



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

MAURICIO WILLIANS DE LIMA

**ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS, SEDIMENTOS,
ÁGUA E PEIXES DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS, SUDESTE DO
CRÁTON AMAZÔNICO**

BELÉM/PA

Fev/2019

MAURICIO WILLIANS DE LIMA

**ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS, SEDIMENTOS,
ÁGUA E PEIXES DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS, SUDESTE DO
CRÁTON AMAZÔNICO**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, Programa de Pós-Graduação em Agronomia, como parte das exigências para obtenção do título de Doutor em Agronomia.

Orientador: Prof. Antonio Rodrigues Fernandes

Co-orientadora: Prof. Dulcidéia da Conceição Palheta

BELÉM/PA

Fev/2019

Dados Internacionais de Catalogação na
Publicação (CIP) Sistema de Bibliotecas da
Universidade Federal Rural da Amazônia

Lima, Mauricio Willians de

Elementos potencialmente tóxicos em solos, sedimentos, água e peixes da
província mineral de Carajás, sudeste do cráton amazônico / Mauricio Willians
de Lima. - 2019.

90 f.

Tese (Doutorado em Agronomia) - Programa de Pós-Graduação em Agronomia,
Universidade Federal Rural da Amazônia, Belém, 2019.

Orientador: Dr. Antonio Rodrigues Fernandes

1. Solo - Química. 2. Solo - Atributos físico-químicos . 3. Solo - Constituição
mineralógica . I. Rodrigues Fernandes, Antonio , *orient.* II. Título.

CDD - 631.41

MAURICIO WILLIANS DE LIMA

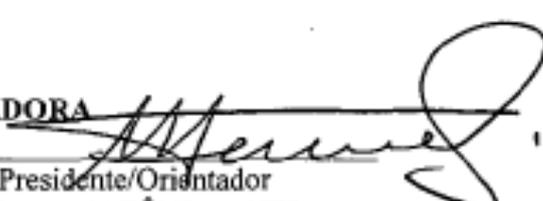
**ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS, SEDIMENTOS,
ÁGUA E PEIXES DA PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS, SUDESTE DO
CRÁTON AMAZÔNICO**

Tese apresentada à Universidade Federal Rural da Amazônia, como parte das exigências do Programa de Pós Graduação em Agronomia, área de concentração Agronomia, para obtenção do título de Doutor.

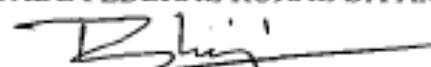
Orientador: Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes
Coorientadora: Prof.^a Dra. Dulcidéia da Conceição Palheta

Aprovado em 27 de Fevereiro 2019.

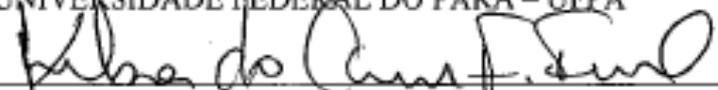
BANCA EXAMINADORA



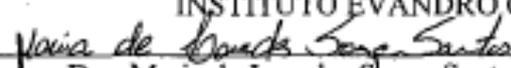
Dr. Antonio Rodrigues Fernandes - Presidente/Orientador
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA - UFRA



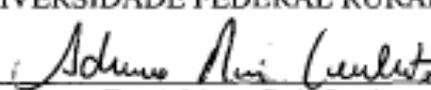
Dr. Maamar El Robrini- 1º. Examinador
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ - UFPA



Dr. Kelson do Carmo Freitas Faial- 2º Examinador
INSTITUTO EVANDRO CHAGAS



Dra. Maria de Lourdes Souza Santos - 3º Examinador
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DA AMAZÔNIA - UFRA



Dr. Adriano Reis Lucheta - 4º Examinador
Instituto Senai de Inovação em Tecnologias Mineraias (ISI-TM)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, a qual sempre recorri nos momentos de dificuldade.

Ao Programa de Pós Graduação em Agronomia pela oportunidade e capacitação e a CAPES pelo apoio financeiro durante todo o período de desenvolvimento da pesquisa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes pela oportunidade, excelente orientação, paciência e dedicação e todo apoio logístico e financeiro para realização desta pesquisa.

Ao Instituto Evandro Chagas do Pará (IEC-PA) e ao Laboratório de Toxicologia Animal pela parceria e apoio nas análises, em especial ao Kelson Faial e Dulcidéia Palheta, respectivamente.

As minhas mães, Cristiane de Assis Aquino de Lima e Marta Lucia do Socorro Lima, que sempre me apoiaram e possibilitaram chegar aonde cheguei, sempre incentivando ao estudo.

Ao meu tio Aquino, minha referência.

Aos irmãos Cristiana, Nelson, Pedro, André e demais familiares.

A todos do grupo LETAM (Laboratório de Elementos Traços na Amazônia), em especial ao Renato, Edna, Yan, Samara, Wendel, Deimid pela significativa contribuição nas coletas, análises e pela amizade.

Aos amigos do CEAFIS, em especial a Daynara, Michel e Raphael, pelo companheirismo e troca de informações nesses 4 anos.

Muito obrigado!

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fig. 1. Reconstrução dos supercontinentes do Paleoproterozoico Columbia e Atlântica. Modificado após Zhao et al. (2002, 2004).	14
Fig. 2. Location of the sampling areas and identification of the geological units of the studied area (Vector data extracted from IBGE).	27
Fig. 3. Mineralogical characterization of the surface soils of the studied area	31
Fig. 4. Box-plot with variation of PTE concentrations (Al and Fe in $g\ kg^{-1}$).	33
Fig. 5. Spatial distribution of Al (a), Fe (b), Ba (c), Cd (d), Co (e), Cu (f), Cr (g), Mo (h), Mn (i), Ni (j), Pb (k), Ti (l), V (m) and Zn (n) in $mg\ kg^{-1}$ found in the soils of the analyzed áreas.	37
Fig. 6. Analysis of the PTE principal components and physical-chemical attributes of the soil.	41
Fig. 7. Localização das áreas de amostragens de água e captura das espécies de peixes	55
Fig. 8. Caracterização mineralógica dos sedimentos de fundo.	60
Fig. 9. X-ray diffractograms de minerais dos sedimentos de fundo do (a) rio Tapirapé, (b) Itacaiunas, (c) Igarapé Gelado-barragem maior, (d) Igarapé Gelado-barragem menor, (e) rio Parauapebas, a jusante da Mina Sosssego, (f) rio Parauapebas, a montante da mina de Cu Sossego.	61
Fig. 10. Valores de (a) pH e concentrações de (b) OD, (c) Al, (d) Ba, (e) Fe, (f) Mn, (g) V e (h) Zn nas águas dos Igarapé Gelado, Parauapebas e Tapirapé.	65
Fig. 11. Distribuição espacial de (a) Cd, (b) Cu, (c) Cr, (d) Ni, (e) Pb e (f) Zn nos sedimentos de fundo dos rios analisados e índices de qualidade PEL e TEL.	68
Fig. 12. Box-Plot com valores calculados para Igeo (A) e FE (B).	70
Fig. 13. Comparação entre o acúmulo de (a) Al, (b) Ba, (c) Cd, (d) Co, (e) Cr, (f) Cu, (g) Fe, (h) Mn, (i) Mo, (j) Ni, (k) Pb, (l) Ti, (m) V e (n) Zn no tecido das espécies analisadas.	75

LISTA DE TABELAS

Table 1. Physical-chemical attributes analyzed in the surface soil samples	29
Table 2. Descriptive statistics of the PTEs contents found in the analyzed area.	32
Table 3. Soil quality reference values (QRVs) for this study, state of Pará and other Brazilian states.....	38
Table 4. Pearson's correlation matrix between the PTE and between the PTE and the physico-chemical attributes of the study area.....	40
Tabela 5. Classificação das classes de Igeo e suas pressupostas características.	57
Tabela 6. Nome comum, científico, hábito e variáveis biométricas das espécies analisadas.....	58
Tabela 7. Parâmetros físico-químicos e EPTs nos rios Igarapé Gelado, Parauapebas e Tapirapé.....	62
Tabela 8. Elementos potencialmente tóxicos e pH dos sedimentos e valores orientadores de qualidade TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level).	67
Tabela 9. Índice de Geoacumulação e Fator de Enriquecimento calculados para os EPTs analisados nas áreas de amostragens	69
Tabela 10. Concentrações de EPTs nos tecidos comestíveis das espécies de Tambaqui, Piau, Curimatã, Acará nas áreas analisadas.....	71
Tabela 11. Fator de bioacumulação determinados para as espécies analisadas em relação a concentração na água e sedimentos.	78
Tabela 12. Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações de EPTs nos peixes e EPTs nos sedimentos e, entre EPTs na água.	80

LISTA DE ABREVIATURAS

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

EFSA: Autoridade Europeia Para a Segurança dos Alimentos

CANGA: Camada superficial de componentes lateríticos, principalmente hidróxido de Fe, formando uma cobertura química e fisicamente resistente aos processos intempéricos e erosivos

CE: Condutividade Eelétrica

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

EPTs: Elementos Potencialmente Tóxicos

FE: Fator de Enriquecimento

FB: Fator de Bioacumulação

ICMBio: Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade

ICP OES: Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Induzido

IGEO: Índice de Geoacumulação

OD: Oxigênio Dissolvido

TEL: Níveis de Efeito Limiar que ocorrem efeitos adversos ocasionalmente

PEL: Níveis de Efeito Prováveis adversos freqüentemente ocorrem

VRQS: Valores de Referência de Qualidade do Solo

.

RESUMO GERAL

O contexto geológico e configuração do cráton amazônico, sobretudo, da província mineral de Carajás (Sudeste do estado do Pará) foram responsáveis pela deposição de variados minerais e Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) em seus solos. Por outro lado, não há informações sobre os impactos causados por esses elementos ao ambiente aquático, sobretudo, a biota aquática e o risco oferecido à saúde humana. Foram determinadas as concentrações de *background* dos elementos potencialmente tóxicos em solos da província mineral de Carajás e Fator de bioacumulação em peixes, no Sudeste do cráton amazônico. Foram selecionados 38 áreas de amostragens, incluindo solos, sedimentos e água. Foram também coletados 58 exemplares de peixes na bacia hidrográfica do rio Parauapebas, Igarapé Gelado e microbacia do rio Tapirapé. Foi previamente realizada caracterização dos atributos físico-químicos e mineralógicos dos solos. Os EPTs nos solos, sedimentos, água e peixes foram determinados por espectrometria de emissão ótica (ICP OES). Os resultados revelaram que os solos possuem elevada acidez e baixa fertilidade, enquanto que a constituição mineralógica é composta principalmente por quartzo, caulinita, hematita, gipsita, goethita e biotita. As concentrações de Background (mg kg^{-1}) determinadas neste estudo foram: Al: 47850; Fe: 34050; Ba: 75,38; Cd: 9,27; Co: 6,36; Cr: 53,55; Cu: 95,96; Mn: 256,44; Mo: 3,74; Ni: 14,62; Pb: 7,84; Ti: 453,34; V: 90,61 e Zn: 37,63. As concentrações de background e Valores de Referência de qualidade dos solos (VRQs) dos EPT são muito elevadas comparadas a outras regiões do Brasil, sobretudo de Ba, Co, Cd, Cr, e Cu que estão acima dos limites estabelecidos pela legislação nacional. Os sedimentos das hidrografias adjacentes a atividade mineral são enriquecidos por Fe, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb e V. As águas do Igarapé Gelado, rio Parauapebas e Tapirapé oferecem risco a proteção das comunidades aquáticas, por apresentarem pH e oxigênio dissolvido, Fe e Mn fora dos padrões de qualidade preconizado pela legislação nacional (CONAMA Nº 357/2005). Os peixes da região possuem concentrações de Al, Fe, Cr e Pb muito acima dos valores recomendáveis para ingestão, resultantes do acúmulo em níveis superiores aos encontrados no ambiente, o que reforça o caráter acumulativo e alertam a possibilidade de possíveis risco à saúde da população consumidora destas espécies.

Palavras chave: Amazônia Central, Contaminação ambiental, qualidade da água, ictiofauna, monitoramento ambiental.

ABSTRACT

The geological context and configuration of the Amazonian Craton, especially of the Carajás mineral province, in the Southeastern state of Pará, were responsible for the deposition of various minerals rich in several potentially toxic elements (EPTs) in their soils. There is no information about the impacts caused by these elements for aquatic environment, especially the aquatic biota and the health risk offered to the population. The aim was determine the concentrations of EPTs in soils, sediments, water and fish from the Carajás Mineral Province. Twenty-four sampling areas were selected from primary or secondary forest soils, 14 from sediments and water. Also, 58 specimens of fish were analyzed of the Parauapebas river basin, Igarapé Gelado and Tapirapé microbasin. Soil and sediment samples were dried, sieved and digested in microwave, while fish samples were dissected, crushed and digested. Physical-chemical and mineralogical attributes were analyzed. The EPTs were quantified by optical emission spectrometry (ICP OES). The results showed that the soils have high acidity and low fertility, with mineralogical constitution composed mainly of quartz, kaolinite, hematite, gypsum, goethite and biotite. The background concentrations of EPTs (mg kg^{-1}) determined in this study were: Al: 47850; Fe: 34050; Ba: 75.38; Cd: 9.27; Co: 6.36; Cr: 53.55; Cu: 95.96; Mn: 256.44; Mo: 3.74; Ni: 14.62; Pb: 7.84; Ti: 453.34; V: 90.61 and Zn: 37.63. EPT background and VRQs concentrations are very high compared to other regions of Brazil, especially for Ba, Co, Cd, Cr, and Cu that are above the limits established by national legislation. The sediments of hydrographs adjacent to mineral activity are enriched by Fe, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb and V. The waters of Igarapé Gelado, Parauapebas and Tapirapé rivers pose a risk to aquatic communities due to their pH and dissolved oxygen, Fe and Mn concentrations above the limits recommended by national legislation. The fish have had concentrations of Al, Fe, Cr and Pb high above the recommended values for human intake. This resulting from accumulation at levels higher than those found in the environment, which reinforces the cumulative nature and alert for possibility of long term health risks of population that uses this resource as food.

Key words: Environmental contamination, Central Amazonia, water quality and Amazonian ichthyofauna, environmental monitoring.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	4
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	5
LISTA DE TABELAS	6
RESUMO GERAL	8
ABSTRACT	9
1 CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL	11
REFERÊNCIAS	16
2 Background concentrations of potentially toxic elements in soils of the Carajás Mineral Province, southeast of the Amazonian Craton	22
Resumo	22
Abstract	23
2.1 Introduction	24
2.2 Material and methods	25
2.2.1. <i>Study area characterization</i>	25
2.2.2 <i>Soil samplings</i>	26
2.2.3. <i>Analysis of the mineral, physical and chemical attributes</i>	27
2.2.4. <i>PTE background concentrations and QRVs determination.</i>	28
2.2.5. <i>Statistical analysis</i>	28
2.3. Results and discussions	29
2.4. Conclusion	41
Referências	42
3 Bioacumulação de EPTs em peixes e concentrações em água e sedimentos de rios sob influência da mineração no Sudeste do Cráton Amazônico	48
Resumo	49
Abstract	50
3.1 Introdução	51
3.2 Material e métodos	53
3. 2.1 <i>Caracterização da área</i>	53
3.2.2 <i>Coleta e análise das amostras</i>	54
3.2.3 <i>Análise Estatística</i>	59
3. 3 Resultados e discussão	59
3.3.1 <i>Caracterização Mineralogia</i>	59
3.3.2 <i>Qualidade da água</i>	61

3. 3.3 EPTs nos sedimentos de fundo	66
3.3.4 EPT na biota nativa.....	71
3.3.5 Fator Bioacumulação.....	78
3.4. Conclusão.....	81
Referências	82
CONCLUSÕES GERAIS	89

1 CONTEXTUALIZAÇÃO GERAL

Os contaminantes metálicos estão naturalmente presentes no ambiente. A cada ano, quantidades significativas de contaminantes de diferentes fontes chegam aos solos, incluindo deposição de partículas aéreas emitidas por diferentes atividades humanas, sobretudo, a mineração (Francés et al., 2017). A contaminação dos ecossistemas aquáticos também aumentou seriamente em todo mundo (Nwabunike, 2016). Atualmente estão entre os ambientes mais severamente alterados ou degradados (Ambedkar et al., 2017). Os Elementos Potencialmente Tóxicos (EPTs) são considerados os poluentes mais persistentes nos ecossistemas, devido à sua resistência a degradação em condições naturais (Arnason e Fletcher, 2003). Altas concentrações de EPTs podem ser depositadas no solo e no meio aquático como resultado da erosão, lixiviação, deposição atmosférica e descarga de águas residuais urbanas e industriais (Soares et al., 1999; Yang e Rose, 2005).

No ambiente aquático, os EPTs podem ser adsorvidos em partículas de sedimento ou acumulados em organismos. Quando não sedimentado, podem ser absorvidos pelos peixes e nesse caso, podem afetar a saúde humana (Adebayo, 2017), por serem uma importante fonte de proteína animal muito consumida (Velusamy et al., 2014). Isto revela a importância do conhecimento das concentrações de EPTs em água, sedimentos e peixes (Adebayo, 2017).

Diante do exposto, o controle da poluição das águas, do ar e dos solos revelam-se como um dos maiores desafios da sociedade moderna (Andrade et al., 2012). Além dos fluxos antropogênicos, os fluxos naturais apresentam-se como importantes fornecedores de elementos potencialmente tóxicos para o ambiente, aproximadamente na mesma ordem de grandeza para parte dos EPTs, tais como Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb e Zn (Feio e Dall’Agnol, 2012).

Assim, é de primordial importância discriminar os teores geogênicos naturais e a contribuição antropogênica de EPTs (Albanese et al., 2006), levando em consideração os aspectos resultantes de evolução geológica em solos (Baize, 1997). A geoquímica natural pode mudar regionalmente por influência de geologia básica, assim como padrões de distribuição de elementos que podem se alterar por influência da natureza litológica (Galan et al., 2008).

Neste sentido, o estabelecimento de valores de background geoquímico como medida relativa para distinguir concentrações naturais de elementos potencialmente

tóxicos dos teores antrópicas apresenta-se como importante instrumento utilizado nas ciências ambientais modernas (Rodrigues e Júnior, 2009).

Os valores são considerados "confiáveis" (isto é, livres de contaminação antropogênica) se não excederem a faixa de concentração "normal" de elementos EPTs encontrados nas rochas que originam os solos (Kabata-Pendias e Dudka, 1992) Para isso, adotam-se métodos diretos que utilizam amostras não afetadas por atividades antropogênicas, usando valores estatísticos simples, como a mediana ou a média, para estimar as concentrações de *background* (Blonda e Valenzano, 2014; Pinto et al., 2015).

Por outro lado, algumas precauções devem ser tomadas na adoção de valores de *background*, uma vez que, a deposição antropogênica pode fornecer certos oligoelementos para os solos (Cicchella et al., 2005; Albanese et al., 2007), principalmente próximos as áreas de mineração (Frances et al., 2017). Assim, a adoção de concentrações de *baseline* geoquímica são utilizadas para este tipo de avaliação, pois representam condições de possibilidade de impacto humano sobre o meio ambiente (Chen e Harris, 1999; Wei e Wen, 2012).

O termo "*baseline* geoquímico" oficialmente apresentado em 1993 no âmbito do Programa Internacional de Correlação Geológica refere-se à variação natural na concentração de um elemento no ambiente de superfície, em determinado lugar e hora (Salminen e Gregorauskiene, 2000). O *baseline* geoquímico deve ser determinado separadamente para cada EPT pesado em regiões geologicamente diferentes, caso contrário, podem ser inferiores às concentrações naturais (*background*) (Alonso Rojo et al., 2004). Desta forma, a determinação de *baseline* é considerada de interesse, não só do ponto de vista científico, mas também como ferramenta para monitoramento ambiental e definição de políticas de desenvolvimento sustentável (Pinto et al., 2017).

Em solos desenvolvidos em rochas cristalinas ibérico do sul (Oeste da Espanha), foram verificadas *baseline* geoquímico caracterizado por altas concentrações de oligoelementos potencialmente tóxicos, tais como As, Cu, Pb, e Zn (Galan et al., 2008). Na região de Baikal-Patom, na zona de Bodaibo (Rússia), a sedimentação neoproterozoica, a mineralização e especialização geoquímica foram responsáveis pelos depósitos para Fe, Mg, Mn, P, Au, Ag, Ni, Co, Cu, Zn e Pb, justificando suas elevadas concentrações naturais (Nemerov et al., 2010). No Sul do Craton Siberiano, a diversidade de depósitos de minerais é explicada pela sedimentação associado ao vulcanismo riftogênico, refletindo suas características geodinâmicas em grandes depósitos de Au (Budyaka et al., 2016). Os solos em torno do depósito de minério de

ferro em Itakpe (Norte Nigéria Central), apresentam graus significativos de contaminações em relação ao Fe, Ni, Cd e Pb (Ameh et al., 2017).

Diversos estudos foram desenvolvidos para determinar o *baseline geoquímico* para oligoelementos em solos do Alaska (Crock et al., 1992), nordeste da Espanha (Tobias et al., 1997a), solos da China (Wang, 1994) e estudos geoquímicos (Oliveira et al., 1998).

No Brasil, os valores médios de concentração de EPTs são bastante heterogêneos, devido a sua grande variabilidade geológica e pedológica. Por isso, é importante que a adoção dos valores de referência de qualidade seja adequada às especificações locais (Andrade et al., 2012). Os valores referência de qualidade para solos de Pernambuco mostraram que os teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co eram menores que os de outras regiões do País, com litologia mais máfica, diretamente relacionados aos minerais ferromagnesianos (Biondi e al., 2011). Em Ouro Preto (Minas Gerais-Brasil), os solos do parque estadual do Itacolomi foram encontrados teores anômalos de Fe, Mn, As e Al associados aos materiais de origem que eram constituídos por quartzitos ferruginosos, cangas, xistos, filitos e quartzitos sericíticos. Por se tratar de uma área de conservação com menor possibilidade de interferência antrópica, tais anomalias são reflexos de sua litologia (Andrade et al., 2012).

Os teores naturais médios encontrados para os solos de floresta nativas de Rondônia, Mato Grosso e Pará foram baixos em relação a outros países e estados brasileiros (Alleoni et al., 2013). Tais resultados foram atribuídos às características físicas e químicas e ao material de origem dos solos da região, bastante intemperizados e com predominância de caulinita na fração argila.

As concentrações de EPTs verificados nos solos do Espírito Santo não produziram valores de referência substancialmente superiores aos obtidos para solos brasileiros e de outros países (Paye et al., 2010). No Rio Grande do Norte as variações nas concentrações de EPTs nos solos estavam dentro dos limites estabelecidos pela legislação nacional. A origem desses elementos foi associada aos fatores e processos de formação dos solos (Preston et al., 2014).

Nos últimos anos no Brasil, as pesquisas avançaram muito para obtenção dos valores orientadores de elementos potencialmente tóxicos em solos. Por outro lado, apesar de alguns estados terem definindo os VRQs, ainda há carência muito grande de resultados para algumas regiões (Alleoni et al., 2013), em decorrência das dimensões terrestres de cada estado e suas características geológicas.

