazono, A., Ballesteros, F.C., Takigami, H., 2018. Effect of lead speciation on its oral bioaccessibility in surface dust and soil of electronic-wastes recycling sites. *J. Hazard. Mater.* 341, 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.07.066>
- Gabarrón, M., Zornoza, R., Martínez-Martínez, S., Muñoz, V.A., Faz, Á., Acosta, J.A., 2019. Effect of land use and soil properties in the feasibility of two sequential extraction procedures for metals fractionation. *Chemosphere* 218, 266–272. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.114>
- Gall, J.E., Boyd, R.S., Rajakaruna, N., 2015. Transfer of heavy metals through terrestrial food webs: a review. *Environ. Monit. Assess.* 187, 201. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4436-3>
- Gee, G.W., Bauder, J.W., 1986. Particle-size analysis, in: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis*. American Society of Agronomy, Madison, pp. 383–411.
- González-Grijalva, B., Meza-Figueroa, D., Romero, F.M., Robles-Morúa, A., Meza-Montenegro, M., García-Rico, L., Ochoa-Contreras, R., 2019. The role of soil mineralogy on oral bioaccessibility of lead: Implications for land use and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 657, 1468–1479. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.148>
- Gope, M., Masto, R.E., George, J., Hoque, R.R., Balachandran, S., 2017. Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 138, 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.008>
- Gu, Y.-G., Gao, Y.-P., 2018. Bioaccessibilities and health implications of heavy metals in exposed-lawn soils from 28 urban parks in the megacity Guangzhou inferred from an in vitro physiologically-based extraction test. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148, 747–753. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.039>
- Guney, M., Bourges, C.M.J., Chapuis, R.P., Zagury, G.J., 2017. Lung bioaccessibility of As, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn in fine fraction (< 20 µm) from contaminated soils and mine tailings. *Sci. Total Environ.* 579, 378–386. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.086>
- Guney, M., Chapuis, R.P., Zagury, G.J., 2016. Lung bioaccessibility of contaminants in particulate matter of geological origin. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 24422–24434. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6623-3>
- Hakanson, L., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach. *Water Res.* 14, 975–1001. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90143-8](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90143-8)
- Hu, J., Wu, F., Wu, S., Cao, Z., Lin, X., Wong, M.H., 2013. Bioaccessibility, dietary exposure and human risk assessment of heavy metals from market vegetables in Hong Kong

- revealed with an in vitro gastrointestinal model. *Chemosphere* 91, 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.11.066>
- Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68, 167–182. <https://doi.org/10.1093/bmb/ldg032>
- Jung, J.M., Choi, K.Y., Chung, C.S., Kim, C.J., Kim, S.H., 2019. Fractionation and risk assessment of metals in sediments of an ocean dumping site. *Mar. Pollut. Bull.* 141, 227–235. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.02.041>
- Li, F., Li, Z., Mao, P., Li, Yingwen, Li, Yongxing, McBride, M.B., Wu, J., Zhuang, P., 2019. Heavy metal availability, bioaccessibility, and leachability in contaminated soil: effects of pig manure and earthworms. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26, 20030–20039. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2080-5>
- Li, H., Ji, H., 2017. Chemical speciation, vertical profile and human health risk assessment of heavy metals in soils from coal-mine brownfield, Beijing, China. *J. Geochemical Explor.* 183, 22–32. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.012>
- Li, H., Qian, X., Hu, W., Wang, Y., Gao, H., 2013. Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. *Sci. Total Environ.* 456–457, 212–221. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.094>
- Lindsay, M.B.J., Moncur, M.C., Bain, J.G., Jambor, J.L., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Appl. Geochemistry* 57, 157–177. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.009>
- Liu, B., Ai, S., Zhang, W., Huang, D., Zhang, Y., 2017. Assessment of the bioavailability, bioaccessibility and transfer of heavy metals in the soil-grain-human systems near a mining and smelting area in NW China. *Sci. Total Environ.* 609, 822–829. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.215>
- Liu, S., Tian, S., Li, K., Wang, L., Liang, T., 2018. Heavy metal bioaccessibility and health risks in the contaminated soil of an abandoned, small-scale lead and zinc mine. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 15044–15056. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1660-8>
- Liu, X., Ouyang, W., Shu, Y., Tian, Y., Feng, Y., Zhang, T., Chen, W., 2019. Incorporating bioaccessibility into health risk assessment of heavy metals in particulate matter originated from different sources of atmospheric pollution. *Environ. Pollut.* 254, 113113. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113113>
- Lobo, F., Costa, M., Novo, E., Telmer, K., 2016. Distribution of artisanal and small-scale gold mining in the Tapajós River Basin (Brazilian Amazon) over the past 40 years and relationship with water siltation. *Remote Sens.* 8, 579. <https://doi.org/10.3390/rs8070579>
- Looi, L.J., Aris, A.Z., Yusoff, F.M., Isa, N.M., Haris, H., 2019. Application of enrichment factor, geoaccumulation index, and ecological risk index in assessing the elemental pollution status of surface sediments. *Environ. Geochem. Health* 41, 27–42. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0149-1>
- Lu, S., Wang, Y., Teng, Y., Yu, X., 2015. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils near a zinc-lead mining area in Hunan. *Environ. Monit. Assess.* 187, 627. <https://doi.org/10.1007/s10661-015-4835-5>
- Mao, L., Liu, L., Yan, N., Li, F., Tao, H., Ye, H., Wen, H., 2020. Factors controlling the accumulation and ecological risk of trace metal(loid)s in river sediments in agricultural field. *Chemosphere* 243, 125359. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125359>
- Matong, J.M., Nyaba, L., Nomngongo, P.N., 2016. Fractionation of trace elements in agricultural soils using ultrasound assisted sequential extraction prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination. *Chemosphere* 154, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.123>