As alterações na composição geoquímica dos solos podem resultar na liberação dos EPTs para o meio ambiente e causar danos aos vegetais, animais e população. Porém, os estudos mostrados revelam que a distribuição desses elementos, em muitos casos, ainda são influenciados pela litologia do material de origem. O processo de formação dos continentes é um exemplo disso. Durante a montagem e dissolução de Rodínia e a formação de Gondwana, várias fases de mineralização e processos metalogênicos ocorreram dando origem a vários depósitos minerais, incluindo Au, Pd, Sn, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Pb, U, P₂O₅, Ta, W, Li, Be e pedras preciosas (Teixeira et al., 2007).

Os blocos cratônicos da América do Sul foram acumulados de 2,2 a 1,9 Ga e as várias fases de mineralização ocorreram sequencialmente durante a evolução de Atlântica, envolvendo Au, U, Cr, W e Sn. Desta forma, ocorreu a nova configuração para Atlântica, incluindo a maioria das províncias pré-cambrianas pertencentes ao atual continente sul-americano (Amazônia, São Francisco, Rio de La Plata e Borborema, juntamente com o Craton da África Ocidental e os blocos de Yilgarn e Pilbara de Austrália Ocidental) (Fig. 1) (Teixeira et al., 2007).

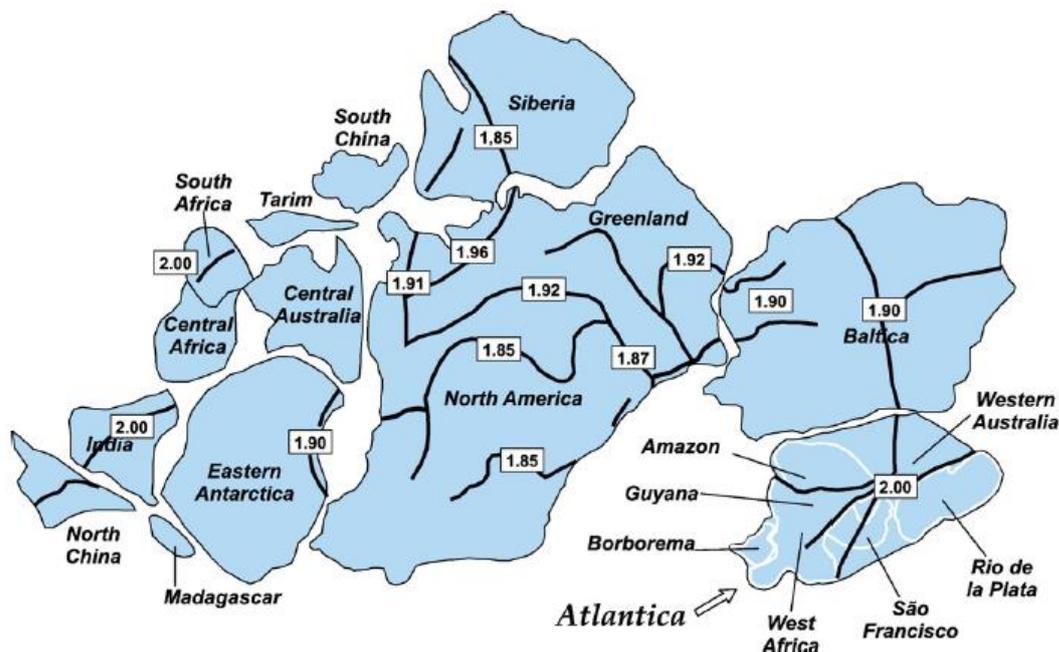


Fig. 1. Reconstrução dos supercontinentes do Paleoproterozoico Columbia e Atlântica. Modificado após Zhao et al. (2002, 2004).

O contexto baseia-se na hipótese de que os grandes depósitos de ferro da bacia de Hamersley junto com os da Venezuela (Complexo de Imatoca) e outros do Brasil (Quadrilátero Ferrífero, Itabira e Guanhães) faziam parte da mesma bacia, que evoluiu

entre 2,52 e 2,42 Ga (Babinski et al., 1993). Merece mencionar que a Bacia da Serra dos Carajás (Norte do Brasil) é mais antiga, contendo a maior reserva de minério de Fe do mundo (18 bilhões de toneladas de hematita), depositado entre 2,75 e 2,74 Ga (Trendall et al., 1998).

A região metalogênica de Carajás é considerada um dos principais distritos mineralizados do mundo (Machado et al., 1991), fazendo do Brasil o segundo maior produtor de minério de ferro (IBRAM, 2013). Localizada na parte sudeste do Craton Amazônico (Sudeste do Pará), a província é o principal núcleo archeano do craton (Almeida et al., 2011; Feio et al., 2013), sendo composta por rochas metavulcânicas e metassedimentares com alto grau de depósitos de ferro, juntamente com recursos significativos de Cu, Mn, Au, Ag e Cr (Konhauser et al., 1995).

Na região, em meio à Floresta Tropical do sul da Amazônia, encontram-se diversos platôs de variadas dimensões, associados às formações de vegetação aberta sobre canga ferrífera. O relevo e o conjunto de condições climáticas e geológicas característicos de Carajás tornaram possível a coexistência de paisagens diferentes, que incluem solos tropicais profundos cobertos por Florestas Ombrófilas, lado a lado com vegetações ora florestais, ora abertas, de caráter estacional, nas vertentes escarpadas e em alguns relevos mais altos, com coberturas pedológicas muito pouco desenvolvidas (Schaefer et al., 2008). A presença de vegetações abertas, savanizadas na Amazônia, no caso de Carajás, representam verdadeiras áreas abertas (clareiras) dominadas pela vegetação de canga (Secco e Mesquita, 1983), e são um ambiente de enclave dentro do domínio da floresta tropical.

As águas que drenam a região de Carajás também possuem altas concentrações de EPTs, tais como Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Mo, Co, Mn, Rb, Ba, B, I e Se (Konhauser et al., 1995). Embora essas concentrações possam estar associadas à riqueza mineral local, deve-se considerar que muitos dos rios inundam completamente áreas florestais sem influência antropogênica (Konhauser et al., 1995). Isto pode contribuir naturalmente para o aporte de elementos para os solos e recursos hídricos. Assim, o enriquecimento natural do solo e dos recursos hídricos das áreas adjacentes pode ser prejudicial a flora e fauna da região (Nwabunike, 2016), e por exemplo, causar problemas para saúde da população que se alimenta dos peixes.

As concentrações de elementos potencialmente tóxicos no solo são muito variáveis e o uso de VRQs de outros países, outras regiões do Brasil ou até mesmo os VRQs do estado, são pouco adequados para áreas com geologia diferente e abundante

em depósitos minerais. Assim sendo, se faz necessário a determinação de background e VRQs, bem como baseline para sedimentos e águas, visando avaliações de impactos ambientais nos solos, sedimentos e recursos hídricos, nas áreas sob influência dos depósitos minerais.

O contexto geológico e processo de formação da província mineral de Carajás produziram em seus solos profundas alterações, com distribuição substancialmente anômalas de EPTs, inclusive em suas bacias hidrográficas e sedimentos, podendo ser absorvidos pela biota aquática e oferecer risco a saúde humana.

Diante do exposto, as hipóteses deste estudo são que os (i) solos de mata nativa da região são naturalmente ricos em EPTs, por outro lado, como estão inseridos em um complexo de exploração mineral associado ao forte efeito pluviométrico, (ii) o clima e as perturbações no solo liberam e transportam esses EPTs para rios e sedimentos, (iii) que por sua vez, são progressivamente incorporado pelos peixes nativos.

Nesse sentido, o trabalho foi dividido em dois capítulos para avaliar se os solos de mata nativa da região são naturalmente enriquecidos por EPTs, dimensionando a possibilidade de serem transportados para outros sistemas, tais como água, biota e sedimentos. Assim, o objetivo do primeiro capítulo foi determinar as concentrações de background e VRQs de solos de mata nativa na região de Carajás. O objetivo do segundo capítulo foi avaliar a qualidade da água e dos sedimentos das hidrografias da região e, se concentrações de EPTs no tecido das espécies nativas oferecem risco a saúde da população que utiliza este recurso como fonte de proteína.

REFERÊNCIAS

- ADEBAYO, I. A. Determination of Heavy Metals in Water, Fish and Sediment from Ureje Water Reservoir. **Fisheries and Oceanography**, v. 4, n. 1, p. 4, 2017.
- ALBANESE, S.; VIVO, B.; LIMA, A.; CICHHELLA, D. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). **J Geoch. Expl.**, v. 93, n. 1, p. 21–34, 2006.
- ALLEONI, L. R. F.; FERNANDES, A. R.; SANTOS, S. N. Valores de referência de elementos potencialmente tóxicos nos estados do Pará, Rondônia e Mato Grosso. **Boletim SBCS**, v. 38, n. 1, p. 18-21, 2013.
- ALMEIDA, J. A. C.; ALL'AGNOL, R.; OLIVEIRA, M. A.; MACAMBIRA, M. J. B.; PIMENTEL, M. M.; REAMEO, O .T.; GUIMARÃES, F.V.; LEITE, A. A. S. Zircon geochronology and geochemistry of the TTG suites of the Rio Maria granite-greenstone

terrane: Implications for the growth of the Archean crust of Carajás Province, Brazil. **Precambrian Res.**, v. 187, p. 201-221, 2011.

ROJO, A. P.; FRANCÉS, S. F.; SÁNCHEZ, G. A.; AYUSO, A. E. Baseline concentrations of heavy metals in native soils of the Salamanca and Valladolid provinces, Spain. **Arid Land Res. Manag.**, v. 18, p. 241–250, 2004.

AMBEDKAR, G.; KMALAKKANNAN, J.; MUNIYAN, M. Assessment of some heavy metals in the selected freshwater fish species collected from Veeranam Lake Cuddalore District, Tamil Nadu, India. **World Scientific News**, v. 81, n. 2, p.235-245, 2017.

AMEH, E. G.; KOLAWOLE, M. S.; IDAKWO, S. O.; AMEH, C. O.; Gabrielimeokparia, E. Distributional Coefficients and Enrichment Studies of Potentially Toxic Heavy Metals in Soils Around Itakpe Iron-Ore Mine, North Central Nigeria. **Earth Science Research**, v. 6, n. 1, p. 85-96, 2017.

ANDRADE, L. N.; LEITE, M. G. P.; BACELLAR, L. A. P. Composição mineralógica e geoquímica dos solos do parque estadual do Itacolomi - Ouro Preto/MG. **Quaternary and Environmental Geosciences**, v. 03, n. 1-2, p. 01-08, 2012.

ARNASON, J. G.; FLETCHER, B. A. A 40+Year Record of Cd, Hg, Pb, and U Deposition in Sediments of Patroon Reservoir, Albany Country, NY, USA, **Environmental Pollution**, v. 123, p. 383-391, 2003.

BABINSKI, M.; CHEMALE JÚNIOR, F.; SCHMUS, V. W. R. A idade das formações ferríferas bandadas do Supergrupo Minas e sua correlação com aquelas da África do Sul e Austrália. Anais do II Simpósio Sobre o Craton do São Francisco, Salvador, Bahia, Brazil, 1993. pp. 152–153.

BAIZE, D. **Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols**. INRA, Paris. 408 pp. 1997.

BIONDI, C. M.; NASCIMENTO, C. W. A.; FABRICIO NETA, A. B.; RIBEIRO, M. R. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 35, p.1057-1066, 2011.

BLONDA, M.; VALENZANO, B. Proposal of procedure to determine metals and metalloids background values in contaminated soils. Case study of a national interest site in South Italy. **Desalination Water Treat.**, v. 52, p. 1171–1176, 2014.

BUDYAKA, A. E.; GORYACHEV, N. A.; SKUZOVATOV, S. Y. U. Geodynamic Background for Large-Scale Mineralization in the Southern Environs of the Siberian Craton in the Proterozoic. **Doklady Akademii Nauk**, v. 470, n. 5, pp. 562–565, 2016.

CICHELLA, D.; VIVO, B.; LIMA, A. Background and baseline concentration values of elements harmful to human health in the volcanic soils of the metropolitan provincial area of Napoli (Italy). **Geochem. Explor. Environ. Anal.**, v. 5, p. 29–40, 2005.

CROCK, J. G.; SEVERSON, R. C.; GOUGH, L. P. Determining baselines and variability of elements in plants and soils near the Kenai National Wildlife Refuge, **Water, Air, and Soil Pollution**, Netherlands, v.63, n.3/4, p.253-271, 1992.

FEIO, G. R. L.; DALL'AGNOL, R. Geochemistry and petrogenesis of the Mesoarchean granites from the Canaã dos Carajás area, Carajás Province, Brazil: Implications for the origin of Archean granites. **Elsevier. Lithos**, v. 154, p. 33–52, 2012.

FEIO, G. R. L.; DALL'AGNOL, R.; DANTAS, E. L.; MACAMBIRA, M. J. B.; SANTOS, J. O. S.; ALTHOFF, F. J.; SOARES, J. E. B. Archean granitoid magmatism in the Canaã dos Carajás area: Implications for crustal evolution of the Carajás province, Amazonian craton, Brazil. **Precambrian Res.** v. 227, p.157-185, 2013.

GALAN, E.; FERNANDEZ-CALLANI, J.C.; GONZALES, I.; APARICIO, P.; ROMERO, A. Influence of geological setting on geochemical baselines of trace elements in soils. Application to soils of South-West Spain. **J. Geoch. Expl.**, v. 98, n.3, p. 89–106, 2008.

HAMON, R. E.; MCLAUGHLIN, M. J.; GILKES, R. J.; RATE, A. W.; ZARCINAS, B.; ROBERTSON, A.; COZENS, G.; RADFORD, N.; BETTENAY, L. Geochemical indices allow estimation of heavy metal background concentrations in soils. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 18, p. 6, 2004.

KONHAUSER, K. O.; FYFE, W. S.; ZANG, W.; BIRD, M. I.; KRONBERG, B. I.; Advances in Amazonian Biogeochemistry. In: **Chemistry of the Amazon**. Editor(s): SEIDL, P. R.; GOTTLIEB, O. R.; KAPLAN, M. A. C. American Chemical Society, 1995, pp 208–247.

KABATA-PENDIAS, A.; DUDKA, S.; CHLOPECKA, A.; GAWINOWSKA, T. Background levels and environmental influences on trace metals in soils of the temperate humid zone of Europe, In: **Biogeochemistry of Trace Metals**, edited by D. C. Adriano, Lewis, Boca Raton, Fla. 1992, pp. 61– 84.

MACHADO, N.; LINDENMAYER, Z.; KROGH, T. E.; LINDENMAYER, D. Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. **Precambrian Research**, v. 49, p. 329-354, 1991.

NEMEROV, V. K.; STANEVICH, A. M.; RAZVOZZHAEVA, E. A.; BUDYAK, A.E.; KORNILOVA, T.A. Biogenic sedimentation factors of mineralization in the

Neoproterozoic strata of the Baikal–Patom region, **Russ. Geol. Geophys**, v. 51, n. 5, p. 572–586, 2010.

NWABUNIKE, M. O. The Effects of Bioaccumulation of Heavy Metals on Fish Fin Over Two Years. **Fisheries Livest Prod**, v. 4, n. 2, p. 7, 2016.

OLIVEIRA, T. S.; COSTA, L. M.; CRUZ, C. D. Importância relativa dos metais pesados do solo na identificação e separação de materiais de origem. **Revista Ceres**, Viçosa, v.45, n. 260, p.359-371, 1998.

PAYE, H. S.; MELLO, J. W. V.; ABRAHÃO, W. A. P.; FILHO, E. I. F.; DIAS, L. C. P.; CASTRO, M. L. O.; MELO, S. B.; FRANÇA, M. M. Valores de Referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 34, p. 2041-2051, 2010.

PINTO, C. M. M. S.; SILVA, E.F.; SILVA, M.M.V.G.; MELO-GONÇALVES, P. Heavy metals of Santiago Island (Cape Verde) top soils: Estimated background value maps and environmental risk assessment. **J. Afr. Earth Sci.**, v. 101, p.162–176, 2015.

CHEN, M.; MA, L.Q.; HARRIS, W.G. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. **J. Environ. Qual.**, v. 25, p.1173–1181, 1999. PINTO, C. M.; SILVA M.; SILVA, E. A. F.; DINIS, P. A.; ROCHA, F. Transfer processes of potentially toxic elements (PTE) from rocks to soils and the origin of PTE in soils: A case study on the island of Santiago (Cape Verde). **J. Geochem. Explor.**, v. 14, n.9, p. 2017.

PRESTON, W.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; JUNIOR, V. S. S.; SILVA, W. R.; FERREIRA, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **R. Bras. Ci. Solo**, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

RODRIGUES, A. S. L.; JÚNIOR, H. A. N. Valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. **Rem: Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 62, n. 2, p. 155-165, 2009.

SALMINEN, R.; GREGORAUSKIENE, G. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in áreas differing in basic geology. **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 647–653, 2000.

SANTOS-FRACÉS, F. ; GRANA, A. M.; ROJO, P. A.; SANCHEZ, A. G. Geochemical Background and Baseline Values Determination and Spatial Distribution of Heavy Metal Pollution in Soils of the Andes Mountain Range (Cajamarca-Huancavelica, Peru). **Int. J. Environ. Res. Public Health**, v. 14, n. 8, p. 22, 2017 .

- SCHAEFER, C.E.G.R.; SIMAS, F.N.B.; MENDONÇA, B.A.F.; SABOYA, A.S.; FERREIRA JÚNIOR, W.G.; NUNES, J.A. CORREA, G.R. 2008. Geodiversidade dos Ambientes de Canga na Região de Carajás – Pará. Relatório técnico Vale do Rio Doce. 75 p.
- SECCO, R.S. Mesquita, A.L. 1983. Notas sobre a vegetação de Canga da Serra Norte - I. Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi (Botânica), 59: 1-13.
- SOARES, H. M. V. M.; BOAVENTURA, R. A. R.; MACHADO, A. A. S. C.; SILVA, E. J. C. G. Sediments as Monitors of Heavy Metal Contamination in the Ave River Basin (Portugal): Multivariate Analysis of Data. **Environmental Pollution**, v. 105, p. 311-323, 1999.
- TEIXEIRA, J. B. G.; MISI, A.; SILVA, M. G. Supercontinent evolution and the Proterozoic metallogeny of South America. **Gondwana Research**, v. 11, p. 346–361, 2007.
- TOBIAS, F. J.; BECH, J.; ALGARRA, P. S. Establishment of the background levels of some trace elements in soils of NE Spain with probability plots. **The Science of Total Environment**, Amsterdam, v.206, p.255-265, 1997.
- TRENDALL, A.F.; BASEI, M. A. S.; LAETER, J. R.; NELSON, D. R. SHRIMP zircon U–Pb constraints on the age of the Carajás Formation, Grão Pará Group, Amazon Craton. *Journal of South American Earth Sciences*, v. 11, p. 265–277, 1998.
- VELUSAMY, A.; KUMAR, P. S.; RAM, A.; CHINNADURAI, S.; Bioaccumulation of heavy metals in commercially important marine fishes from Mumbai Harbor, India. *Marine Pollution Bulletin*, v. 81, p.218–224, 2014.
- WANG, H. K. Research methodology for determining background levels of trace elements in Chinese soils. **Environmental Geochemistry and Health**, (Special Issue), Amsterdam, p.39-413, 1994.
- WEI, C.; WEN, H. Geochemical baselines of heavy metals in the sediments of two large freshwater lakes in China: Implications for contamination character and history. *Environ. Geochem. Health*, v. 34, p. 737–748, 2012.
- YANG, H.; ROSE, N. Trace Element Pollution Records in Some UK Lake Sediments, Their History, Influence Factors and Regional Differences. **Environment International**, v. 31, p. 63-75, 2005.
- ZHAO, G.; SUN, M.; WILDE, S.A.; LI, S. A Paleo-Mesoproterozoic supercontinent: assembly, growth and breakup. **Earth-Science Reviews**, v. 67, p. 91–123, 2004.

ZHAO, G.C.; Cawood, P.A.; Wilde, S.A.; Sun, M. Review of global 2.1–1.8 orogens: implications for a pre-Rodinia supercontinent. **Earth-ScienceReviews**, v. 59, p. 125–162, 2002.

2 Background concentrations of potentially toxic elements in soils of the Carajás Mineral Province, southeast of the Amazonian Craton

^{1*}Lima, M. W.; ²Palheta, D. C.; ³Faial, K. C. F.; ¹Hamid, S. S.; ¹Souza, E. S.; ¹Teixeira, R.A. ¹Fernandes, A. R.

¹Institute of Agricultural Sciences, Federal Rural University of Amazon, (ICA-UFRA), C. P. 917, Belém 66077-530, PA, Brazil

²Institute of Animal Health and Production, Federal Rural University of Amazon, Belém 66077-530, PA, Brazil

³Institute Evandro Chagas, Highway BR-316 km 7 s/n - Levilândia - 67030-000 – Ananindeua, Pará, Brazil

*mauricio_willians@hotmail.com

Resumo

O conhecimento das concentrações de background de elementos potencialmente tóxicos (EPT) em solos da Província Mineral de Carajás (PMC), constitui uma ferramenta indispensável à exploração sustentável e ao desenvolvimento de política ambiental, por se tratar de uma microrregião metalogênica. Foi estabelecido as concentrações background de EPTs em solos da PMC, no sudeste do Cráton Amazônico. As concentrações de Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP OES). As análises mineralógicas revelaram alto grau de variabilidade na constituição mineral, principalmente nos solos da região de Parauapebas (PA) e Canaã dos Carajás (PA). A variabilidade dos atributos físico-químicos e mineralógicos contribuíram para variação nas concentrações de EPTs. Foram observadas elevadas concentrações de background de Al, Fe, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, V e, principalmente os EPT Cd, Cu, Cr, Ba e Co, que tiveram concentrações superiores aos valores de prevenção definidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente do Brasil (CONAMA 357/2005). Os valores de referência de qualidade do solo (VRQs) foram superiores aos determinados para maioria dos estados brasileiros e outras áreas do estado do Pará, com proporção 38 vezes maiores para o Cd (38x>Cd), 21x > Cu, 16x> Mo, 12x > Al, 7x >Ba e Zn, 6x >Fe, Cr, Mn, 3x > Ni e 2x> Pb. As elevadas concentrações de background e VRQs de EPTs revelam que a região é fortemente influenciada pelo material de origem, rico em depósitos

ferruginosos e outros minerais associados. Os resultados são uma importante ferramenta para o estabelecimento de padrões de qualidade de solos e políticas públicas de proteção ambiental em regiões naturalmente enriquecidas por EPT.

Palavras chave: Amazônia Central, anomalia de metais, contaminação por metais, canga ferrífera.

Abstract

The knowledge of background concentrations of potentially toxic elements (PTE) in soils of the Carajás mineral province (CMP) is an indispensable tool for sustainable exploration and the development of environmental policy, since it is a metallogeny microregion. The background concentrations of PTEs on CMP soils were established in the southeast of the Amazonian Craton. The concentrations of Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V and Zn were determined by optical emission spectrometry (ICP OES). The mineralogical analyzes revealed a high degree of variability in the mineral constitution, especially in the soils of Parauapebas and Canaã dos Carajás region. The variability of physical-chemical and mineralogical attributes contributed to variation in PTE concentrations. High background concentrations of Al, Fe, Cr, Mn, Mo, Ni, Ti, V and, in particular, the PTE concentrations of Cd, Cu, Cr, Ba and Co were greater than the prevention values defined by Conselho Nacional de Meio Ambiente do Brasil (Brazilian National Council of Environment). Soil quality reference values (QRVs) were greater than those determined for most Brazilian states and other areas in the state of Pará, with a 38-fold higher proportion for Cd ($38x > Cd$), $21x > Cu$, $16x > Mo$, $12x > Al$, $7x > Ba$ e Zn , $6x > Fe$, Cr , Mn , $3x > Ni$ and $2x > Pb$. The high background concentrations and QRVs of PTEs show that the region is strongly influenced by the source material, rich in ferruginous deposits and other associated minerals. The results are an important tool for establishing soil quality standards and public policies for environmental protection in regions naturally PTE enriched.

Keywords: Central Amazon, metal anomaly, contamination by metals, ferruginous canga.

2.1 Introduction

Potentially toxic elements (PTEs) originate from lithogenic sources via pedogenesis, and are usually found at low concentrations in soils. They do not offer any contamination risk to the ecosystem (Fernandes et al., 2018). The occurrence of high PTE concentrations may result from man-made activities such as urbanization, industrial activities, mining, farming or may be of natural origin in areas with geochemically unusual rock types or areas with high mineral deposit potential (Reimann et al., 2016). The areas located on uncommon geological formations may present a risk of PTE toxicity, depending on the bioavailability of the element (Reimann et al., 2018), which is facilitated by exposure to the weathering agents.

The various stages of mineralization that occurred in the South American craton blocks involving Paleoproterozoic Atlantica, the formation of continents in western Gondwana Phanerozoic, were responsible for several mineral deposits (Teixeira et al., 2007). In this context, the large reservoirs of Fe (Iron Quadrangle, Itabira and Guanhães) were part of the same basin, which evolved between 2.52 and 2.42 Ga (Babinski et al., 1993).

In Brazil, Iron Quadrangle (IQ) deposits occur mainly in Minas Gerais and in Carajás Mineral Province, in Pará. In both cases, soils have many physical and chemical peculiarities associated with a range of varied substrates, such as: Fe-rich canga, itabirite canga, limonite canga, detrital lateritic coverings, fractured canga, hematite ore bodies, compact hematite, itabirites, dolomitic itabirites, meta-ultrabasic rocks, phyllites intercalated with itabirites, laterite bauxite and many others (Schaefer et al., 2015) that are naturally rich in PTE (Berni et al., 2014).

The peculiar characteristics resulting from its formation process associated with the source material and pedogenetic events, result in the diversity of naturally occurring PTE in soils (Teixeira et al., 2007), making this a very vulnerable region. The extensive area of mineral exploration in the state has caused deep environmental, economic, social and cultural changes. The intensification of mineral exploration and the increase in human presence in recent years in the region has an impact on the environment, which may represent a risk to the ecology and to the the health of the population, mainly due to the increase in the concentration of PTEs in soils, sediments and water resources (Santos et al., 2017).

This reveals that the PTE geochemical determination under natural conditions (Background) is paramount for the establishment of soil quality standards as well as the

establishment of quality reference values (QRV). The definition of background and QRV values is important to monitor possible temporal changes in soil composition and quality, therefore, promoting the establishment of public policies related to environmental protection and human health (Fernandes et al., 2018).

Obtaining QRVs for each region in the country represents a chance to significantly advance in environmental monitoring, risk estimates, prevention of contamination or intervention of areas that are already contaminated (Fernandes et al., 2018). A number of countries, such as the United States (Chen et al., 1999), China (Chen et al., 1991), Spain (Martinez-Lladó et al. 2008) and Cuba (Alfaro et al., 2015), farming areas in the south and north of Spain (Reimann et al., 2018) established QRVs of the PTEs aiming soil monitoring.

In Brazil, the background concentrations and QRV of PTEs are quite heterogeneous, due to the geological and pedological characteristics of the soils of each region. In order to determine the QRVs, studies were carried out only in few Brazilian states (Fadigas et al., 2006; Biondi et al., 2011a; Paye et al., 2010; Copam, 2011; Santos and Alleoni, 2013; Preston et al., 2014; Almeida Junior et al., 2016; Cetesb, 2016; Sena, 2017; Fernandes et al., 2018; Nogueira et al., 2018), nevertheless, the studies are rare in mineral areas or provinces.

Therefore, the determination of background concentrations and definition of QRVs in the Amazonian Iron Quadrangle is an important tool for assessing environmental quality, identifying potential risks to the ecosystems of the region and to the health of the population, besides being a basic tool for environmental monitoring of these areas. The objective of this study was to determine the background concentrations and QRVs of PTEs in native forest soils in the Carajás mineral province, southeast of the Amazonian Craton.

2.2 Material and methods

2.2.1. Study area characterization

The South American craton blocks were accumulated during the various phases of mineralization and metallogeny processes that occurred between 2.2 and 1.9 Ga, giving rise to several mineral deposits including Au, Pd, Sn, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Pb, U, P₂O₅, Ta, W, Li, Be (Teixeira et al., 2007).

The Amazon Craton is one of the largest in the world, located on the South American Platform (Tassinari and Macambira, 2004). In the south-eastern portion of

this craton is the PMC (Grainger et al., 2008), famous for hosting several world-class mineral deposits (Teixeira et al., 2007), encompassing the largest reserves of Fe in the world (Paradella et al., 2006; Cabral et al., 2013). The context is based on the hypothesis that the large Fe deposits of the Hamersley basin together with those of Venezuela (Imataca Complex) and others from Brazil (Iron Quadrangle, Itabira and Guanhões) were part of the same basin, which evolved between 2.52 and 2.42 Ga (Babinski et al., 1993).

As a result, over intense magmatic-hydrothermal process, a highly mineralized metallogeny region was formed (Melo et al., 2014), characterized by generalized changes of Na, Na-Ca (tens to hundreds of square kilometers), with more distinct zones of Fe-K alteration (feldspar or sericite, or albite and biotite, or biotite and chlorite), and the presence of a large amount of epigenetic magnetite and Fe-rich hematite, with canga of minerals typically including apatite, actinolite, calcite and quartz (Robert and Bell, 2010).

The PMC is divided into two tectonic domains, the Mesoarchean Maria river, located in the southern part of the province and the Mesoarchean to Neoproterozoic in the northern sector of Carajás (Cunha et al., 2016). Their soils are highly adapted to the pedogenetic processes and the difficult environmental conditions marked by the large variation of the water availability, forming shallow soils and with high PTEs (Vincent and Meguro, 2008).

2.2.2 Soil samplings

Sampling areas (Fig. 2) were regularly established to evaluate the spatial distribution of PTEs by using localization in relation to relief and native vegetation as criterion. The soils of the region are classified as type Oxisols Corrugated relief, Ultisols strong relief corrugated and wavy, Alicos, A moderate, and clay texture.

Surface soil samples (A horizon, 0–20 cm) from 24 representative soil profiles were collected in the areas of native vegetation and/or ancient reforestation in the municipalities of Canaã dos Carajás, Parauapebas and Marabá, state of Pará. Soil samples were obtained from forest areas, respecting a minimum distance of 100 m areas of human influence. Soil samples were taken with a Dutch auger. Each sample was composed of three subsamples, totaling 1.5 kg per sampling point, and then stored in sterilized polyethylene bags. Sampling areas (Fig. 2) were regularly established to evaluate the spatial distribution of PTEs, using the location in relation to the relief and native vegetation as criterion.

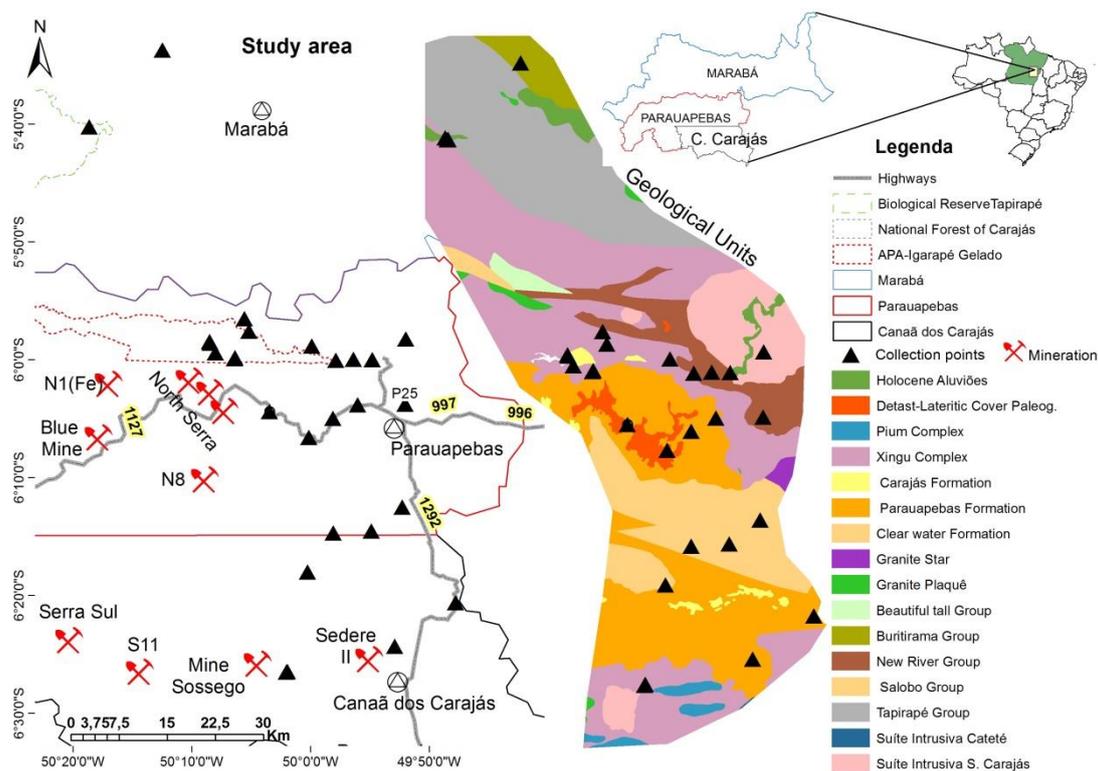


Fig. 2. Location of the sampling areas and identification of the geological units of the studied area (Vector data extracted from IBGE).

2.2.3. Analysis of the mineral, physical and chemical attributes

The samples were homogenized and air dried, then sieved (<2 mm) and stored in polyethylene containers. The pH was determined in soil suspension: water: (1: 2.5) and KCl 1 mol L⁻¹ solution. The exchangeable cations Ca²⁺, Mg²⁺ and Al³⁺ were extracted using 1 mol L⁻¹ KCl. Al³⁺ was quantified by titration using NaOH 0.025 M and, Ca²⁺ and Mg²⁺ were quantified by complexometry using 0.0125 mol L⁻¹ EDTA. Available K and P were extracted using Mehlich-1 solution (0.05 mol L⁻¹ HCl + 0.0125 mol L⁻¹ H₂SO₄). Potassium was quantified by flame photometry and P by spectrophotometry-UV. Organic carbon was quantified by digestion with potassium dichromate (0.0667 mol L⁻¹ K₂Cr₂O₇) in sulfuric acid, where organic matter (OM) was estimated on the total organic carbon basis. Potential acidity (H⁺ + Al³⁺) was determined with calcium acetate [Ca (C₂H₃O₂)₂] buffered at pH 7.0. The results were used to calculate the cation exchange capacity (CEC). The soil particle size distribution was obtained by the pipette method (Embrapa, 2011).

The mineralogical characterization of the soil samples (0.15 mm fine fraction) was performed by PANalytical X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) diffractometer

powder method, with goniometer PW3050/60 (θ/θ), Ceramic X-ray tubes with Cu anode ($K\alpha_1=1.540598 \text{ \AA}$), model PW3373/00, long fine focus (2200 W- 60 kV), $K\beta$ nickel filter. The instrumental scanning conditions were: 4° to $70^\circ 2\theta$, step size $0.02^\circ 2\theta$ and time/step of 10s, divergent and automatic slit and anti-spreading of 4° ; 10-mm mask; sample in circular motion with frequency of 1 rotation/s for all samples. Materials were identified using XRD.

2.2.4. PTE background concentrations and QRVs determination.

To determine the PETs concentrations, 0.5 g of soil samples (<0.15 mm) were used with 9 mL HNO_3 and 3 mL concentrated HCl, digested in a microwave oven according to EPA 3051A (USEPA, 2007). The digested extracts were diluted in deionized water to a final volume 50 mL and filtered (0.45 μm PTFE). Al, Fe, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Mn, Ni, Pb, Ti, V and Zn were quantified by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) VARIAN, with an automatic sampling system (SPS-5). For reliability of the data, the samples were analyzed in triplicate and a blank sample, together with a certified sample of reference material ERM-CC141 was included in each battery of 22 samples. For the establishment of background concentrations, the average values of each EPT were adopted.

2.2.5. Statistical analysis

A descriptive analysis of the physical-chemical attributes and PTEs background concentrations was performed. The variables were transformed (Log_{10}) and represented by means of boxplots to graphically display the distributions of EPTs and to identify normal or abnormal values, by considering the outliers.

To determine the background concentrations one should normally consider the normal data defined from the Median + 2 MAD formula on the log-transformed data (using log base 10), and then the results should be back transformed and used as threshold values (Reimann et al., 20018). In this case, it would not be appropriate to apply this method in the studied areas whether their geological characteristics differ from the usual ones, since, they are located in Iron Quadrangle on outcrops of rocks rich in Fe (Schaefer et al., 2015) and sequences of metavolcanics and metasedimentary (Paradella et al., 2015), mafic and ultramafic rocks, which are naturally rich in PTEs (Berni et al., 2014). Hence, the background contents were determined by adopting the

median values, since the 50% percentile is the most suitable measure of the central tendency to analyze the geochemical results (Riemann et al., 2008).

Pearson's correlations were calculated between the set of analyzed PTEs and between the PTEs and the soil attributes. Principal component analysis (PCA) was used to summarize the behavior of the major soil PTEs components according to the degree of variance explained and to confirm the Pearson correlations. For the variables incorporated in the PCA analysis, a $p < 0.05$ Pearson correlation was used, which was sufficient to explain variations in the data. Descriptive statistics and multivariate analyzes were performed using the Statistic 14.1 program. Geochemical distribution maps were made using Surfer 8.0 software (Golden Software, 2002).

2.3. Results and discussions

The physical-chemical attributes of the soil presented a wide range of variation in the sampling areas (except pH), which is evidenced by the high coefficients of variation (CV) (Table 1).

Table 1. Physical-chemical attributes analyzed in the surface soil samples

Atributos	Min	Max	Mean	Median	DP	P25	P75	Skewness	Kurtosis	CV (%)
pH (H ₂ O)	4.0	5.9	4.8	4.82	0.51	4.47	5.30	0.55	-0.31	10
pH (KCl)	4.0	5.5	4.5	4.38	0.48	4.15	4.94	0.86	-0.47	11
* ΔpH	-1.3	0.1	-0.3	-0.31	0.30	-0.44	-0.17	-1.69	6.13	-92
H+Al (mmol _c kg ⁻¹)	2.5	105	38	34.50	23.86	21.00	55.25	0.80	1.19	63
Mg (mmol _c kg ⁻¹)	0	190	24	4.50	45.02	0.00	20.00	2.72	7.98	188
Ca (mmol _c kg ⁻¹)	0	62	23.2	20.00	16.22	10.75	33.25	0.84	0.46	70
Al (mmol _c kg ⁻¹)	0	12	3.2	2.50	3.18	1.00	4.75	1.28	1.41	98
SB (mmol _c kg ⁻¹)	9	220.3	63.7	53.85	46.32	29.13	90.15	1.74	4.63	73
t (mmol _c kg ⁻¹)	13	232.3	66.9	56.35	47.55	35.25	91.90	1.92	5.46	71
T (mmol _c kg ⁻¹)	22.9	260.3	101.7	93.95	53.66	63.53	128.58	1.19	2.07	53
K (mmol _c kg ⁻¹)	2.7	39.1	16.5	13.25	10.33	7.68	21.90	0.80	-0.21	63
P (mg kg ⁻¹)	0.6	62.1	5.4	1.90	12.40	1.23	3.88	4.52	21.28	229
V (%)	13	97.3	60.3	61.30	21.02	53.94	71.77	-0.60	0.45	35
m (%)	5	30.7	7.5	3.86	9.50	1.18	10.34	1.44	0.75	126
MO (g kg ⁻¹)	2.0	110.6	56.5	53.79	29.97	30.00	83.79	0.26	-0.84	53
Areia (g kg ⁻¹)	48.2	828.7	451.0	476.71	209.0	266.5	638.55	-0.01	-0.88	46
Silte (g kg ⁻¹)	78.7	809.4	326.5	316.63	196.4	128.8	441.14	0.66	-0.04	60
Argila (g kg ⁻¹)	59.5	777.2	222.4	154.75	178.5	110.7	275.36	1.98	3.86	80

* Difference between pH (KCl) and pH (H₂O); SB: base saturation; t: Effective cation exchange capacity; T: total cation exchange capacity; V: base saturation (%); m: saturation by Al. MO: organic matter; Min: Minimum; Max: maximum; Mean: average; Median: median; DP: standard deviation; P25: percentile 25%; P75: percentile 75%; Skewness: asymmetry; Kurtosis: curtose; CV coefficient of variation.

The high variability found in the soils can be attributed to the great diversity of the material of origin, composed of cangas associated with ferruginous jaspilites, also very weathered and submitted to polycyclic genesis (Schaefer et al., 2015).

The pH (H₂O), presented normal distribution with low variation (CV), remaining acid (4.04 - 5.9) in all the analyzed areas. In the IQ soils, acidic pH values are consequences of the degree of advanced weathering that leave the soil practically depleted of negative electrical charges, whose CEC depends almost entirely on organic matter (Schaefer et al., 2015). Thus, the rapid and continuous decomposition of the organic material resulting from high temperatures and humidity causes the release of H⁺ ions and loss of basic cations (Souza et al., 2007), reducing pH.

The available levels of Ca, K and H + Al were normal, unlike Mg, P and Al. Low values of nutrients and OM were limiting in these soils, resulting in low levels of base saturation and CEC. The results are typical of forest soils on IQ canga, markedly poor in nutrients as a reflection of their oxidic nature (Schaefer et al., 2015) and the rapid and continuous decomposition of OM resulting from high temperatures and humidity (Souza et al. 2007). The low OM content and high acidity may have promoted the occurrence of free cation forms that are pronner to leaching (Souza et al., 2015). In addition, the strong adsorption of P to the oxides and hydroxides of Fe (goethite and hematite) and Al (gibbsite) tend to retain P in the system making it less available (Schaefer et al., 2015). High acidity, low OM content, Fe-rich material and minerals such as goethite, gispsite and hematite were the major determinants of soil fertility.

The mineralogical composition of the clay fraction of the surface soils was mainly composed of silicate minerals, carbonates, oxides and hydroxides of Al and Fe. The minerals quartz, kaolinite, hematite, goethite and gibbsite frequently occur in superficial samplings as well as other ferruginous minerals (Fig. 3). This mineral variability results from magmatic-hydrothermal processes (Melo et al., 2010) which allowed residual enrichment of amazing deposits of Fe ore by several generations of goethite, hematite and gibbsite (Cabral et al., 2013), besides other minerals (Teixeira et al., 2007).

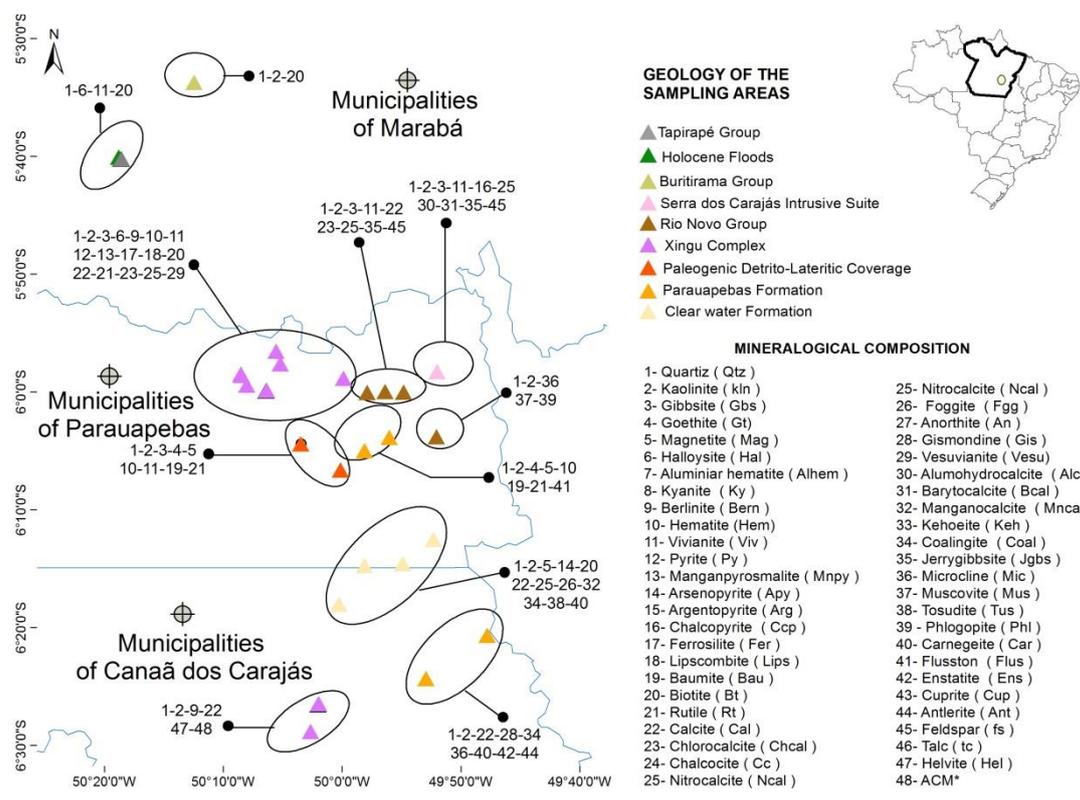


Fig. 3. Mineralogical characterization of the surface soils of the studied area

The soils in the Parauapebas region (Igarapé Gelado Environmental Preservation Area and Carajás National Forest) presented greater diversity in the mineralogical composition, presenting hematite, biotite, rutile, magnetite, goethite, gypsum and vivianite as their major constituents as well as other minerals that casually occurred (bernilite, chlorocalcite, nitrocalcite, muscovite and halloysite). The assessed region is an example of the IOCG (Iron-Oxide-Copper-Gold) districts, characterized by generalized changes of Na-Ca (tens to hundreds of square kilometers), with distinct zones of K-Fe alteration (feldspar K or sericite, or albite and biotite, or biotite and chlorite), and the presence of high tonnage epigenetic magnetite and/or hematite-rich Fe minerals with canga minerals with apatite, actinolite, calcite and quartz inclusions (Robert and Bell, 2010). This indicates that the mineralogical variability found in Parauapebas is related to the mineralization processes that occurred in the region during the formation of IOCG deposits.