- Mendoza, C.J., Garrido, R.T., Quilodrán, R.C., Segovia, C.M., Parada, A.J., 2017. Evaluation of the bioaccessible gastric and intestinal fractions of heavy metals in contaminated soils

- by means of a simple bioaccessibility extraction test. *Chemosphere* 176, 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.066>
- Meunier, L., Walker, S.R., Wragg, J., Parsons, M.B., Koch, I., Jamieson, H.E., Reimer, K.J., 2010. Effects of soil composition and mineralogy on the bioaccessibility of arsenic from tailings and soil in gold mine districts of Nova Scotia. *Environ. Sci. Technol.* 44, 2667–2674. <https://doi.org/10.1021/es9035682>
- Midander, K., Wallinder, I.O., Leygraf, C., 2007. In vitro studies of copper release from powder particles in synthetic biological media. *Environ. Pollut.* 145, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.041>
- Moreira, L.J.D., Silva, E.B., Fontes, M.P.F., Liu, X., Ma, L.Q., 2018. Speciation, bioaccessibility and potential risk of chromium in Amazon forest soils. *Environ. Pollut.* 239, 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.025>
- Moroni, M., Girardi, V.A., Ferrario, A., 2001. The Serra Pelada Au-PGE deposit, Serra dos Carajás (Pará State, Brazil): geological and geochemical indications for a composite mineralising process. *Miner. Depos.* 36, 768–785. <https://doi.org/10.1007/s001260100201>
- Ngole-Jeme, V.M., Fantke, P., 2017. Ecological and human health risks associated with abandoned gold mine tailings contaminated soil. *PLoS One* 12, e0172517. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0172517>
- Nkansah, M.A., Darko, G., Dodd, M., Opoku, F., Bentum Essuman, T., Antwi-Boasiako, J., 2017. Assessment of pollution levels, potential ecological risk and human health risk of heavy metals/metalloids in dust around fuel filling stations from the Kumasi Metropolis, Ghana. *Cogent Environ. Sci.* 3. <https://doi.org/10.1080/23311843.2017.1412153>
- Nkinahamira, F., Suanon, F., Chi, Q., Li, Y., Feng, M., Huang, X., Yu, C.-P., Sun, Q., 2019. Occurrence, geochemical fractionation, and environmental risk assessment of major and trace elements in sewage sludge. *J. Environ. Manage.* 249, 109427. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109427>
- Okorie, A., Entwistle, J., Dean, J.R., 2011. The application of in vitro gastrointestinal extraction to assess oral bioaccessibility of potentially toxic elements from an urban recreational site. *Appl. Geochemistry* 26, 789–796. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.01.036>
- Palmer, S., McIlwaine, R., Ofterdinger, U., Cox, S.F., McKinley, J.M., Doherty, R., Wragg, J., Cave, M., 2015. The effects of lead sources on oral bioaccessibility in soil and implications for contaminated land risk management. *Environ. Pollut.* 198, 161–171. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.01.004>
- Pavilonis, B., Grassman, J., Johnson, G., Diaz, Y., Caravanos, J., 2017. Characterization and risk of exposure to elements from artisanal gold mining operations in the Bolivian Andes. *Environ. Res.* 154, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.12.010>
- Pelfrêne, A., Waterlot, C., Douay, F., 2013. Influence of land use on human bioaccessibility of metals in smelter-impacted soils. *Environ. Pollut.* 178, 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.008>