On the other hand, in Marabá (Tapirapé Biological Reserve), a lower variability was observed in the mineral constitution, where the occurrence of minerals such as quartz, biotite, kaolinite, halloysite and vivianite were more common. The mineralogical

composition found is a result of its geological constitution and its distance from more mineralized areas, like Parauapebas.

The PTE concentrations of Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V and Zn presented a lognormal distribution, but that was not observed for Fe, Cd and Ti. Concentrations of Ba, Cd, Co, Cr and Cu were higher than the values recommended by the Brazilian resolution CONAMA 420/2009, in 20, 95, 16, 29 and 70% of the areas, respectively (Table 2 and Fig. 4). The geochemical anomalies in the soil in the region arise from the occurrence of mafic, ultramafic and metasedimentary rocks (Robert and Bell, 2010) with origin associated with the neo-Archean volcano-sedimentary sequence of the Grão Pará Group, which host significant Fe flocks formations (Grainger et al., 2008), besides other elements such as Au, Ba, F, Cu, Mn, Mo, Pb, Zn and U (Tallarico et al., 2000). Thus, as they are native forest areas, the high PTE concentrations of Al, Fe, Ba, Co, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni and Ti in the soil are linked to local geochemistry and can be considered natural anomalies of the region.

Table 2. Descriptive statistics of the PTEs contents found in the analyzed area.

	Min	Mean	25 prcntil	Median	75 prcntil	Max	Stand. dev	Skew	Kurts	CV	VP
Al (g kg ⁻¹)	17.86	48.24	38.21	47.85	61.29	99.13	18.33	0.52	1.37	0.38	-
Fe(g kg ⁻¹)	6.1	32.17	26.58	34.05	40	50.82	12.35	-0.63	-0.1	0.38	-
Ba (mg kg ⁻¹)	10.05	98.06	22.93	75.38	137.15	340.72	93.87	1.24	0.68	0.96	150
Cd (mg kg ⁻¹)	0.9	10.12	5.76	9.27	11.45	26.98	7.01	1.02	0.59	0.69	1,3
Co (mg kg ⁻¹)	1.42	12.26	4.26	6.36	17.53	51.62	13.83	2.04	3.77	1.13	25
Cu (mg kg ⁻¹)	20.09	110.05	48.44	95.96	127.54	408.06	96.28	2.26	5.33	0.87	60
Cr (mg kg ⁻¹)	3.82	88.41	23.60	53.55	102.62	612.33	125.94	3.49	13.75	1.42	75
Mo (mg kg ⁻¹)	1.11	4.02	2.92	3.74	4.98	9.75	1.92	1.09	2.32	0.48	30
Mn (mg kg ⁻¹)	70.71	578.59	182.45	256.44	701.35	3246.63	849.91	2.8	7.27	1.47	-
Ni (mg kg ⁻¹)	0.85	30.2	8.51	14.62	46.93	221.88	45.21	3.59	14.9	1.5	30
Pb (mg kg ⁻¹)	1.96	10.45	5.48	7.84	13.35	31.19	7.74	1.31	0.97	0.74	72
Ti (mg kg ⁻¹)	116.25	432.62	296.21	453.34	588.46	740.66	177.68	-0.16	-1.01	0.41	-
V (mg kg ⁻¹)	12.02	95.6	37.05	90.61	124.38	323.44	74.57	1.38	2.58	0.78	-
Zn (mg kg ⁻¹)	20.74	48.46	29.29	37.63	55.99	165.14	32.1	2.36	6.93	0.66	300

Min: Minimum; Max: maximum; Mean: average; Median: median; DP: standard deviation; P25: percentile 25%; P75: percentile 75%; Skew: asymmetry; Kurts: curtose; CV coefficient of variation; VP: Prevention values of CONAMA Resolution 420/2009;

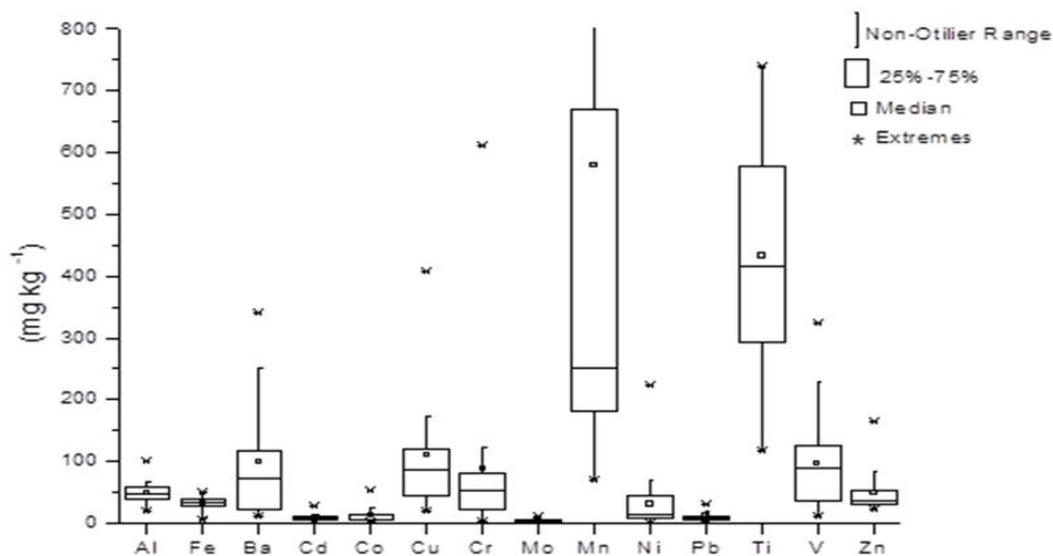


Fig. 4. Box-plot with variation of PTE concentrations (Al and Fe in g kg⁻¹).

The occurrence of high concentrations of Al and Fe are associated with changes in pre-Cambrian basic rocks of Grão Pará Group (Robert and Bell, 2010). In addition, the mineralogical constitution composed of biotite, halloysite, alumohydrocalcite, gypsum, and baumite (Figure 4), appear to have influenced the high values of Al. On the other hand, the anomalous concentrations of Fe are linked to the intense phemetasomatism that resulted in the formation of different morphologies of the ore bodies, such as Fe oxides (Grainger et al., 2008), characterized by the cementation of several generations of goethite, hematite and gibbsite (Cabral et al., 2013). Therefore, the observed anomalies reflect the formation of ferruginous canga from which the soils are formed, evidenced by the mineral constitution found in the samples analyzed (goethite, hematite and gibbsite).

The high Ba concentrations found by the authors, which were even higher than the prevention values recommended by the Brazilian legislation (CONAMA, 2009) are due to the occurrence of chalcopyrite inclusions in CMP's canga minerals, with highly enriched barite inclusions with Ba (Tallarico et al., 2000). The minerals barite and barytocalcite were also found in the analyzed areas, indicating that the high concentrations of this PTE are from the source material. In addition, surface transport processes may increase the Ba content at surface horizons (Biondi et al., 2011).

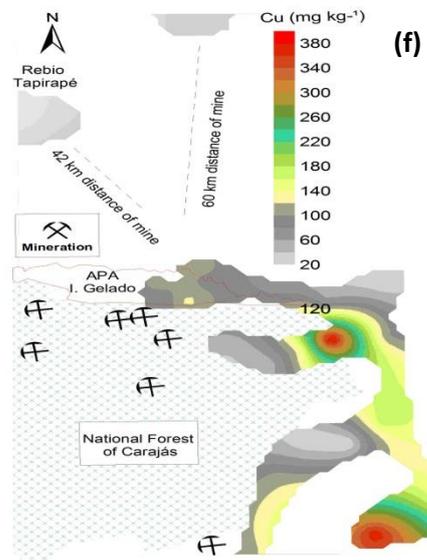
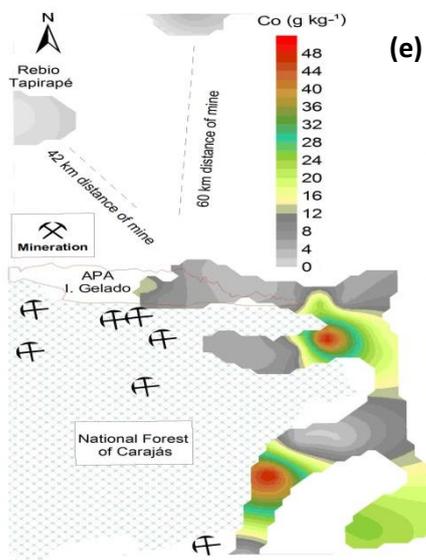
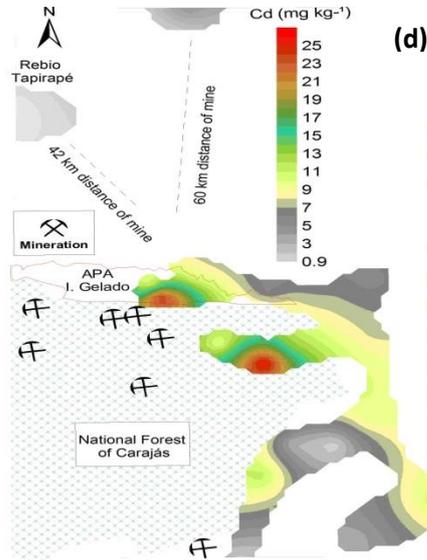
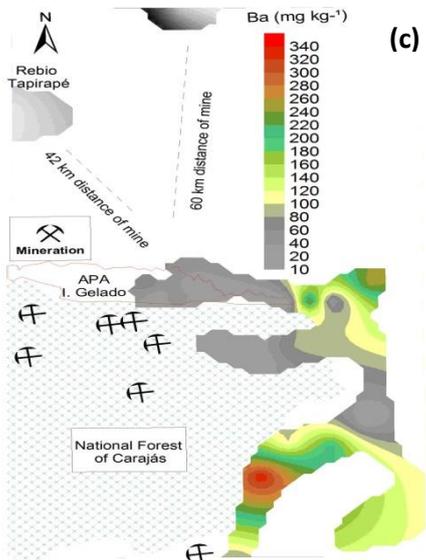
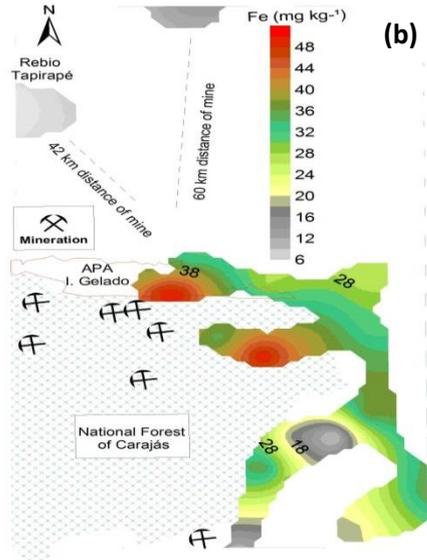
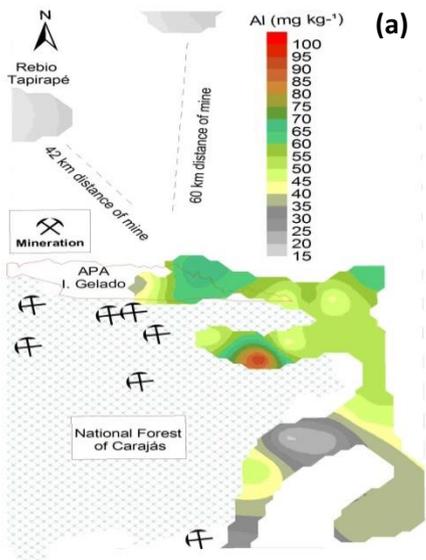
The high and very high concentrations of Co and Cd are reflections of geological and mineralogical conditioning in CMP, occurring as inclusions in sulfides or by isomorphous substitution of Cu, Zn, Hg and Pb (Sposito, 2008), and mainly of Fe in the

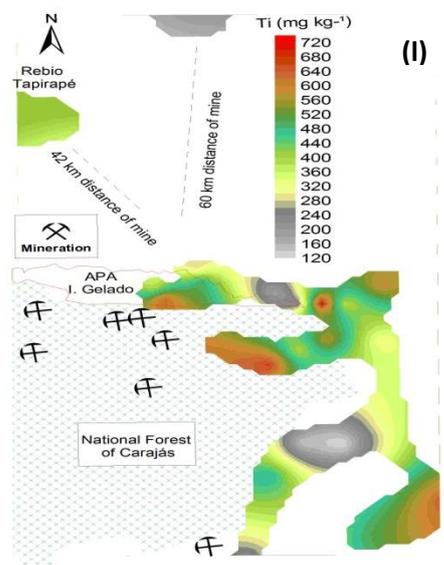
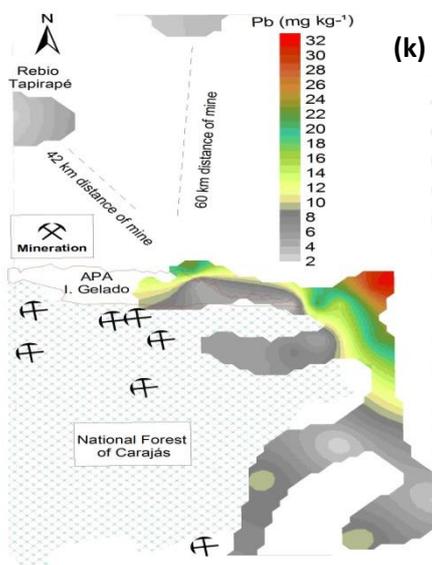
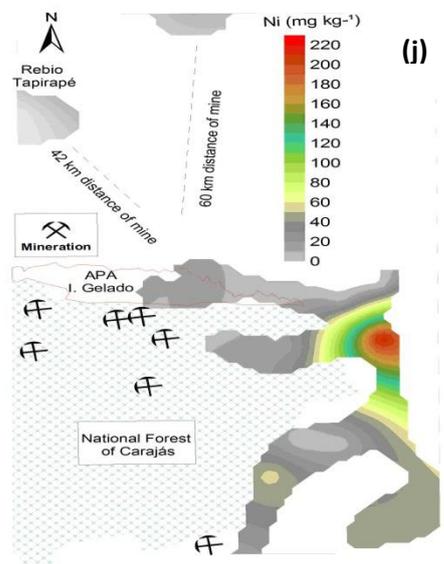
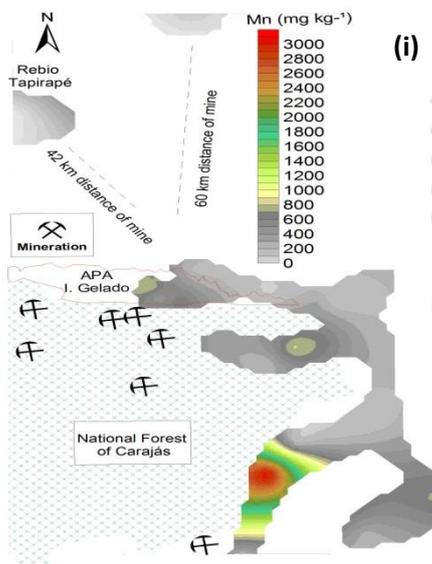
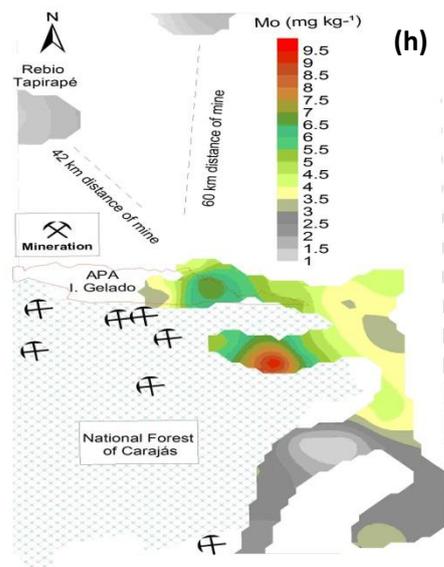
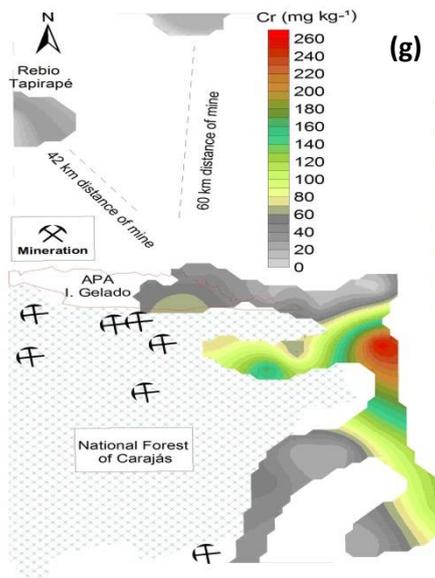
minerals of chalcopyrite (CuFeS_2) and pyrite (FeS_2) (Salomão, 2018), which explains their high concentrations above the limits established by the Brazilian legislation in 90% of the areas (CONAMA, 2009) since these minerals (Chalcopyrite and Pyrite) are part of the constitution in most of the areas analyzed.

Chrome and copper also had concentrations above the limits of Brazilian legislation (CONAMA, 2009). The high concentrations of Cr are mainly associated with the presence of mafic and ultramafic rocks (Salomão, 2018) of volcanic origin (Schaefer et al., 2016) and the preference of adsorption by kaolinite (Covelo et al., 2007). On the other hand, Cu anomalies in 70% of the areas are reflections of the material of volcanic origin, as well as the selective fixation by some oxides, such as cuprite (Schaefer et al., 2016). The frequent occurrence of kaolinite and cuprite minerals shows that the high concentrations of Cr and Cu are reflections of the source material.

Although Mo and Ni present concentrations below the limits recommended by Brazilian legislation (CONAMA, 2009), their values are considered high in comparison to other areas in the state of Pará (Fernandes et al., 2018) and in Brazil (Fadigas et al., 2006; Paye et al., 2010; Biond et al., 2011a; Copam, 2011; Santos and Alleoni, 2013; Preston et al., 2014; Almeida Junior et al., 2016; Cetesb, 2016; Sena, 2017; Fernandes et al., 2018). This is because Mo is found in abundance in the rocks of the evaluated region (geogenic), with its origin associated with marine deposition in anoxic or even euxinic conditions (Cabral et al., 2013), while Ni is a reflection of the participation in one or several mineral phases of laterite mafic and ultramafic rocks containing chlorites and smectites (Carvalho and Silva, 1994), as found in this study (chlorite).

The spatial distribution evidenced the high variability of PTEs in the soils in the region, revealing areas with anomalous concentrations of these elements (Fig. 5). In the native forests of Parauapebas, very high concentrations of Al, Fe, Cd, Co, Cu, Mo, Ni and V occur, especially in the soils of the Carajás National Forest. For the soils of Canaã dos Carajás, the anomalies observed were for the PTE Ba, Co, Cr, Mn and Zn, particularly in the adjacent areas of native forest east of the Carajás National Forest. The anomalies found result from the occurrence of rocky substrates that are also very weathered (Schaefer et al., 2015), especially mafic and ultramafic, naturally rich in PTEs (Berni et al., 2014), as well as reflecting the mineralogical constitution of their soils (quartz, kaolinite, hematite, biotite, rutile, magnetite, goethite, gypsum and vivianite, bernilite, chlorocalcite, nitrocalcite, muscovite and halloysite).





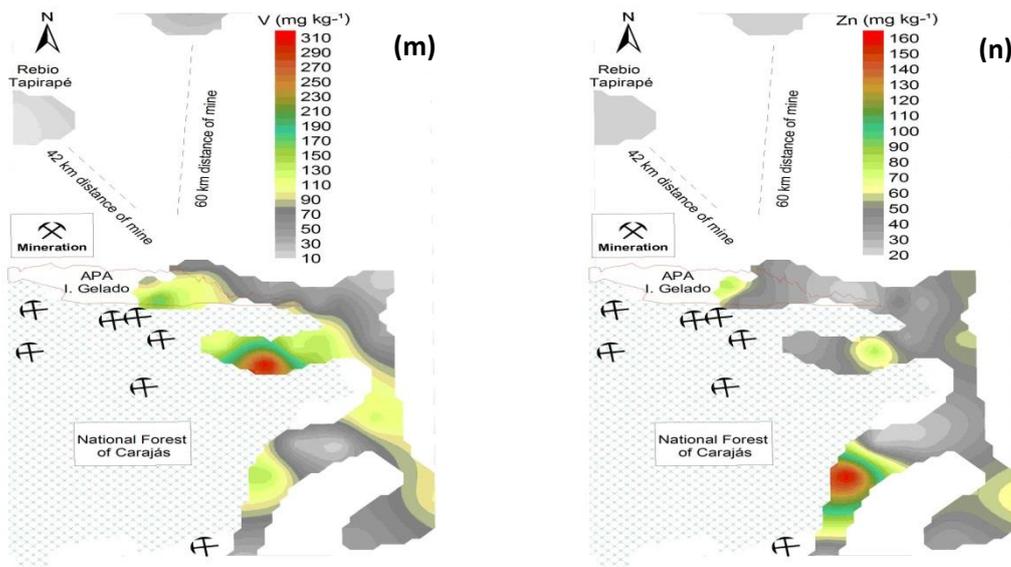


Fig. 5. Spatial distribution of Al (a), Fe (b), Ba (c), Cd (d), Co (e), Cu (f), Cr (g), Mo (h), Mn (i), Ni (j), Pb (k), Ti (l), V (m) and Zn (n) in mg kg^{-1} found in the soils of the analyzed áreas.

The calculated QRVs (75 and 90% percentile) for Al, Fe, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb and Zn were greater than those established in the state of Pará (Fernandes et al., 2018) (Table 3). The QRVs showed 38 times higher proportions for Cd ($38x > \text{Cd}$), $21x > \text{Cu}$, $16x > \text{Mo}$, $12x > \text{Al}$, $7x > \text{Ba}$ and Zn, $6x > \text{Fe}$, Cr, Mn, $3x > \text{Ni}$ and $2x > \text{Pb}$, than those determined for soils in the state of Pará (Table 3).

The QRVs calculated for the 75 and 90% percentile were also greater than those determined for soils in other regions of Brazil, including other countries (except Zn), as seen in Table 3. It is assumed that the region has anomalous PTE concentrations from their lithology and adopting the 90 and 95% percentiles as the upper cut limit, it was possible to observe that the soils of the analyzed areas are highly PTE enriched, especially when compared to the same percentiles calculated for soils of the state of Pará, Espírito Santo, and the north and south regions of Spain.