- Poggio, L., Vrščaj, B., Schulín, R., Hepperle, E., Ajmone Marsan, F., 2009. Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy). *Environ. Pollut.* 157, 680–689. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.08.009>
- Puga, A.P., Melo, L.C.A., de Abreu, C.A., Coscione, A.R., Paz-Ferreiro, J., 2016. Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar. *Soil Tillage Res.* 164, 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.still.2016.01.008>
- Quinton, J.N., Catt, J.A., 2007. Enrichment of heavy metals in sediment resulting from soil erosion on agricultural fields. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3495–3500. <https://doi.org/10.1021/es062147h>
- Ramos, F.T., Dores, E.F. de C., Weber, O.L. dos S., Beber, D.C., Campelo, J.H., Maia, J.C. de S., 2018. Soil organic matter doubles the cation exchange capacity of tropical soil under

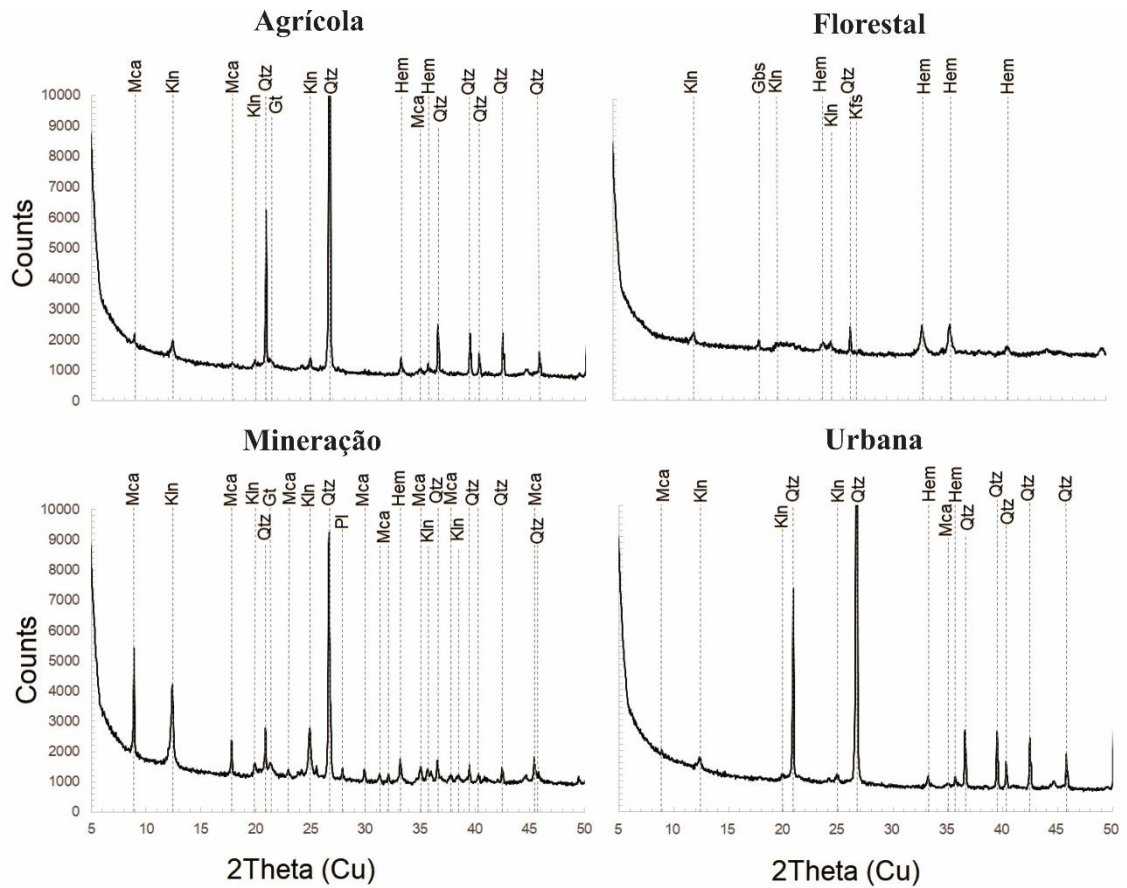
- no-till farming in Brazil. *J. Sci. Food Agric.* 98, 3595–3602. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8881>
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1, 57–61. <https://doi.org/10.1039/a807854h>
- Santos, H.G., Jacomine, P.K.T., Anjos, L.H.C., Oliveira, V.A., Lumberras, J.F., Coelho, M.R., Almeida, J.A., Araujo-Filho, J.C., Oliveira, J.B., Cunha, T.J.F., 2018. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, 5th ed. Embrapa Solos, Brasília.
- Schintu, M., Marrucci, A., Marras, B., Galgani, F., Buosi, C., Ibba, A., Cherchi, A., 2016. Heavy metal accumulation in surface sediments at the port of Cagliari (Sardinia, western Mediterranean): environmental assessment using sequential extractions and benthic foraminifera. *Mar. Pollut. Bull.* 111, 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.07.029>
- Sevilla-Perea, A., Romero-Puertas, M.C., Mingorance, M.D., 2016. Optimizing the combined application of amendments to allow plant growth in a multielement-contaminated soil. *Chemosphere* 148, 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.029>
- Shaheen, S.M., Kwon, E.E., Biswas, J.K., Tack, F.M.G., Ok, Y.S., Rinklebe, J., 2017. Arsenic, chromium, molybdenum, and selenium: Geochemical fractions and potential mobilization in riverine soil profiles originating from Germany and Egypt. *Chemosphere* 180, 553–563. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.054>
- Shaheen, S.M., Rinklebe, J., 2014. Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany. *Geoderma* 228–229, 142–159. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.012>
- Sialelli, J., Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., Ajmone-Marsan, F., 2011. Human bioaccessibility of Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in urban soils from the city of Torino, Italy. *Environ. Chem. Lett.* 9, 197–202. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0263-5>
- Sialelli, J., Urquhart, G.J., Davidson, C.M., Hursthouse, A.S., 2010. Use of a physiologically based extraction test to estimate the human bioaccessibility of potentially toxic elements in urban soils from the city of Glasgow, UK. *Environ. Geochem. Health* 32, 517–527. <https://doi.org/10.1007/s10653-010-9314-x>
- Silva Júnior, E.C., Martins, G.C., Wadt, L.H.O., Silva, K.E., Lima, R.M.B., Batista, K.D., Guedes, M.C., Oliveira Junior, R.C., Reis, A.R., Lopes, G., Menezes, M.D., Broadley, M.R., Young, S.D., Guilherme, L.R.G., 2019. Natural variation of arsenic fractions in soils of the Brazilian Amazon. *Sci. Total Environ.* 687, 1219–1231. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.446>