Table 3. Soil quality reference values (QRVs) for this study, state of Pará and other Brazilian states.

	Al	Fe	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
	-- g kg ⁻¹ --		----- mg kg ⁻¹ -----											
*P75	61.3	40.0	137.2	11.5	17.5	102.6	127.5	701.4	5.0	46.9	13.4	588.5	124.4	56
*P90	67.8	48.9	262.0	22.7	37.8	217.5	276.1	2031.4	6.5	62.1	23.3	656.6	204.4	88.7
*P95	91.3	50.6	323.9	26.2	51.3	525.2	400.5	3237.1	9.1	183.6	29.2	724.3	299.6	147.2
^{1a} PA	5.9	7.1	14.3	0.4	-	24.1	9.9	72	0.05	1.4	4.8	-	-	7.2
^{1b} PA	5	6.4	17.9	0.3	-	16.4	9.6	103	0.05	1.5	4.5	-	-	7.6
^{2a} MT/RO	-	-	-	<LQ	15.8	39.4	16.5	-	-	1.3	8.1	-	-	6.8
^{3a} SP	-	-	75	<0.5	13	40	35	-	<4	13	17	-	-	60
^{4a} SP	-	-	72	0.1	-	38	-	-	-	46	13	-	-	31
^{4a} SP	-	-	103	0.2	-	63	-	-	-	57	15	-	-	38
^{5a} PB	-	18.7	87.9	0.06	7.9	28.8	11.2	350	<0.24	9.1	10.1	-	-	23.4
^{5b} PB	-	24	117	0.08	13.1	48.3	20.8	504	<0.33	14.4	14.6	-	-	33.6
^{6d} PE	-	11.5	-	-	2.0	-	3.0	99.4	-	2.0	-	-	-	17.4
^{7a} ES	-	-	-	0.13	10.2	54.13	5.91	137.8	1.74	9.17	4.54	-	-	29.8
^{7b} ES	-	-	-	<0.1	14.5	68.8	10.8	253	3.3	17.2	8.9	-	-	49.3
^{8d} MG	-	-	93	<0.4	6	75	49	-	<0.9	21.5	19.5	-	129	46.5
^{9a} RN	-	-	58.9	0.10	15.4	30.9	13.6	-	-	19.8	16.1	-	28.7	23.8
^{9b} RN	-	-	114	0.13	23.4	53.7	23.5	-	-	32.9	25.5	-	42.2	42.4
^{10a} PI	-	11.8	15.3	0.07	0.3	22.4	2.3	-	0.45	1.5	5	-	30.9	2.8
^{10b} PI	-	18.6	26.5	0.10	1.1	40.3	4.2	-	0.47	3.4	7.8	-	43.4	6.4
^{11a} BRA	-	-	-	0.8	8	41	25	-	-	17	20	-	-	30
¹² China	-	-	-	-	5.7	55.8	5.1	404.8	-	17.7	15.5	-	-	33.7
¹³ EUA	-	-	-	1.6	20	37	17	-	-	13	16	-	-	48
¹⁴ Espan	-	-	-	0.6	-	71	43.3	-	-	49.6	55.5	-	-	95.3
^{15a} Cuba	-	5.4	111	0.6	25	153	83	1947	0.1	170	50	-	-	86
¹⁵⁶ Esp-N	-	-	71	0.18	7.1	23	16	437	0.66	15	14	0.14	31	48
¹⁵⁶ Esp-N	-	-	100	0.26	11	37	23	641	1.3	24	18	0.24	43	73
^{16c} Esp-N	-	-	2019	0.74	26	89	61	1611	1.6	101	54	0.46	72	112
^{16a} Esp-S	-	-	108	0.34	14	36	29	848	0.74	34	29	0.2	40	72
^{16b} Esp-S	-	-	162	0.53	20	57	44	1296	1.2	56	41	0.31	57	94
^{16c} Esp-S	-	-	130	0.35	13	48	30	781	2	30	22	0.3	51	87

* This study; ^a percentile 75%; ^b percentile 90%; ^c percentile 95%; ^d average concentrations ; ¹ Fernandes et al., 2018; ² Santos e Alleoni, 2013; ³ Cetesb, 2016; ⁴ Nogueira et al., 2018; ⁵ Almeida Junior et al., 2016; ⁶ Biondi et al., 2011a; ⁷ Paye et al., 2010; ⁸ Copam, 2011; ⁹ Preston et al., 2014; ¹⁰ Sena, 2017; ¹¹ Fadigas et al., 2006; ¹² Chen et al., 1991; ¹³ Chen et al., 1999; ¹⁴ Martinez-Lladó et al., 2008; ¹⁵ Alfaro et al., 2015; ¹⁶ Reiman et al., 2018.

The QRVs defined for the state of Pará consisted mainly of soils geologically represented by Archaean and Pre-Cambrian, Ordovician, Carboniferous, Jurassic, Cretaceous/Tertiary, Quaternary lithologies and also sedimentary rocks such as

argillites, siltstones, sandstones, limestone, dolomites, husks, volcanic rocks (basalt, diabase, andesite), pyroclastic rocks (lapilic tuffs) and granites (Rodrigues et al., 2007) which present low PTE concentration (Fernandes et al., 2018).

On the other hand, the geological formation of the studied region differs from the others in the state of Pará, as it is located in the IQ on outcrops of Fe-rich (itabirite/jaspelite) rocks (Schaefer et al., 2015), as well as sequences of metavolcanics and metasedimentary rocks, which are naturally rich in PTEs (Berni et al., 2014), which explains the anomalous concentrations of Al, Fe, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb and Zn and indicates that the geology exerts great influence on the geochemical characteristics of the soil.

The PTE observed anomalies resemble those found by Andrade et al. (2012) in soil located in the IQ= region in the São Francisco Craton (Minas Gerais), where anomalous concentrations of Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb and Zn associated with the local lithology, therefore, considered natural concentrations. This reveals that even under severe weathering conditions during pedogenesis and in the case of tropical soils, the mother rock still exerts influence on the concentrations of PTEs in the soil of the studied region.

The statistical analysis revealed significant correlations (<0.05) between PTEs and between PTEs and soil physicochemical attributes. Aluminum correlated strongly and positively with Fe (0.70), Cd (0.78), Mo (0.86), and Fe with Mo (0.75) and with V (0.85). On the other hand, Al, Fe and Cd presented a strong and negative correlation with the available P (-0.75 and -0.84, -0.81, respectively). The correlations between PTEs and Fe are specifically associated with phyllosilicates, iron oxides and hydroxides of the finer fraction ($<20 \mu\text{m}$) (Su and Yang, 2008), whereas the negative correlation with available P can be explained by the presence of minerals goethite, hematite and gibbsite that tend to retain the P in the system, making it less available (Zoz et al., 2009).

In addition, strong and positive correlation occurred between Cd and Mo (0.73) and between Cr with Ni (0.75) and V (0.71). Very strong and positive correlations of Cd with Fe (0.98) and V (0.9) were found, as well. The other significant weak and moderate correlations that occurred between PTE and physical-chemical attributes were evidenced in Table 4.

Table 4. Pearson's correlation matrix between the PTE and between the PTE and the physico-chemical attributes of the study area.

	Al	Fe	Ba	Cd	Co	Cu	Cr	Mo	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
Al	1,00	0,80²	-0,14	0,78²	0,43³	0,33	0,26	0,86²	0,14	0,25	0,37	0,56³	0,62³	0,36
Fe	0,80²	1,00	-0,18	0,98¹	0,54³	0,45³	0,48³	0,75²	0,36	0,37	0,24	0,54³	0,85²	0,52³
Ba	-0,14	-0,18	1,00	-0,21	0,44³	-0,04	-0,20	-0,41³	0,46³	0,13	0,30	-0,01	-0,36	0,50³
Cd	0,78²	0,98¹	-0,21	1,00	0,50³	0,38	0,55³	0,73²	0,43³	0,36	0,22	0,58	0,90¹	0,55
Co	0,43³	0,54³	0,44³	0,50³	1,00	0,65³	0,33	0,25	0,60³	0,68³	0,25	0,55³	0,46³	0,66³
Cu	0,33	0,45³	-0,04	0,38	0,65³	1,00	0,29	0,38	0,20	0,67³	-0,01	0,27	0,48³	0,19
Cr	0,26	0,48³	-0,20	0,55³	0,33	0,29	1,00	0,25	0,48³	0,75²	-0,10	0,23	0,71²	0,35
Mo	0,86³	0,75²	-0,41³	0,73²	0,25	0,38	0,25	1,00	0,07	0,16	0,19	0,53³	0,67³	0,22
Mn	0,14	0,36	0,46³	0,43³	0,60³	0,20	0,48³	0,07	1,00	0,45³	0,05	0,44³	0,49³	0,81²
Ni	0,25	0,37	0,13	0,36	0,68³	0,67³	0,75²	0,16	0,45³	1,00	0,01	0,21	0,51³	0,44³
Pb	0,37	0,24	0,30	0,22	0,25	-0,01	-0,10	0,19	0,05	0,01	1,00	0,30	-0,04	0,37
Ti	0,56³	0,54³	-0,01	0,58³	0,55³	0,27	0,23	0,53³	0,44³	0,21	0,30	1,00	0,54³	0,47³
V	0,62³	0,85²	-0,36	0,90¹	0,46³	0,48³	0,71²	0,67³	0,49³	0,51³	-0,04	0,54³	1,00	0,46³
Zn	0,36	0,52³	0,50³	0,55³	0,66³	0,19	0,35	0,22	0,81¹	0,44³	0,37	0,47³	0,46³	1,00
P*	-0,75²	-0,84²	0,27	-0,81²	-0,33	-0,24	-0,35	-0,65³	-0,04	-0,21	-0,29	-0,28	-0,63³	-0,29
K*	-0,42³	-0,43³	0,62³	-0,48³	0,06	-0,02	-0,34	-0,45³	0,09	0,01	-0,04	-0,32	-0,47³	0,20
MO	-0,47³	-0,17	0,35	-0,20	0,13	0,05	-0,06	-0,50³	0,30	0,09	0,06	-0,14	-0,25	0,14
Argila	0,52³	0,59³	-0,54³	0,63³	-0,15	0,06	0,28	0,60³	0,07	-0,03	-0,04	0,13	0,65³	0,20
Areia	-0,40	-0,47³	0,40	-0,51³	-0,16	-0,22	-0,33	-0,40³	0,01	-0,16	0,28	-0,22	-0,62³	-0,06

MO: Matéria orgânica; *teores disponíveis; ¹correlação muito forte; ²correlação forte; ³correlação moderada.

Principal component analysis accounted for 64.57% of the total data variance. The largest variance occurred in the first axis (PC1) which explained 46.69% and the second axis, 17.88% (PC2). A strong association among Al, Fe, Cd, V was found in the first component, which can be explained by the strong correlation found between these PTEs due to their abundance in the soils in the region (geochemical) (Salomão, 2018).

On the other hand, it was verified an inverse association of these elements with the available levels of P, K, sand and OM (Figure 6). It was evident that the soil texture, varying from sandy-loam to sandy to sandy clay influenced moderately the behavior of PTE. In addition, the high concentrations of Al, Fe, Cd and V influenced negatively the availability of P and K in the soil. The PTEs Mn, Zn Co and Ni showed an association in component 1 (PC1), because Ni and Co are present in mafic and ultramafic rocks as inclusions in the region minerals, such as chlorites, pyrite and chalcopyrite (Carvalho and Silva, 1994).), which were also frequently found in the analyzed samples. On the

other hand, their association are reflexes of their natural abundances in the region, resulting from hydrothermal activity (Tallarico et al., 2000).

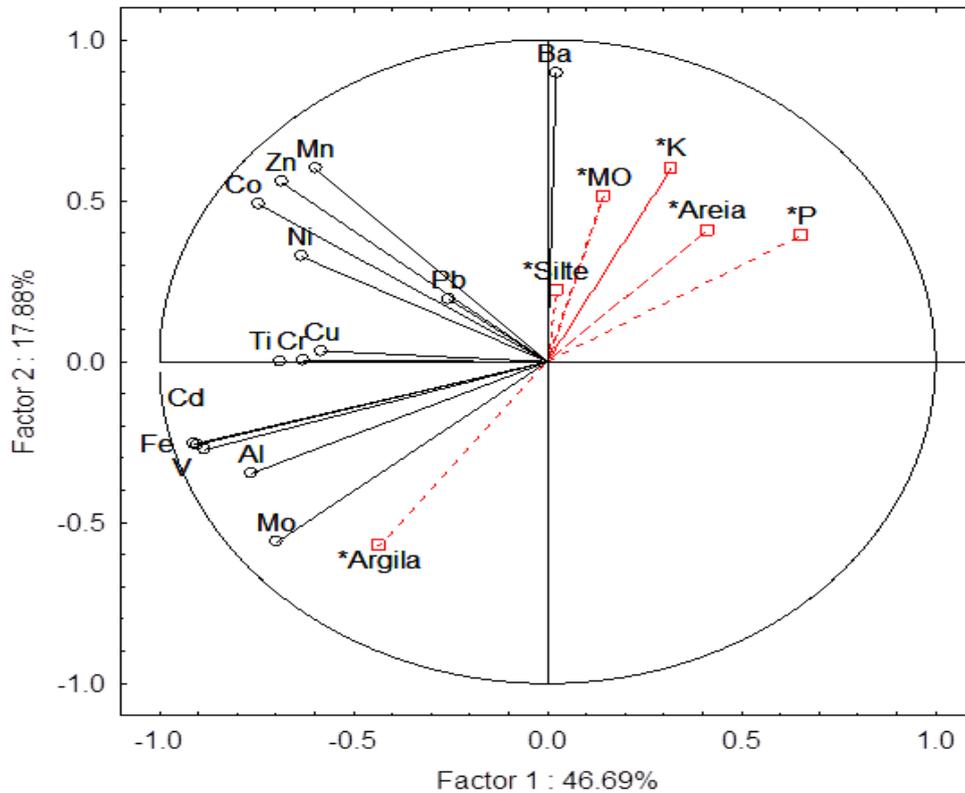


Fig. 6. Analysis of the PTE principal components and physical-chemical attributes of the soil.

On the other hand, the Cu-Cr-Ti association is consistent with the usual geochemistry in geological environments of the studied region (Salomão, 2018). The analyzes of correlations and principal components showed that the PTE anomalies are geogenic, and can be evidenced by the mineralogical composition found in the surface of the analyzed soils.

2.4. Conclusion

The physical-chemical attributes of the surface soils of the native forest areas in the south-east of Amazonian craton are highly variable. The mineralogical composition of the fine fraction consists predominantly of quartz and kaolinite besides ferric minerals such as hematite, goethite, magnetite, particular in the Parauapebas and Canaã dos Carajás regions. The mineralogical constitution exerts a strong influence on the distribution of the assessed PTE.

Background concentrations (mg kg^{-1}) determined in this study were, as follows: Al: 47850; Fe: 34050; Ba: 75.38; Cd: 9.27; Co: 6.36; Cr: 53.55; Cu: 95.96; Mn: 256.44; Mo: 3.74; Ni: 14.62; Pb: 7.84; Ti: 453.34; V: 90.61 and Zn: 37.63. The defined QRVs (mg kg^{-1}) defined are, as follows: Al: 61300; Fe: 40000; Ba: 137.2; Cd: 11.5; Co: 17.5; Cr: 102.6; Cu: 127.5; M 701.4; Mo: 5.0; Ni: 46.9; Pb: 13.4; Ti: 588.5; V: 124.4 and Zn:56.

The QRVs and background concentrations are very high in comparison to other Brazilian regions, especially Ba, Co, Cd, Cr, and Cu that are above the limits established by the Brazilian legislation, however, mineralogy revealed that the anomalies are reflections of the local geology, commonly found in regions of the Iron Quadrangle, those that make it naturally rich in PTEs.

The results achieved in this work constitute an important tool for the development of a regional environmental policy for mineral exploration areas. It will enable the government to promote improvement and to guarantee the quality of the environment, to implement social and economic development in a sustainable manner and with a lower risk of contamination.

Referências

- Alfaro, M. R., Montero, A., Ugarte, O. M., do Nascimento, C. W. A., Biondi, C. M., Silva, Y. J. A. B., 2015. Background concentrations and reference values for heavy metals in soils of Cuba. *Environ Monit Assess.* 187, 4198-4208. doi: 10.1007/s10661-014-4198-3
- Almeida Júnior, A.B., Nascimento, C.W.A., Biondi, C.M., Souza, A.P., Barros F.M.R. Antecedentes e valores de referência de metais em solos do estado da Paraíba, Brasil. *Rev Bras Cienc Solo.* 2016; 40: e0150122.
- Andrade, L. N.; Leite, M. G. P.; Bacellar, L. A. P. Composição mineralógica e geoquímica dos solos do parque estadual do Itacolomi - Ouro Preto/MG. *Quaternary and Environmental Geosciences*, v. 03, n. 1-2, p. 01-08, 2012.
- Babinski, M., Chemale Júnior, F., Van Schmus, W.R., 1993. A idade das formações ferríferas bandadas do Supergrupo Minas e sua correlação com aquelas da África do Sul e Austrália. *Anais do II Simpósio Sobre o Craton do São Francisco*, Salvador, Bahia, Brazil. 152–153.

Berni, G.V., Heinrich, C.A., Lobato, L.M., Wall, V.J., Rosière, C.A., Freitas, M.A., 2014. The Serra Pelada Au-Pd-Pt deposit Carajás, Brasil: geochemistry, mineralogy, and zoning of hydrothermal alteration. *Econ. Geogr.* 109, 1883–1899.

Biondi CM, Nascimento CWA, Fabricio Neta AB, Ribeiro MR. Teores de Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e Co em solos de referência de Pernambuco. *Rev Bras Cienc Solo.* 2011;35:1057-1066. <https://doi.org/10.1590/S0100-06832011000300039>

Biondi, C.M., Nascimento, C.W.A., Fabricio Neta, A.B., 2011b. Natural concentrations of barium in benchmark soils of Pernambuco, Brazil. *R Bras Ci Solo* 35, 1819-1826. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832011000500036> (In Portuguese with English Abstract).

Cabral, A.R., Creaser, R.A., T.Nägler, T., Lehmann, B., A.R.Voegelin, A.R., Belyatsky, B., Pašava, J., Gomes Jr, A.A.S., Galbiatti, H., Böttcheri, M.E., Escheri, P. Trace-element and multi-isotope geochemistry of Late-Archean black shales in the Carajás iron-ore district, Brazil. *Chemical Geology*, v. 362, 20 (2013), 91-104.

Carvalho e Silva, M.L.C. *Cristaloquímica dos minerais do laterítico de níquel: o exemplo do vermelho, Serra dos Carajas (PA)*. 1994. 104f. Tese de Doutorado (Doutorado em Geoquímica e Geotecnia). 10.11606/T.44.1994.tde-18112015-105504

Cetesb-Environmental Agency of the State of Sao Paulo, 2005. Report on establishment of guiding values for soils and groundwater of the State of Sao Paulo, São Paulo, Brazil. pp 247, 2005 (In Portuguese)

Chen, J., Wei, F., Zheng, F., Wu, Y., Adriano, D.C., 1991. Background concentrations of elements in soils of China. *Water Air Soil Poll.* 57-58: 699-712.

Chen, M., Ma, L.Q., Harris, W.G., 1999. Baseline concentrations of 15 trace elements in Florida surface soils. *J. Environ. Qual.* 28, 1173-1181.

Companhia de tecnologia de saneamento ambiental (CETESB). 2005. Decisão da Diretoria. Valores orientadores para solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo. 195:1-4, 2005.

CETESB–Environmental Agency of the State of São Paulo, 2016. Decisão de Diretoria Nº 256/2016/E, de 22 de Novembro de 2016. CETESB, São Paulo Available at. <http://https://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/11/2014/12/DD-256-2016-E-Valores-Orientadores-Dioxinas-e-Furanos-2016-Intranet.pdf>. Accessed date: 6 setembro 2018.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Brasília, 2009, publicada no Diário Oficial da União de 30 de

Dezembro de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acesso em: 13 de agosto de 2018.

Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM). Deliberação Normativa Conjunta COPAM/CERH nº 02, de 08 de setembro de 2010. Republicação – Diário do Executivo – “Minas Gerais” – 29/12/2010. Disponível em <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=14670> (Acessado em Dez 2012).

Covelo, E.F., Vega, F.A., Andrade, M.L., 2007. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials*. 140, 308–315.

Cunha, I.R.V., Dall'Agnol, R., Feio, G.R.L., 2016. Mineral chemistry and magnetic petrology of the Archean Planalto Suite, Carajas Province e Amazonian Craton: Implications for the evolution of ferroan Archean granites. *Journal of South American Earth Sciences*. 67, 100-121.

Empresa Brasileira de Pesquisa de Agropecuária (EMBRAPA), 2011. National Center for Research in Soil. Brazilian system of soil classification. Brasilia, Embrapa-SPI. 3rd ed. Embrapa Soil, Rio de Janeiro. (353pp).

Fadigas, F.S., Amaral Sobrinho, N.M.B., Mazur, N., Anjos, L.H.C., Freixo, A.A., 2006. Proposition of reference values for natural concentration of heavy metals in Brazilian soils. *Rev. Braz. Eng. Agr. Amb.* 10: 699–705. (In Portuguese)

Fernandes, A.R., Santos, E. S., Braz, A.M.S., Birani, S.M., Alleoni, L.R.F., 2018. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*. 190, 453-463.

Grainger, C.J., Groves, D.I., Tallarico, F.H.B., Fletcher, I.R. Metallogenesis of the Carajás Mineral Province, Southern Amazon Craton, Brazil: Varying styles of Archean through Paleoproterozoic to Neoproterozoic base- and precious-metal mineralisation. *Ore Geology Reviews*, 33, (3–4), 2008, 451-489.

Martinez-Lladó, X., Vilà, M., Martí, V., Rovira, M., Domènech, J.A., Pablo, J., 2008. Trace element distribution in Topsoils in Catalonia: Background and reference values and relationship with regional geology. *Environ. Eng. Sci.* 25-26, 863-878. doi: 10.1089/ees.2007.0139

Melo, A.T., Huelsen, M.G.V., Travaglia Filho, U.J., Fuck, R. A Comparison Between 1d Electromagnetic Modeling Programs: A case history for Cristalino Iron Oxide

Copper Gold deposit, Carajas Mineral Province, Brazil. *Revista Brasileira de Geofísica*, (2014) 32(3): 433-443.

Nogueira, T.A.R., Abreu-Junior, C.H., Alleoni, L.R.F., He, Z., Soares, M.R., Vieira, C.S., Lessa, L.G.F., Capra, G.F. Background concentrations and quality reference values for some potentially toxic elements in soils of São Paulo State, Brazil. *Journal of Environmental Management*, 221 (2018) 10–19.

Paradella, W.R., Ferretti, A., Mura, J.C., Colombo, D., Gama, F.F., Tamburini, A., Santos, A.R., Novali, F., Galo, M., Camargo, P.O., Silva, A.Q., Silva, G.G., Silva, A., Gomes, L.L. Mapping surface deformation in open pit iron mines of Carajás Province (Amazon Region) using an integrated SAR analysis. *Engineering Geology*, 193, 2015; 61-78.