- Souza, E.S., Dias, Y.N., Costa, H.S.C., Pinto, D.A., Oliveira, D.M., Souza Falção, N.P., Teixeira, R.A., Fernandes, A.R., 2019. Organic residues and biochar to immobilize potentially toxic elements in soil from a gold mine in the Amazon. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 169, 425–434. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.032>
- Souza, E.S., Fernandes, A.R., Braz, A.M. de S., Oliveira, F.J. de, Alleoni, L.R.F., Campos, M.C.C., 2018. Physical, chemical, and mineralogical attributes of a representative group of soils from the eastern Amazon region in Brazil. *SOIL* 4, 195–212. <https://doi.org/10.5194/soil-4-195-2018>
- Souza, E.S., Teixeira, R.A., Costa, H.S.C., Oliveira, F.J., Melo, L.C.A., Faial, K.C.F., Fernandes, A.R., 2017. Assessment of risk to human health from simultaneous exposure to multiple contaminants in an artisanal gold mine in Serra Pelada, Pará, Brazil. *Sci. Total Environ.* 576, 683–695. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.133>
- Souza, L.A., Souza, T.L., Santana, F.B., Araujo, R.G.O., Teixeira, L.S.G., Santos, D.C.M.B., Korn, M.G.A., 2018. Determination and in vitro bioaccessibility evaluation of Ca, Cu, Fe,

- K, Mg, Mn, Mo, Na, P and Zn in linseed and sesame. *Microchem. J.* 137, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.09.010>
- StatSoft Inc., 2011. STATISTICA (Data Analysis Software System).
- Subida, M.D., Berihuete, A., Drake, P., Blasco, J., 2013. Multivariate methods and artificial neural networks in the assessment of the response of infaunal assemblages to sediment metal contamination and organic enrichment. *Sci. Total Environ.* 450–451, 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.009>
- Sultan, K., Shazili, N.A., 2009. Distribution and geochemical baselines of major, minor and trace elements in tropical topsoils of the Terengganu River basin, Malaysia. *J. Geochemical Explor.* 103, 57–68. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2009.07.001>
- Sungur, A., Soylak, M., Özcan, H., 2016. Chemical fractionation, mobility and environmental impacts of heavy metals in greenhouse soils from Çanakkale, Turkey. *Environ. Earth Sci.* 75, 334. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-5268-3>
- Tallarico, F.H.B., Coimbra, C.R., Costa, C.H.C., 2000. The Serra Leste Sediment-Hosted Au-(Pd-Pt) Mineralization, Carajás Province. *Rev. Bras. Geociências* 30, 226–229.
- Tchiofo Lontsi, R., Corre, M.D., van Straaten, O., Veldkamp, E., 2019. Changes in soil organic carbon and nutrient stocks in conventional selective logging versus reduced-impact logging in rainforests on highly weathered soils in Southern Cameroon. *For. Ecol. Manage.* 451, 117522. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2019.117522>
- Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K., Sutton, D.J., 2012. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Experientia Supplementum.*, in: *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*. Springer, Basel, pp. 133–164.
- Teixeira, P.C., Donagemma, G.K., Fontana, A., Teixeira, W.G. (Eds.), 2017. *Manual de métodos de análise de solo*, 3rd ed. Embrapa Solos, Brasília.