Paye, H.S., Mello, J.W.V., Abrahão, W.A.P., Fernandes Filho, E.I., Dias, L.C. P., Castro, M.L.O., Melo, S.B., França, M.M., 2010. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos no estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*. 34, 2041-2051.

Preston, W., Nascimento, C. W. A., Biondi, C. M., Junior, V. S. S., Silva, W. R., Ferreira, H. A. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. *R. Bras. Ci. Solo*, v. 38, p. 1028-1037, 2014.

Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriades, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., Caritat, P., The GEMAS Project Team. EMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Applied Geochemistry*, 88, 302-318, 2018.

Reimann, C., Ladenberger, A., Birke, M., Caritat, P. de, 2016. Low density geochemical mapping and mineral exploration: application of the mineral system concept. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis* 16, 48-61.

Robert, C., Bell, B.Sc. Technical Report on Recent Exploration at Novo Copper-Iron-Gold-Platinum- Carajás District, Pará, Brazil. *Geo Effective Date*, 53p. 2010. https://www.invmetals.com/wp-content/uploads/2015/01/Rio_Novo_TechRpt.pdf

Rodrigues, T.E., Silva, R.C., Silva, B.N.R., Silva, J.M.L., Valente, M.A., Dariva, T.A., Souto de Jesus, A.A., Venturieri, A., 2007. Characterization, mapping and classification of soils of the area of influence of the BR-163 (Santarém-Cuaba) and BR-230 (Trans-Amazonian Highway), in the Pará state, Brazil. In: Embrapa (Eds.), *Zoning Ecological-Economic of the area of influence of the BR-163 (Cuiabá-Santarém)*, Belém, pp 403-571. In Portuguese.

- Salomão, G.N. Mapeamento Geoquímico e Estimativa de Background em Solos na Região da Província Mineral de Carajás - Leste do Cráton Amazônico, Brasil. 156f. 2018. Dissertação de mestrado (Mestrado em Geologia e Geoquímica).
- Santos, S.N., Alleoni, L.R.F., 2013. Reference values for heavy metals in soils of Brazilian agricultural frontier in Southwestern Amazônia. *Environ. Monit. Assess.* 185, 5737–5748. doi: 10.1007/s10661-012-2980-7
- Santos-Fracés, F. ; Grana, A. M.; Rojo, P. A.; Sanchez, A. G. Geochemical Background and Baseline Values Determination and Spatial Distribution of Heavy Metal Pollution in Soils of the Andes Mountain Range (Cajamarca-Huancavelica, Peru). *Int. J. Environ. Res. Public Health*, v. 14, n. 8, p. 22, 2017.
- Schaefer, C.E.G.R., Cândido, H.G., Corrêa, G.R., Pereira, A., Nunes, J.A., 2015. Solos desenvolvidos sobre canga ferruginosa no Brasil: uma revisão crítica e papel ecológico de termiteiros. (orgs.) Carmo, F.F., Kamino, L.H.Y. *Geossistemas Ferruginosos do Brasil*. 1ed. Belo Horizonte: 3i, 2015, v. , p. 77-102.
- Schaefer, C.E.G.R., Ribeiro, A.S.S., Corrêa, G.R., Lima Neto, E., Simas, F.N. B., Ker, J.C., 2016. Características químicas e mineralogia de solos perférricos da Serra Sul de Carajás. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Cienc. Nat.* 11, 57-69.
- Sena, A.F.S. Teores naturais e Valores de Referência de Qualidade para metais pesados em solos da mesorregião sudoeste do Estado do Piauí. Dissertação de mestrado, 2017, 41f.
- Souza, D.M.G., Miranda, L.N., Oliveira, S.A., 2007. Soil acidity and its correction. In: Novais, R.F., Alvarez, V.H., Fontes, R.L.F., Cantarutti, R.B., Neves, J.C.L. (Eds.), *Soil Fertility. Soc. Bras. Ciênc, Solo*, pp. 206–274.
- Souza, E.S., Fernandes, A.R., Braz, A.M.S., Sabino, L.L., Alleoni, L.R., 2015. Potentially toxic elements (PTEs) in soils from the surroundings of the Trans-Amazonian Highway, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 187, 4074.
- Sposito G. 2008. Geochemistry in soil science, in: Chesworth W. (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science*. Netherlands, Springer, pp. 283–289.
- Su, Y.Z., Yang, R., 2008. Background concentrations of elements in surface soils and their changes as affected by agriculture use in the desert-oasis ecotone in the middle of Heihe River Basin, north-west China. *J. Geochem. Explor.* 98, 57–64.
- Tallarico, F.H.H., Oliveira, C.G., Figueiredo, B.R. The Igarapé Bahia Cu-Au Mineralization, Carajás Province. *Revista Brasileira de Geociências*, 30(2):230-233, 2000.

Tassinari, C.C.G., Macambira, M.J.B., 2004. A evolução tectônica do Cráton Amazônico. In: Mantesso-neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; BRITO Neves, B.B. (eds.), *Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida*. São Paulo, pp. 471-485.

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

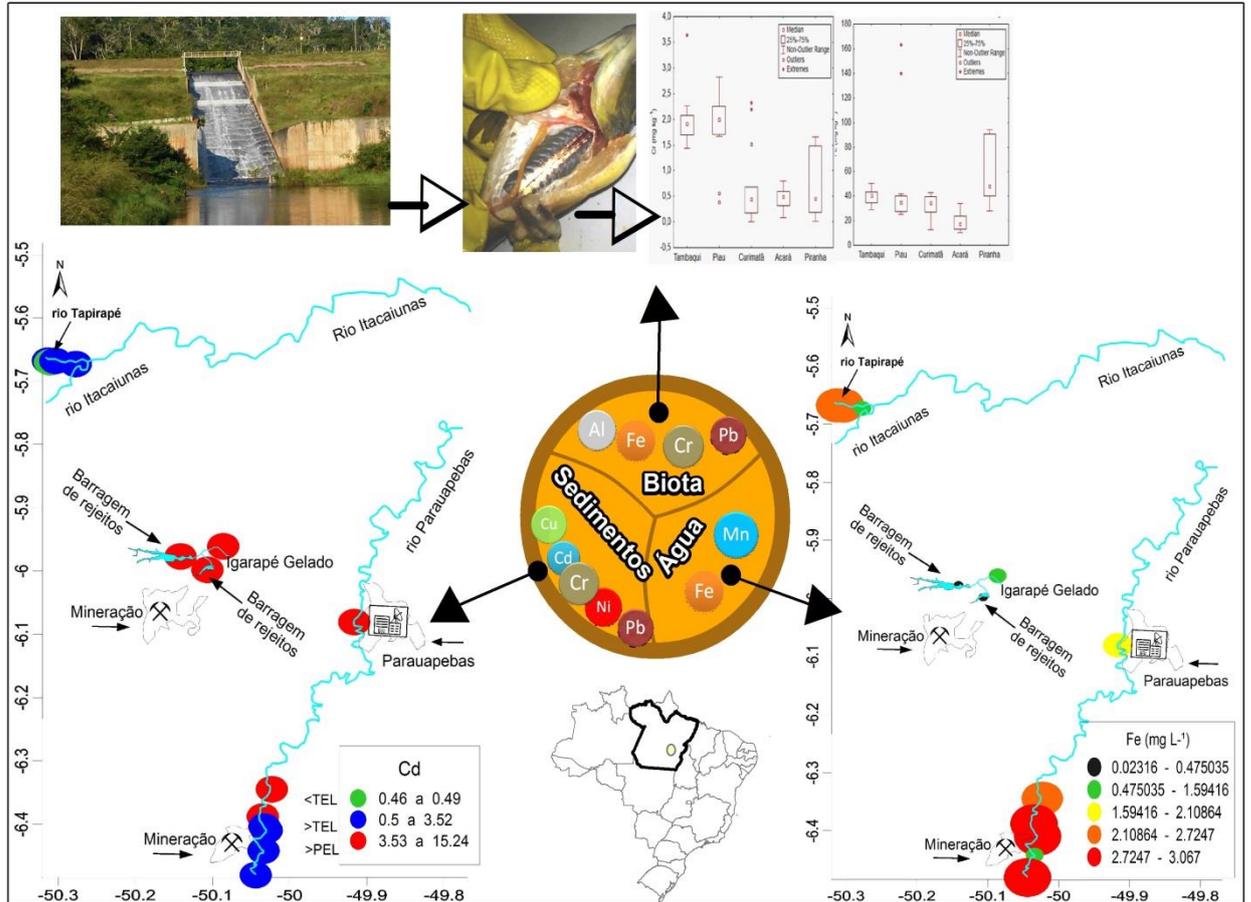
United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2007. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments Sludge, Soils, and Oils. EPA SW 846 3051a. Available in: <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf> (30p). (acesso em 15 de agosto de 2018).

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

Zoz, T., Lana, M.C., Steiner, F., Frandoloso, J.F., Fey, R., 2009. Influência do pH do solo e de fertilizantes fosfatados sobre a adsorção de fósforo em latossolo vermelho. *Synergismus Scientifica UTFPR*. 04, 1-3.

3 Bioacumulação de EPTs em peixes e concentrações em água e sedimentos de rios sob influência da mineração no Sudeste do Cráton Amazônico

GRAPHICAL ABSTRACT



Destaques

- Os sedimentos estão enriquecidos por Al, Fe, Cd, Co, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn nas áreas adjacentes a mineração.
- As águas superficiais sob influência da mineração encontram-se fora dos padrões de qualidade e oferecem risco a biota
- Peixes com menor tamanho acumularam concentrações de EPTs muito superiores aos encontrados no ambiente
- Os peixes apresentaram concentrações de EPTs acima das recomendáveis para consumo humano

3 Bioacumulação de EPTs em peixes e concentrações em água e sedimentos de rios sob influência da mineração no Sudeste do Cráton Amazônico

Mauricio W. Lima^{a*}, Dulcidéia C. Palheta^b, Kelson C.F. Faial^c, Hain F. Costa^d, Edna S. Santos^a, Renato A. Teixeira^a, Antonio R. Fernandes^a.

^aInstituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal Rural da Amazônia

^bInstituto de Saúde e Produção Animal, Universidade Federal Rural da Amazônia

^cInstituto Evandro Chagas do Pará

^dInstituto Sócioambiental e dos Recursos Hídricos, Universidade Federal Rural da Amazônia

Resumo

A atividade mineradora causa sérios danos ambientais ao ecossistema devido a elevada concentração de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos rejeitos. Neste estudo foram avaliados os teores de EPTs em peixes, qualidade da água e sedimentos de fundo de rios sob influência da exploração mineral de Fe, Mn e Cu, no Sudeste do Cráton Amazônico. Foram coletadas na bacia do rio Parauapebas, Igarapé Gelado e Tapirapé amostras de água, sedimentos e exemplares de *Colossoma macropomum* (Tambaqui), *Geophagus* sp. (Acará), *Leporinus trifasciatus* (Piau), *Curimata cyprinoides* (Curimatã) e *Serrasalmus eigenmanni* (Piranha). As variáveis físico-químicas foram analisadas com uma sonda multiparâmetros e os sedimentos de fundo amostrados utilizando a draga Ekman-Birge. Os peixes foram capturados por meio de artes de pesca (redes e anzóis) e as partes comestíveis foram retiradas e digeridas com HNO₃, HCl e H₂O₂, na proporção de 3, 1 e 1 mL, respectivamente. Os EPTs (Al, Fe, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V e Zn) e quantificados por ICP-OES. A composição mineralógica dos sedimentos de fundo dos rios da região é constituída principalmente por quartzo, caulinita e minerais ferruginosos. A água dos rios está fora dos padrões de qualidade preconizado pela legislação nacional (CONAMA 357/2005) e enriquecidas por EPTs. Os sedimentos de fundo dos rios adjacentes a atividade mineral estão enriquecidos por Cd, Cu, Cr, Ni e Pb, colocando em risco a biota. Os peixes nativos apresentaram concentrações de Cr e Pb acima dos limites recomendáveis para ingestão humana e seu consumo pode causar efeitos deletérios a saúde da população.

Palavras chave: Contaminação ambiental, qualidade da água, ictiofauna amazônica, Serra dos Carajás

Abstract

Mining activity causes serious environmental damage to the ecosystem due to the high concentration of potentially toxic elements (EPTs) in the tailings. This study evaluated the levels of EFA in fish and water and sediment quality in rivers under the influence of the Fe, Mn and Cu mineral exploration in the Southeast of the Amazonian Craton. Water samples, sediments and specimens of *Colossoma macropomum* (Tambaqui), *Geophagus*, were collected in the Parauapebas River basin, Igarapé Gelado and Tapirapé *Colossoma macropomum* (Tambaqui), *Geophagus* sp. (Acará), *Leporinus trifasciatus* (Piau), *Curimata cyprinoides* (Curimatã) and *Serrasalmus eigenmanni* (Piranha). The physicochemical variables were analyzed with a Multiparâmeter probe and background sediments sampled using the Ekman-Birge dredger. The fish were captured by means of fishing gear (nets and hooks) and the edible parts were removed and digested with HNO₃, HCl and H₂O₂. The EPTs (Al, Fe, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Ti, V and Zn) are quantified by ICP OES. The mineralogical composition of the bottom sediments of the rivers of the region consists mainly of quartz, kaolinite and ferruginous minerals. River water is outside the quality standards advocated by national legislation and enriched by EPTs. The sediments of hydrographies adjacent to the mineral activity are enriched by EPTs (Cd, Cu, Cr, Ni and Pb), putting biota at risk. Native fish have a cumulative character and their consumption can cause deleterious effects on human health

Keywords: Environmental contamination, water quality, Amazonian ichthyofauna, Serra dos Carajás

3.1 Introdução

A exploração mineral é uma relevante atividade econômica praticada tanto em países industrializados quanto em desenvolvimento. No entanto, em qualquer um dos casos, pode-se causar sérios problemas ambientais em diferentes graus de severidade, tais como desvio de rios, erosão, assoreamento, desmatamento e degradação da paisagem, habitat e vida aquática (Mol e Ouboter, 2004).

Na Amazônia e especificamente na região de Carajás, maior província mineral do mundo, ocorrem as maiores reservas de Fe do planeta (65,4%) com aproximadamente 8 bilhões de toneladas de Fe, juntamente com vários outros depósitos de metalíferos identificado incluindo Mn, Al, Ni, Au e elementos do grupo da Pt e Cu (Paradella e Cheng, 2013) hospedadas sobre rochas metavulcânicas e metassedimentares com alto grau de canga ferrífera, juntamente com recursos significativos de Cu, Mn, Au, Ag e Cr (Konhauser et al., 1995).

A mineração na região é realizada por métodos convencionais a céu aberto (Paradella e Cheng, 2013). Esse método provoca modificações no meio ambiente, afetando, substancialmente, as estruturas relacionadas ao meio físico e biótico (Barros et al., 2010). O processo de beneficiamento dessa atividade adiciona ao ambiente elementos tóxicos que normalmente estão imobilizados no minério, tornando-os biodisponíveis. Isso favorece a contaminação de ecossistemas e acúmulo na biota aquática (Baird, 1999). Este cenário, em Carajás, piora ao longo do tempo devido à intensas escavações profundas em solos saprolíticos com baixa qualidade geomecânica, que tem efeitos deletérios sobre sua estabilidade (Grainger et al., 2008). Associado a isso, a variabilidade climática, marcadas por elevados índices de precipitação anual podem favorecer a disponibilidade, transporte e incremento de EPTs para outros ambientes.

Assim, alguns destes EPTs podem acumular-se na água de rio, sedimentos, solo, e cadeias alimentares aquáticas (Ventura-Lima et al., 2011). Sua acumulação nos ecossistemas aquáticos causam consequências diretas para a cadeia alimentar (Iwegbue et al., 2007) e isso pode resultar em graves riscos ao ambiente aquático, especialmente os peixes que ocupam o nível mais alto na cadeia alimentar (Mercy e Dhanalakshmi, 2017).

Os peixes podem acumular grandes quantidades de EPTs através da ingestão de água, comida e sedimentos, porém, assim como os EPTs essenciais, os não essenciais são absorvidos pelos peixes e se acumulam em seus tecidos (Yilmaz et al., 2010). A

acumulação torna-se tóxica quando excede o limite tolerado (Mercy e Dhanalakshmi, 2017).

Os EPTs podem ser transferidos através da cadeia alimentar para seres humanos, criando problemas de saúde pública, uma vez que, o homem é o principal consumidor de peixes (Mercy e Dhanalakshmi, 2017). A intoxicação crônica por Cd pode dar origem a disfunção tubular renal, anemia e danificar o esqueleto (Järup, 2003). A exposição prolongada ao Pb pode causar danos no rim e fígado, além de efeito adverso nos sistemas nervoso central e periférico, sistema hematopoiético, e sistema cardiovascular (Liu et al., 2014). De acordo com a Organização Mundial da Saúde, a contaminação ambiental por EPTs está entre os grandes problemas de saúde enfrentados pela população mundial (OMS, 2017).

Elevados níveis de contaminação foram verificados em peixes e nas populações ribeirinhas que vivem em áreas próximas as áreas de mineração na Amazônia (Damous et al., 2002; Barbosa Jr. et al., 2009; Barros et al., 2010; Silva et al., 2015; Cruz et al., 2015). Por outro lado, pouco se sabe sobre as dimensões ecotoxicológicas nas bacias hidrográficas do rio Parauapebas, na Serra dos Carajás (Província Mineral de Carajás), sudeste do Cráton Amazônico. Nessa região ocorrem vários depósitos minerais de classe mundial, tais como Al, Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Cr, Ti, Au, Ag, Pt, Pd, entre outros (Santos, 2002) e extensas áreas em exploração de Fe, Mn, Ni, Cu, Au.

Considerando a intensa exploração mineral e a alta precipitação pluviométrica na região, as quais contribuem fortemente para a deposição e disponibilidade de EPTs no meio ambiente, torna-se fundamental determinar o nível de contaminação dos rios. A contaminação por EPTs pode causar a bioacumulação nos peixes e colocar em risco a saúde da população, devido ao consumo de peixes e de água contaminada. O objetivo foi avaliar os teores de EPTs na água, sedimentos de fundo e nas espécies de peixes *Colossoma macropomum* (Tambaqui), *Geophagus* sp., (Acará) *Leporinus trifasciatus* (Piau), *Curimata cyprinoides* (Curumatã) e *Serrasalmus eigenmanni* (Piranha) dos rios adjacentes a exploração mineral no Sudeste do Cráton Amazônico.

3.2 Material e métodos

3.2.1 Caracterização da área

A área de estudo está localizada na província mineral de Carajás (sudeste do Pará), marcada por terrenos montanhosos, com área aproximada de 120 mil quilômetros quadrados (Paradella e Cheng, 2013), vem experimentando prolongados períodos de clima quente e úmido, tipo Aw definido por Köppen (Alvares et al., 2013), com alta precipitação anual e período claramente definido de seca, com precipitação de aproximadamente 2 mm e temperaturas mensais entre 25,1 e 26,3° C (Viana et al., 2016).

A província é o principal núcleo archeano do Cráton Amazônico (Almeida et al., 2011; Feio et al., 2013), representada por dois domínios tectônicos: o Carajás a Norte e o Rio Maria ao Sul (Xavier et al., 2012), que abrigam rochas metavulcânicas e metassedimentares com alto grau de depósitos de ferro, juntamente com recursos significativos de Cu, Mn, Au, Ag e Cr (Konhauser et al., 1995). As águas que drenam a região de Carajás também possuem altas concentrações de EPTs, tais como Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Mo, Co, Mn, Rb, Ba, B, I e Se (Konhauser et al., 1995).

As bacias hidrográficas dos rios Parauapebas, Itacaiunas e seus tributários são os principais recursos hídricos que banham os municípios de Canaã dos Carajás, Parauapebas e Marabá, além de outros rios de menor expressividade dimensional como o Igarapé Gelado e rio Tapirapé. Com exceção deste último, todos passam ou margeiam áreas de atividade mineral de Cu, Fe, Mn, Cr e Ni.

O rio Igarapé Gelado, originado na serra de Carajás, é um tributário do rio Parauapebas muito utilizado para recreação e pesca. Por outro lado, esse tributário recebe água da pós-barragem de mineração de Fe, nos limites internos da APA Igarapé Gelado. O Igarapé Gelado está inserido em sua maior parte na Área de Preservação Ambiental criada pelo IBAMA com a finalidade de preservar as áreas adjacentes a exploração mineral na Serra dos Carajás (Decreto 97.718 de 05/05/ 1989 originou a APA do Igarapé Gelado objetivando promover a salvaguarda da biota nativa, para garantia das espécies, proteção dos habitats das espécies raras, endêmicas, em perigo e ameaçadas de extinção).

O rio Parauapebas é um importante tributário do rio Itacaiunas. Em seu percurso, margeia este rio áreas de atividades minerais, como por exemplo, a mina de Cu Sossego. O rio Parauapebas é responsável pelo fornecimento de água para quase a

totalidade do abastecimento público da cidade de Parauapebas, que tem 202.882 habitantes (IBGE, 2018), além de servir como fonte de recreação e pesca.

A micro bacia do Tapirapé é um tributário do rio Itacaiunas, porém, distante do complexo de atividade mineral. A micro bacia do rio Tapirapé encontra-se a oeste do rio Itacaiunas, margeando a Reserva Biológica do Tapirapé (ReBio), município de Marabá. Esta unidade de conservação possui restrições de uso, em decorrência de sua utilização estar reservada para proteção da fauna e flora amazônica, o que explica a não ocorrência de atividade mineral nessa área.

3.2.2 Coleta e análise das amostras

O estudo foi realizado entre maio e junho de 2015, nos municípios de Parauapebas, Canaã dos Carajás e Marabá, estado do Pará. Foram selecionadas 14 áreas de amostragem para obtenção das amostras de água e amostras de sedimentos de fundo, sendo também capturados 54 exemplares de peixes. Em cada área de amostragem de água de rio (amostragem superficial), foram também obtidas amostragens de sedimentos de fundo em locais lânticos mais próximos a margem, por outro lado, os peixes foram coletados em alguns trechos dos rios nessas áreas, considerando a migração horizontal e vertical (Fig. 7). Por se localizarem em unidades de conservação, as coletas foram previamente autorizadas pelo Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio).

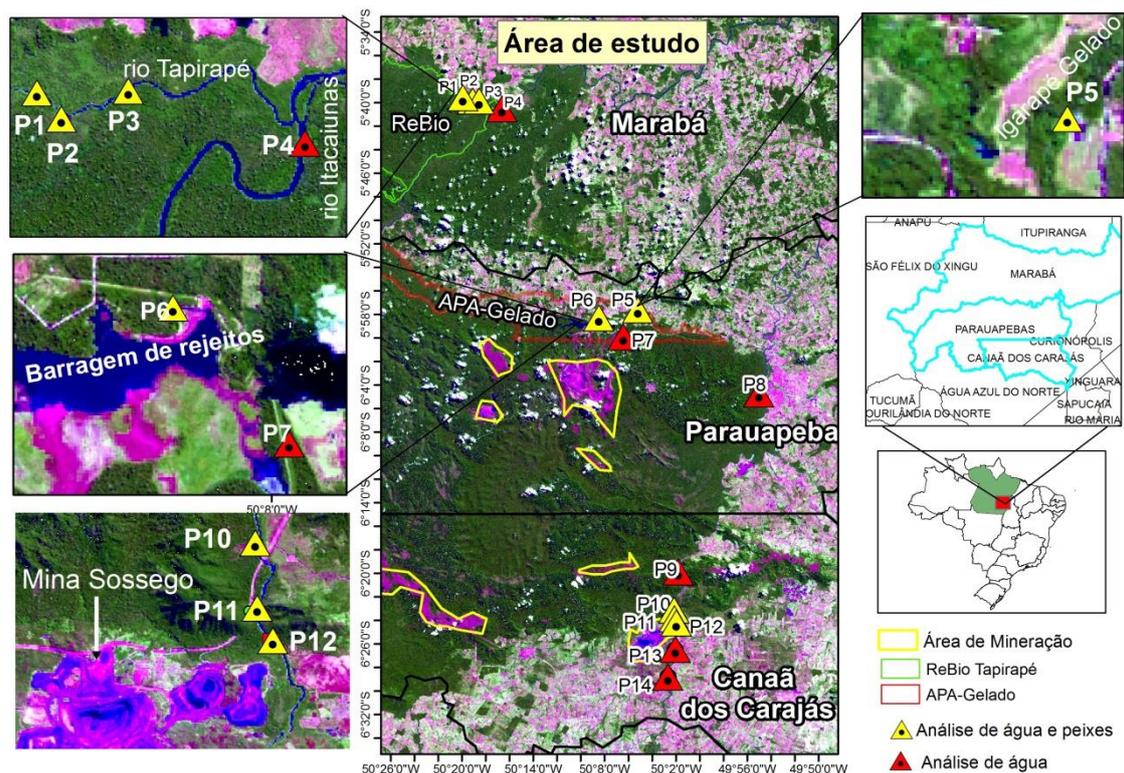


Fig. 7. Localização das áreas de amostragens de água e captura das espécies de peixes

As amostras de água foram coletadas mediante o uso de uma garrafa de Van Dorn, transferidos para recipientes de 500 mL, acidificadas com 10 mL de HNO₃ e acondicionados em caixas térmicas com gelo. As variáveis físico-químicas pH, temperatura, oxigênio dissolvido, sólidos totais dissolvidos, condutividade elétrica e salinidade foram analisados *in situ* com a utilização de uma sonda multiparamétrica marca Hanna (modelo 9828).

As amostras de água foram filtradas em papel filtro de Ø 12,5 cm (unifil) e aferidas para tubos falcon de 50 mL. A quantificação dos EPTs (Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn) nas amostras de água foram obtidas por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP OES), Modelo Vista- MPX CCD simultâneo, com sistema de amostragem automático (SPS- 5). As leituras foram realizadas em triplicata, juntamente com uma amostra em branco e outra do material de referência certificada SRM 1640a (Trace Elements in Natural Water). Os resultados foram comparados com a resolução Conama (Nº 357/2005) para águas doces de classe II, uma vez que a salinidade foi inferior a 5%.

Os sedimentos foram coletados com uso de um amostrador do tipo Ekman-Birge, realizando-se amostragens compostas de a 500 g por dragagem. A caracterização

mineralógica das amostras de sedimentos (fração fina 0,15 mm) foi realizada pelo método do pó em difratômetro modelo X'PERT PRO MPD (PW 3040/60) da PANalytical, com goniômetro PW3050/60 (θ/θ), tubo de raios X cerâmico com anodo de Cu ($K\alpha_1=1,540598 \text{ \AA}$), modelo PW3373/00, foco fino longo (2200 W- 60 kV), filtro $K\beta$ de níquel. As condições instrumentais de varredura 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 movimentação circular com frequência de 1 rotação/s para todas as amostras. Para identificação dos minerais empregou-se a XRD.

Para determinar as concentrações de EPTs, foram utilizados 0,5 g de amostras de sedimentos (<0,15 mm) com 9 mL de HNO_3 (65%) e 3 mL de HCl concentrado (38%), digerido em um forno de microondas de acordo com a EPA 3051A (USEPA, 2007). Os extratos digeridos foram diluídos com água deionizada até um volume final de 50 mL e filtrada ($0,45 \mu\text{m}$ de PTFE). O Al, Fe, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mo, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn foram quantificados por espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP OES), modelo Vista- MPX CCD simultâneo, axial da VARIAN, com um sistema de amostragem automático (SPS- 5). Para confiabilidade dos dados, as amostras foram analisadas em triplicata e, uma amostra em branco, juntamente com uma amostra certificada do material de referência ERM-CC141 foi incluído em cada bateria de 22 amostras. Para o estabelecimento das concentrações de background foram adotados os valores médios de cada EPT.

Para avaliar a qualidade dos sedimentos em relação aos metais, foi utilizado o método proposto por Macdonald e Berger (2000), que determina o nível de efeito limiar ou Threshold Effect Level (TEL) e o nível de efeito provável ou Probable Effect Level (PEL).

Foi calculado o fator de enriquecimento (FE) para avaliar a contribuição antrópica ou geoquímica dos EPTs, de acordo com a equação 1. O Al foi usado para a normalização geoquímica, por ser considerado um elemento conservador (Bhuiyan et al., 2010).

$$FE = \frac{X1/Y1}{X2/Y2} \quad (\text{equação 1})$$

Onde, X1 é a concentração EPTs (mg kg⁻¹) na amostra; Y1 é a contração de Al (mg kg⁻¹) na amostra; X2 é o *background* dos EPTs (mg kg⁻¹) na área de estudo e Y2 é o *background* de Al (mg kg⁻¹) na área de estudo.

Por convenção, se o valor $0,5 < FE < 1,5$ considera-se que os EPTs são provenientes da contribuição crustal (produto de intemperismo), por outro lado, se $FE > 1,5$ é indicativo de que a fonte principal é a contribuição antrópica (Zhang e Liu, 2002).

Para quantificar a poluição foi usado o “índice de geoacumulação” (*Igeo*) (Förstner, 1983):

$$Igeo = \log_2 [Cn(1,5Bn)^{-1}]$$

onde *Cn* é a concentração medida do EPT *n* na fração fina do sedimento (<63 µm) e *Bn* é o valor geoquímico de “background” desse metal baseado na composição média dos elementos determinados nas áreas de mata nativa da região. O fator 1,5 da equação é usado para compensar possíveis variações dos dados de “background” devido a efeitos litogênicos (Förstner, 1983). O *Igeo* consiste de sete graus (Tabela 5), proposta por Brady et al. (2015).

Tabela 5. Classificação das classes de *Igeo* e suas pressupostas características.

Classes de <i>Igeo</i>	Classificação
Classe 0 (<i>Igeo</i> < 0)	Não poluído
Classe 1 (<i>Igeo</i> > 0 a 1)	Pouco a moderadamente poluído
Classe 2 (<i>Igeo</i> > 1 a 2)	Moderadamente poluído
Classe 3 (<i>Igeo</i> > 2 a 3)	Moderadamente a fortemente poluído
Classe 4 (<i>Igeo</i> > 3 a 4)	Fortemente poluído
Classe 5 (<i>Igeo</i> > 4 a 5)	Forte a muito fortemente poluído
Classe 6 (<i>Igeo</i> > 5)	Muito a fortemente poluído

A captura dos peixes foi realizada por meio de artes de pesca, tais como redes de emalhe, linha e anzol. As artes ficaram entre 12 e 24 horas na coluna d’água e eram retiradas pela manhã ou final da tarde. Foram obtidos 12 exemplares de *Geophagus sp.* capturados a jusante da barragem de contenção de rejeitos da mina de Fe, situada na APA Igarapé Gelado, 12 de *Colossoma macropomum* de um cultivo artificial também

localizado na APA Igarapé Gelado, no qual era abastecido pela água do rio Igarapé Gelado, 12 de *Leporinus trifasciatus* e 13 de *Curimata cyprinoides* no rio Parauapebas, trecho a jusante da mina Sossego (exploração de Cu), próximo a vila de pescadores do Limão e 5 de *Serrasalmus eigenmanni* da micro bacia do rio Tapirapé, situado na Reserva Biológica Tapirapé (Marabá), a montante do rio Itacaiunas (Tabela 6).

Tabela 6. Nome comum, científico, hábito e variáveis biométricas das espécies analisadas.

Espécie	Nome comum	Hábito alimentar	CT (cm)	CP (cm)	Peso (g)	Bacia
<i>Geophagus sp.</i>	Acará	Onívoro	10,9-19	0,8-16	23-68	Igarapé Gelado
<i>Colossoma macropomum</i>	Tambaqui	Onívoro	16-29,1	12,8-21,5	90-440	Cultivo
<i>Leporinus trifasciatus</i>	Piau	Onívoro	20,3-33	17-29	150-355	Rio Parauapebas
<i>Curimata cyprinoides</i>	Curimatã	Detritivo	17-26,5	16,5-23	200-260	Rio Parauapebas
<i>Serrasalmus</i>	Piranha	Carnívoro	17-22,5	15-19	160-235	rio Tapirapé

CT: comprimento total; CP: comprimento padrão.

Após a captura, foram obtidas as variáveis biométricas (peso e comprimento) com uso de paquímetro, em seguida os peixes foram armazenados individualmente em sacos polietileno esterilizados. Os exemplares foram separados levando em consideração espécie, hábito alimentar e área de coleta e acondicionados em gelo.

No laboratório os peixes foram dissecados com bisturi, nesta etapa, separando-se as partes comestíveis para análise de EPTs. A pele e tecido muscular extraídos foram secos em estufa a 50 °C e pulverizados. Para digestão foram pesados 0,10 g de cada tecido e adicionados 3 mL de HNO₃ (Dinâmica 65%), 1,0 mL de HCl (Dinâmica 36,5-38 %) e 1,0 mL de H₂O₂ (Dinâmica 35%), posteriormente levados ao forno de micro-ondas e digeridos sob rampas de 100, 150, 200 e 150 °C. A quantificação dos teores Al, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn foram obtidas por Espectrometria de emissão óptica de plasma acoplada indutivamente (ICP-OES), com leituras realizadas em triplicata (ASTM, 1985).

O Fator de Bioacumulação foi calculado para avaliar o potencial acumulativo de cada espécie em relação às concentrações de EPT na água dos rios e sedimentos de fundo nos trechos onde as espécies foram capturadas. O FB foram obtidos através da fórmula $FB = (Cp/Ca)$ e $FB = (Cp/Csd)$, onde FB é o Fator de Bioacumulação, Cp é a

concentração do EPT nos peixes, Ca é a concentração do EPT na água e Csd é a concentração do EPT nos sedimentos de fundo.

3.2.3 Análise Estatística

Foram utilizados testes de normalidade de Shapiro-Wilk. e calculados a estatística descritiva dos dados, sendo que, os dados não normais foram logaritimados (transformados Log_{10}) para os testes estatísticos, correlações de Pearson entre o conjunto de EPTs analisados na água, sedimentos e peixes.

3. 3 Resultados e discussão

3.3.1 Caracterização Mineralógica

A composição mineralógica dos sedimentos foi constituída, principalmente por quartzo, caulinita, biotita, gipsita, hematita, goethita e rutilo (Fig. 8 e 9). A diversidade mineral é resultado do intenso femetasomatismo na Província Mineral de Carajás que provocou a formação de diferentes morfologias dos corpos de minérios (Grainger et al., 2008), principalmente durante os processos litogênicos de formação do continente amazônico (Teixeira et al., 2007).

Nas áreas adjacentes a atividade mineral foi encontrada maior variabilidade de minerais ferruginosos (hematita, gibbsite e goethita). A ocorrência desses minerais reflete variações na constituição da canga, da qual são formados os solos (Schaefer et al., 2016). Além disso, os processos magmático-hidrotermais permitiram o enriquecimento residual de depósitos espetaculares de minério de Fe através de várias gerações de goethita, hematita e gibbsite (Cabral et al., 2013). Houve também a ocorrência de minerais com menores picos nas difrações de raio-x, tais como, piryta, vivianita, calcita, halloysita. A ocorrência desses minerais está ligada a alteração hidrolítica do último estágio do sistema hidrotermal, representada pela assembleia muscovita-hematita-quarto-clorita-calcita (Monteiro et al., 2008).

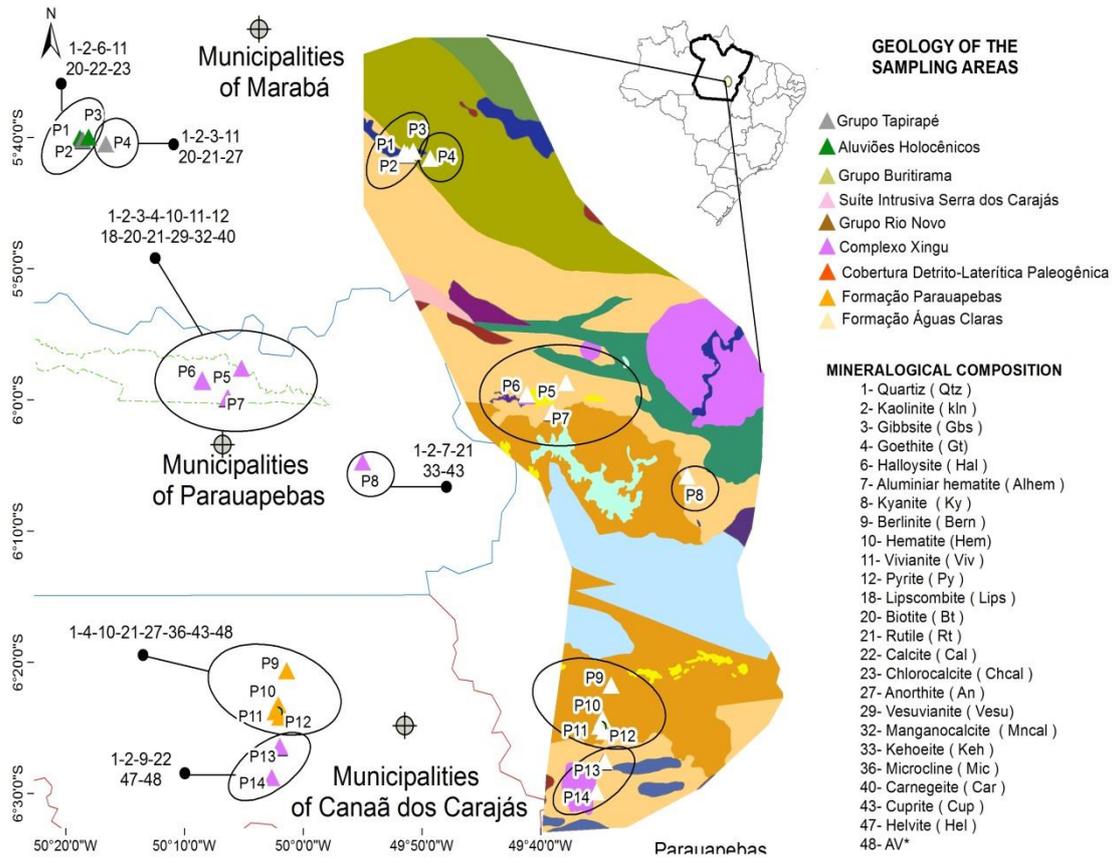
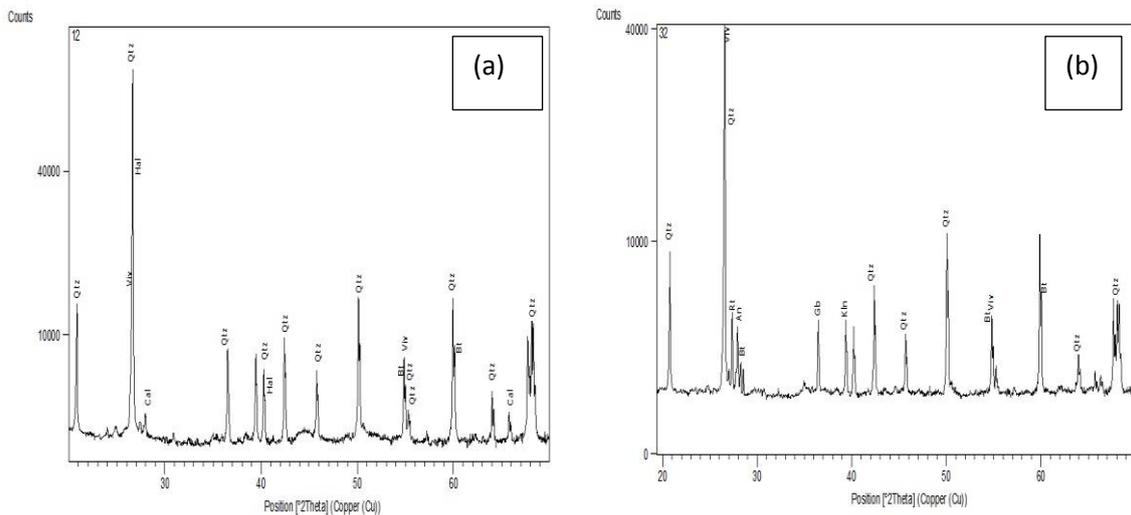


Fig. 8. Caracterização mineralógica dos sedimentos de fundo.



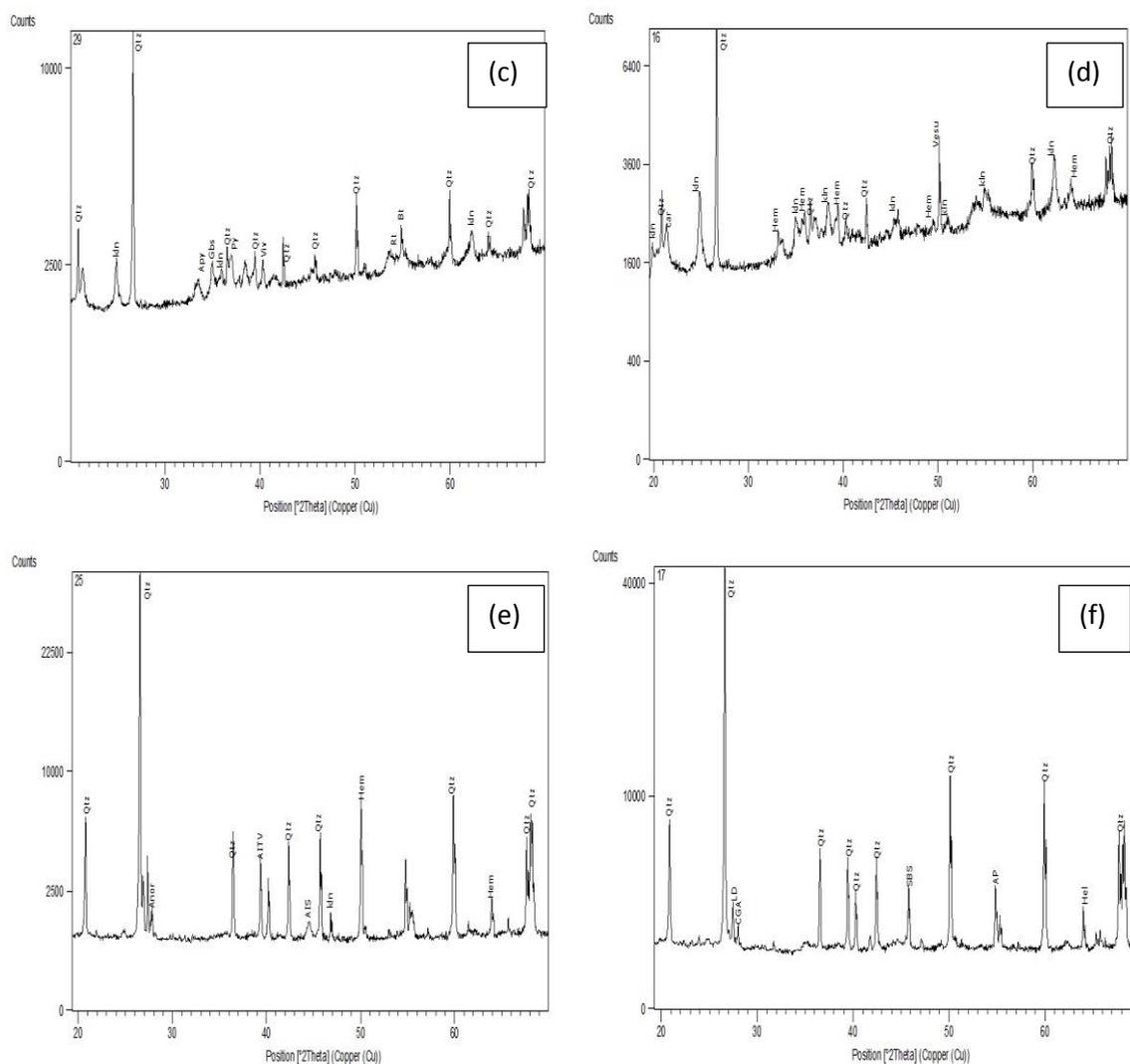


Fig. 9. X-ray diffractograms de minerais dos sedimentos de fundo do (a) rio Tapirapé, (b) Itacaiunas, (c) Igarapé Gelado-barragem maior, (d) Igarapé Gelado-barragem menor, (e) rio Parauapebas, a jusante da Mina Sosssego, (f) rio Parauapebas, a montante da mina de Cu Sossego. Minerais: Qtz: quartizo; Kln: caulinita; Hem: hematita; Gibs: Gipsita; Gt: goethita; Viv: vivianita; Cal: calcita; Py: pirita; Bt: biotita; Hal: haloisita.

3.3.2 Qualidade da água

Houveram grandes variações nos parâmetros físico-químicos e na concentração de EPTs no rio Igarapé Gelado, Parauapebas e micro bacia do rio Tapirapé (Tabela 7). O pH e OD apresentaram valores extremamente baixos, inferiores aos limites mínimos estabelecidos pela resolução CONAMA nº 357/2005 de 6 a 9 para pH e 5 mg kg^{-1} para o OD. Os baixos valores de pH, ou seja, a acidez elevada da água se devem a presença de concentrações elevadas de Fe na água (Tabela 2), uma vez que, a presença de Fe e Al

exercem efeito no pH, reduzindo seus valores (Yabe e Oliveira, 1998). Além disso, sob condições de baixo pH, os EPTs podem permanecer em solução e ser transportados por grandes distâncias, provocando efeitos danosos nos ecossistemas aquáticos (Mello et al., 2014). A acidez elevada pode causar efeito crônico prejudicial no ciclo reprodutivo dos peixes (Bouaoun e Nabbout, 2016).

Tabela 7. Parâmetros físico-químicos e EPTs nos rios Igarapé Gelado, Parauapebas e Tapirapé.