- Teixeira, R.A., Fernandes, A.R., Ferreira, J.R., Vasconcelos, S.S., Braz, A.M. de S., 2018. Contamination and soil biological properties in the Serra Pelada mine - Amazônia, Brazil. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 42, 1–15. <https://doi.org/10.1590/18069657rbc20160354>
- Teixeira, R.A., Souza, E.S., Lima, M.W., Dias, Y.N., Pereira, W.V. da S., Fernandes, A.R., 2019. Index of geoaccumulation and spatial distribution of potentially toxic elements in the Serra Pelada gold mine. *J. Soils Sediments* 19, 2934–2945. <https://doi.org/10.1007/s11368-019-02257-y>
- Thomas, A.N., Root, R.A., Lantz, R.C., Sáez, A.E., Chorover, J., 2018. Oxidative weathering decreases bioaccessibility of toxic metal(loid)s in PM10 emissions from sulfide mine tailings. *GeoHealth* 2, 118–138. <https://doi.org/10.1002/2017GH000118>
- Tokaloğlu, Ş., Yılmaz, V., Kartal, Ş., 2010. An Assessment on Metal Sources by Multivariate Analysis and Speciation of Metals in Soil Samples Using the BCR Sequential Extraction Procedure. *CLEAN - Soil, Air, Water* 38, 713–718. <https://doi.org/10.1002/clen.201000025>
- Torresi, I., Xavier, R.P., Bortholoto, D.F.A., Monteiro, L.V.S., 2012. Hydrothermal alteration, fluid inclusions and stable isotope systematics of the Alvo 118 iron oxide–copper–gold deposit, Carajás Mineral Province (Brazil): Implications for ore genesis. *Miner. Depos.* 47, 299–323. <https://doi.org/10.1007/s00126-011-0373-4>
- Turner, A., Lewis, M., 2018. Lead and other heavy metals in soils impacted by exterior legacy paint in residential areas of south west England. *Sci. Total Environ.* 619–620, 1206–1213. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.041>
- USEPA, 2007. Microwave assisted acid digestion of sediments sludge, soils, and oils. United States Environmental Protection Agency. EPA SW 846 3051a.
- Vasiluk, L., Sowa, J., Sanborn, P., Ford, F., Dutton, M.D., Hale, B., 2019. Bioaccessibility estimates by gastric SBRC method to determine relationships to bioavailability of nickel in ultramafic soils. *Sci. Total Environ.* 673, 685–693.

- <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.059>
- Veiga, M.M., Hinton, J.J., 2002. Abandoned artisanal gold mines in the Brazilian Amazon: a legacy of mercury pollution. *Nat. Resour. Forum* 26, 15–26.
- Venegas, V.H.A., Novais, R.F., Barros, N.F., Cantarutti, R.B., LOPES, A.S., 1999. Interpretation of soil analysis results, in: *Recommendations for the Use of Correctives and Fertilizers in Minas Gerais. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, Viçosa*, pp. 25–32.
- Yan, W., Mahmood, Q., Peng, D., Fu, W., Chen, T., Wang, Y., Li, S., Chen, J., Liu, D., 2015. The spatial distribution pattern of heavy metals and risk assessment of moso bamboo forest soil around lead–zinc mine in Southeastern China. *Soil Tillage Res.* 153, 120–130. <https://doi.org/10.1016/j.still.2015.05.013>
- 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. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.12.023>
- Zádrapová, D., Titěra, A., Száková, J., Čadková, Z., Cudlín, O., Najmanová, J., Tlustoš, P., 2019. Mobility and bioaccessibility of risk elements in the area affected by the long-term opencast coal mining. *J. Environ. Sci. Heal. Part A* 54, 1159–1169. <https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1633854>
- Zhao, S., Feng, C., Yang, Y., Niu, J., Shen, Z., 2012. Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods. *J. Hazard. Mater.* 241–242, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.023>
- Zhu, X., Yang, F., Wei, C., Liang, T., 2016. Bioaccessibility of heavy metals in soils cannot be predicted by a single model in two adjacent areas. *Environ. Geochem. Health* 38, 233–241. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9711-2>

ANEXOS

Anexo I – Difratogramas de raios X de amostras de solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.



Qtz – Quartzo; Hem – Hematita; Mca – Mica; Kln – Caulinita; Gt – Goethita; Gbs – Gibbsita; Kfs – K-feldspato; Pl – Plagioclase.

Anexo II – Concentrações de Ba, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nas frações trocável (F1), redutível (F2), oxidável (F3) e residual (F4) de solos e resíduos de mineração da área de influência da mina artesanal de ouro de Serra Pelada, Brasil.

Área	Frações do solo				
	F1	F2	F3	F1+F2+F3	Residual
Ba (mg kg ⁻¹)					
Agrícola	189,51 ± 36,54	127,69 ± 133,50	41,11 ± 46,26	358,31 ± 201,99	768,6 ± 654,75
Florestal	137,12 ± 19,72	22,39 ± 8,87	6,85 ± 5,47	166,36 ± 19,44	218,18 ± 42,36
Mineração	144,72 ± 85,30	1207,73 ± 1896,89	27,13 ± 28,74	1379,58 ± 1943,07	3933,07 ± 6911,24
Urbana	118,93 ± 40,32	243,25 ± 135,50	34,62 ± 13,75	396,8 ± 155,49	627,21 ± 382,89
Cr (mg kg ⁻¹)					
Agrícola	ALD ^a	ALD	3,51 ± 3,02	3,51 ± 3,02	235,86 ± 103,11
Florestal	ALD	48,93 ± 5,43	6,86 ± 5,17	55,79 ± 1,50	362,75 ± 264,72
Mineração	6,43 ± 7,17	ALD	2,26 ± 4,58	8,69 ± 7,49	73,36 ± 51,14
Urbana	3,57 ± 1,27	ALD	6,86 ± 6,87	10,43 ± 6,29	156,4 ± 66,69
Cu (mg kg ⁻¹)					
Agrícola	2,13 ± 1,76	5,42 ± 5,46	21,16 ± 11,69	28,71 ± 15,69	295,09 ± 124,78
Florestal	ALD	1,51 ± 0,32	8,51 ± 4,82	10,02 ± 4,50	119,96 ± 57,10
Mineração	11,61 ± 7,63	15,92 ± 6,72	9,81 ± 4,46	37,34 ± 8,81	229,33 ± 114,32
Urbana	16,89 ± 3,13	9,46 ± 3,49	10,77 ± 3,66	37,12 ± 4,58	431,1 ± 583,69
Ni (mg kg ⁻¹)					
Agrícola	2,92 ± 1,35	3,07 ± 3,41	1,31 ± 0,70	7,3 ± 5,02	69,17 ± 35,12
Florestal	0,99 ± 0,66	ALD	ALD	0,99 ± 0,66	50,63 ± 28,00
Mineração	5,91 ± 3,70	14,06 ± 10,25	10,15 ± 8,32	30,12 ± 20,35	96,48 ± 77,87
Urbana	11,33 ± 2,30	18,14 ± 10,00	16,89 ± 6,79	46,36 ± 14,85	95,64 ± 93,05
Pb (mg kg ⁻¹)					
Agrícola	3,53 ± 1,35	4,9 ± 0,90	ALD	8,43 ± 1,79	301,49 ± 113,05
Florestal	1,68 ± 0,32	3,88 ± 0,97	0,49 ± 0,13	6,05 ± 0,89	325,38 ± 242,43
Mineração	2,9 ± 3,17	10,22 ± 5,22	1,77 ± 2,07	14,89 ± 3,82	153,8 ± 71,67
Urbana	ALD	13,85 ± 4,53	ALD	13,85 ± 4,53	221,65 ± 74,97
Zn (mg kg ⁻¹)					
Agrícola	4,48 ± 3,12	5,21 ± 3,97	ALD	9,69 ± 5,92	131,85 ± 58,76
Florestal	ALD	0,49 ± 0,56	0,48 ± 0,13	0,97 ± 0,66	299,23 ± 194,71
Mineração	1,83 ± 2,94	2,03 ± 1,64	ALD	3,86 ± 3,34	203,18 ± 105,14
Urbana	8,5 ± 9,65	11,62 ± 9,47	ALD	20,12 ± 17,38	135,95 ± 121,36

^aAbaixo do limite de detecção.