	Min	Max	Mean	Median	75 prcnil	C.V%	CONAMA 357/2005
pH	3,88	6,74	4,79	4,62	5,15	15,70	6-9
OD (mg L ⁻¹)	2,64	3,61	3,13	3,09	3,44	8,89	>5
CE (µS cm ⁻¹)	43	147	100,92	117	142,25	42,34	-
STD (mg L ⁻¹)	22	74	50,75	59,5	71	41,87	500
Al (mg L ⁻¹)	0	0,1	0,027	0,02	0,04	91,44	0,100
Ba (mg L ⁻¹)	0,11	0,6	0,337	0,355	0,437	45,51	0,700
Cd (mg L ⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	0,001
Co (mg L ⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	0,050
Cr(mg L ⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	0,050
Cu (mg L ⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	0,009
Fe (mg L ⁻¹)	0,02	3,07	1,67	1,795	2,3075	56,88	0,300
Mn (mg L ⁻¹)	0,03	0,23	0,097	0,08	0,122	57,77	0,100
Ni (mg L ⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	0,025
Pb (mg L ⁻¹)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	-	0,010
Ti (mg L ⁻¹)	<LQ	0,01	0,001	0	0	-	-
V (mg L ⁻¹)	<LQ	0,07	0,024	0,02	0,042	63	0,100
Zn (mg L ⁻¹)	<LQ	0,01	0,004	0	0,01	75	0,180

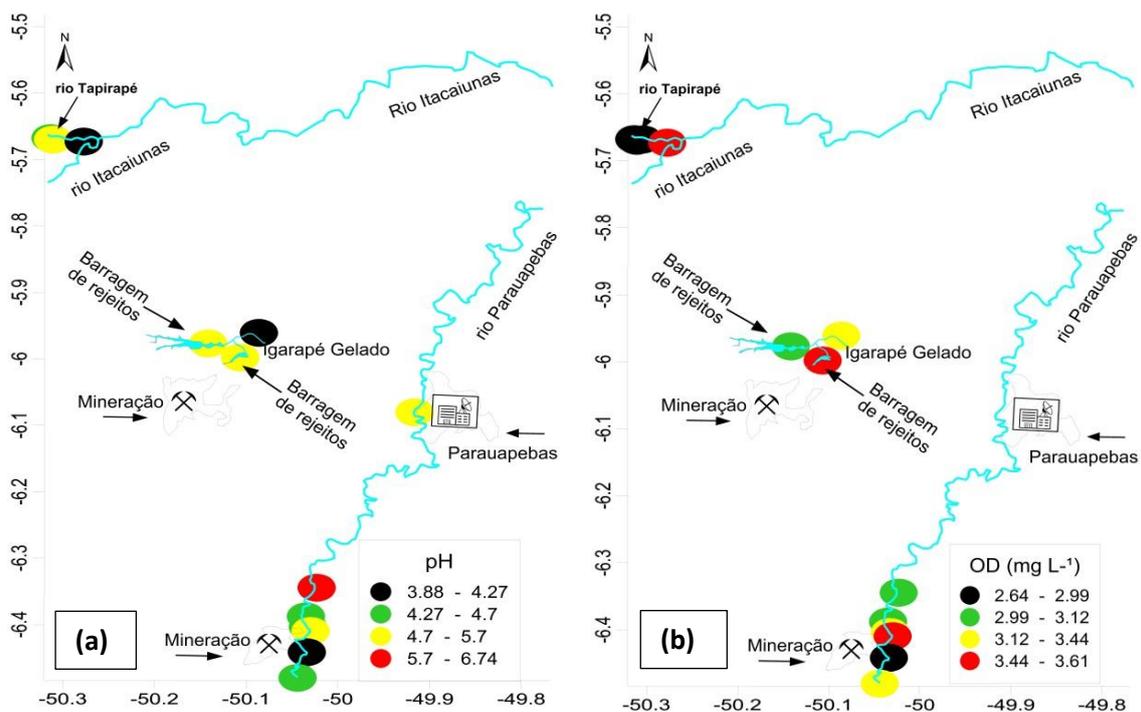
OD: oxigênio dissolvido; CE: condutividade elétrica; STD: sólidos totais dissolvidos;LQ: Limite de quantificação

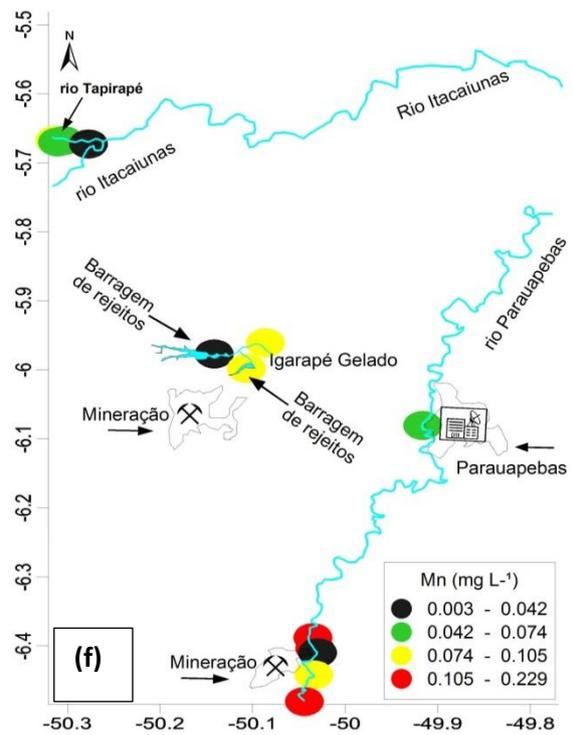
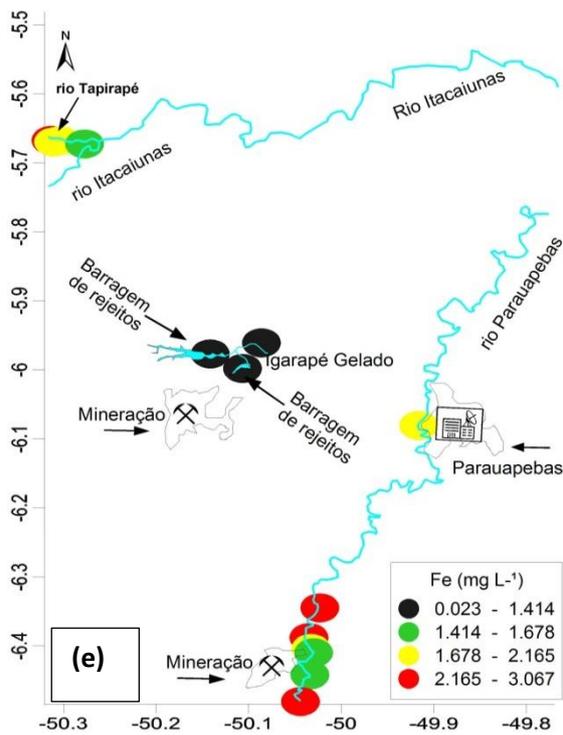
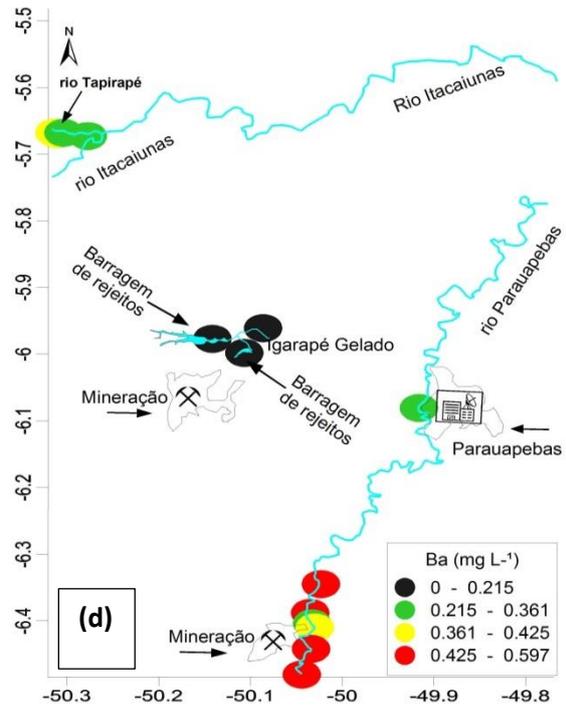
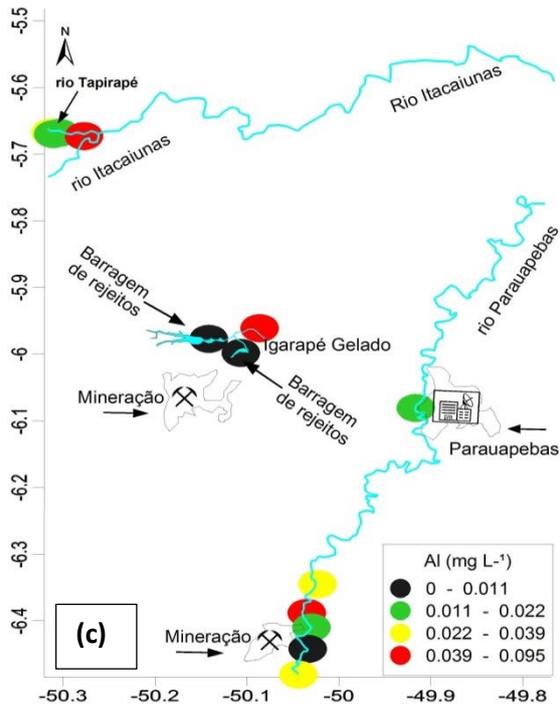
O OD apresentou concentrações baixas, variando de 2,66 a 3,61 mg L⁻¹. Seus valores indicam presença de sólidos e matéria orgânica na água, que quando decompostas por bactérias aeróbias consomem OD (Vasconcelos e Souza, 2011). Além disso, escassez de OD pode levar ao desaparecimento de peixes, moluscos, crustáceos e microrganismos necessários ao equilíbrio do sistema hídrico, visto que esses organismos são extremamente sensíveis à diminuição do OD de seu meio (Santos et al., 2018).

Os sólidos totais dissolvidos (STD) não ultrapassaram os limites preconizados pela legislação nacional, oscilando de 22 a 74 mg L⁻¹. Em águas continentais, os STD estão associados à hidrogeoquímica regional e das drenagens de rochas ígneas ou

sedimentares (Tundisi e Tundisi, 2008), uma vez que, os processos de intemperismo geram produtos que são encontrados nos corpos da água na forma iônica, que são os principais constituintes dos STD (Piratoba et al., 2017). A condutividade elétrica apresentou valores variando de 43 e 147 $\mu\text{S cm}^{-1}$, entretanto, a resolução CONAMA nº 357/2005 não faz referência quanto a padrões de qualidade para esse parâmetro. De acordo com CETESB (2013) valores acima de 100 $\mu\text{S cm}^{-1}$ são considerados indicadores de ambientes possivelmente impactados, o que indica baixa qualidade da água, ou seja, poluída por íons inorgânicos. Em regiões tropicais a origem desses íons está ligada as suas características geoquímicas e condições climáticas (periodicidade de precipitações) (Esteves, 2011).

O Fe e Mn encontram-se em altas concentrações na água, com valores de até 10 vezes superiores aos limites estabelecidos (0,300 mg L^{-1}) pela legislação nacional para o Fe e duas vezes para o Mn (0,1 mg L^{-1}) (CONAMA nº 357/2005) e isto pode resultar em efeitos deletérios sobre a biota aquática. As concentrações de Al também encontram-se elevados, com valores ligeiramente superiores aos limites preconizados pela legislação (CONAMA 357/2005) (Fig. 10). Embora essas concentrações possam estar associadas à riqueza mineral local, deve-se considerar que muitos dos rios inundam completamente áreas florestais sem influência antropogênica (Konhauser et al., 1995). Isto pode contribuir naturalmente para o aporte de elementos para os solos e recursos hídricos.





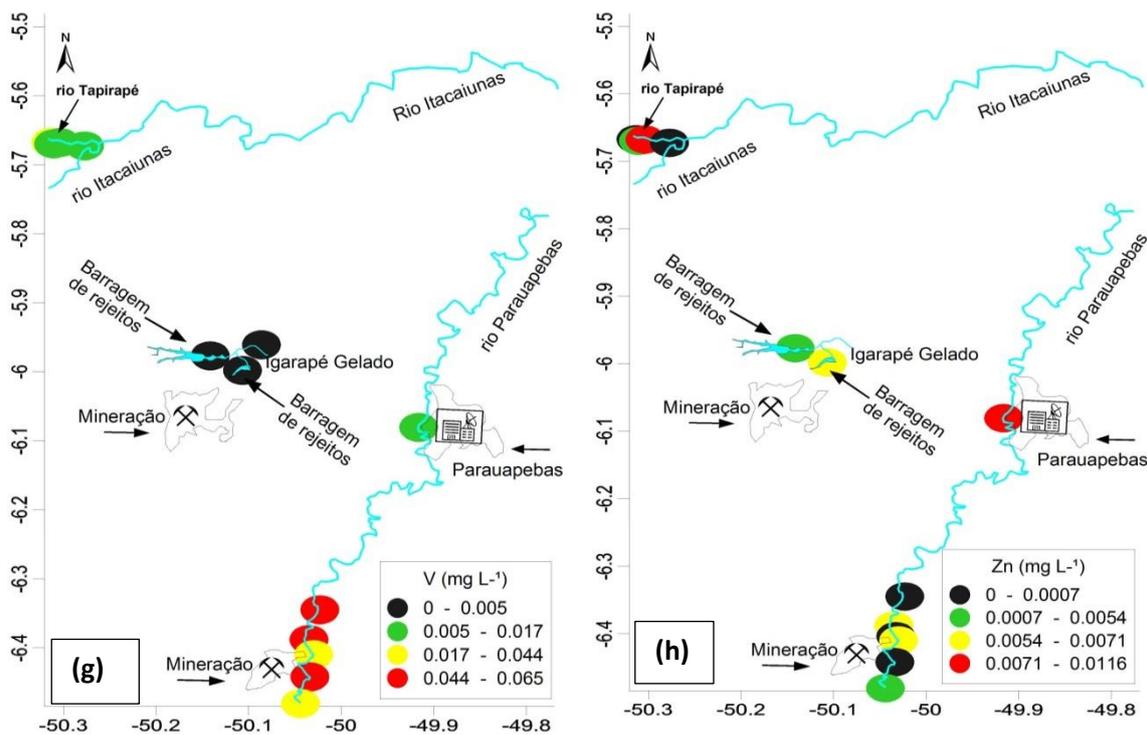


Fig. 10. Valores de (a) pH e concentrações de (b) OD, (c) Al, (d) Ba, (e) Fe, (f) Mn, (g) V e (h) Zn nas águas dos Igarapé Gelado, Parauapebas e Tapirapé.

De acordo com Konhauser et al. (1995), as águas que drenam a região de Carajás possuem altas concentrações de EPTs, tais como Zn, Cu, Cr, Ni, Pb, Mo, Co, Mn, Rb, Ba, B, I e Se. As altas concentrações de Fe se justificam devido a elevada variabilidade de depósitos minerais de classe mundial, com destaque para altas concentrações anômalos de Fe (Teixeira et al., 2007). A presença de EPTs no ambiente aquático pode ser recorrente de atividades antropogênicas (Yang e Rose, 2005), porém, em algumas ocasiões a origem desses elementos pode ser resultante de anomalias geoquímicas (Teixeira et al., 2007).

O Fe e Mn apresentaram concentrações acima dos valores preconizados pela legislação vigente em 92 e 42% das áreas analisadas, respectivamente. Apesar do Fe ser considerado essencial para os processos biológicos, elevadas concentrações podem tornar-se tóxicas aos peixes (Heath, 1995). Quando ingeridos pelo homem pode causar sérios riscos à saúde (Squadrone et al., 2016). O acúmulo de Fe no fígado, no pâncreas e no coração pode levar a cirrose e tumores hepáticos, diabetes mellitus e insuficiência cardíaca, respectivamente (Delvin et al., 1998).

As concentrações mais elevadas de Mn foram encontradas no rio Parauapebas, principalmente adjacentes a exploração mineral. A exposição a níveis elevados provoca toxicidade e diminui a aptidão por alimentos pelos organismos (Roth, 2006). Nos seres humanos, provoca danos neurológicos (Squadrone et al., 2016). Os depósitos de minério de manganês com maior expressão econômica situam-se na região de Carajás (Santos, 2002). Isso revela que a geogúmica pode ser importante fonte deste elemento para a água, por outro lado, os níveis elevados próximos às áreas de mineração sugerem contribuição antrópica.

Por outro lado, Al, Ba, V e Zn ficaram abaixo dos limites máximos estabelecidos pela resolução CONAMA nº 357/2005, indicando que não existe risco a biota por esses elementos. Em relação ao Ti, a resolução CONAMA não faz referência quanto aos padrões de qualidade. Os EPTs Cd, Co, Cr, Cu, Ni e Pb ficaram abaixo do limite de detecção ou apresentaram concentrações muito baixas.

3.3.3 EPTs nos sedimentos de fundo

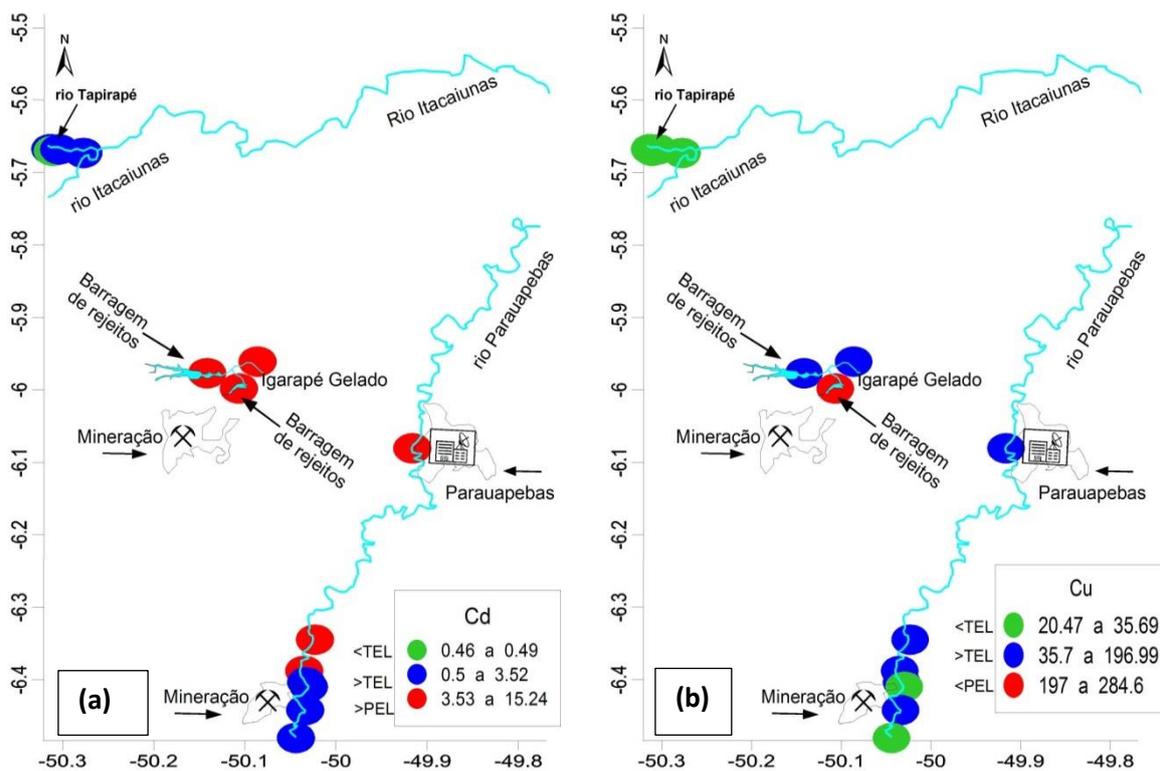
Foram encontradas concentrações elevadas de Fe, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb e V nos sedimentos de fundo do rio Igarapé Gelado, nas áreas de pós-barragem de contenção de rejeitos (P6 e p7), enquanto que o Al e Zn na área de cultivo artificial de peixes (P5). Por outro lado, 71% dos EPTs apresentaram menores concentrações na microbacia do rio Tapirapé (Marabá), região mais afastada do Complexo Mineral de Carajás.

Os sedimentos das áreas adjacentes a atividade mineral de Fe, Mn e Cu apresentaram concentrações de Cd, Cu, Cr, Ni e Pb acima dos limites estabelecidos para qualidade de sedimentos de fundo (Macdonald e Berger, 2000), ou seja, são esperados que ocorram efeitos adversos com frequência causados por esse EPTs a biota. Constatou-se que o Cd excedeu os limites em 92% das áreas de amostragens (50%>TEL e 42%>PEL), Cu em 64% (57%>TEL e 7%>PEL), Cr em 71% (64%>TEL e 7%>PEL), Ni em 14% (7%>TEL e 7%>PEL) e Pb em 7% (7%>TEL) (Fig. 11). O Zn foi único EPT que apresentou concentrações inferiores aos limites TEL e PEL. Em sedimentos de fundo de rios da China (Yanghe) as concentrações de Cd, Zn, Ni e Cr (Tabela 8) também foram superiores aos valores de qualidade de sedimentos estabelecidos (TEL e PEL), com origem associado a carga de poluição antrópica, que potencializam a ocorrência de efeitos biológicos adversos (Li, 2014).

Tabela 8. Elementos potencialmente tóxicos e pH dos sedimentos e valores orientadores de qualidade TEL (Threshold Effect Level) e PEL (Probable Effect Level).

	Min	Max	Mean	25 percentil	Median	75 percentil	TEL	PEL
pH	4,88	7,48	6,24	5,39	6,39	7,25	-	-
				mg kg ⁻¹				
Al	6927	58642	22391,2	8157	15187	33542	-	-
Fe	3079	89265	21364,3	7190	10919	28945	-	-
Ba	37,01	163,07	79,14	54,96	78,67	87,77	-	-
Cd	0,46	15,23	4,48	1,01	1,77	6,79	0,5	3,53
Co	1,40	112,38	14,79	3,69	5,68	12,43	-	-
Cu	20,47	284,55	88,35	26,55	53,33	166,96	35,7	197
Cr	15,54	2354,23	2871,04	28,67	42,45	49,67	37,3	90
Mn	119,05	1861,81	618,19	165,97	412,31	986,89	-	-
Mo	0,16	9,81	2,3	0,63	1,41	2,82	-	-
Ni	2,18	838,29	68,69	5,91	8,58	14,71	18	36
Pb	3,24	36,48	11,31	5,84	10,50	12,54	35	91
V	7,99	281,62	58,87	13,77	22,21	86,24	-	-
Ti	228,48	640,75	348,11	257,48	311,54	413,31	-	-
Zn	17,32	98,67	31,68	19,30	22,88	32,48	123	315

TEL: Representa a concentração abaixo da qual se espera que os efeitos adversos ocorram apenas raramente a biota; PEL: Representa a concentração acima da qual se espera que os efeitos adversos ocorram com frequência a biota.



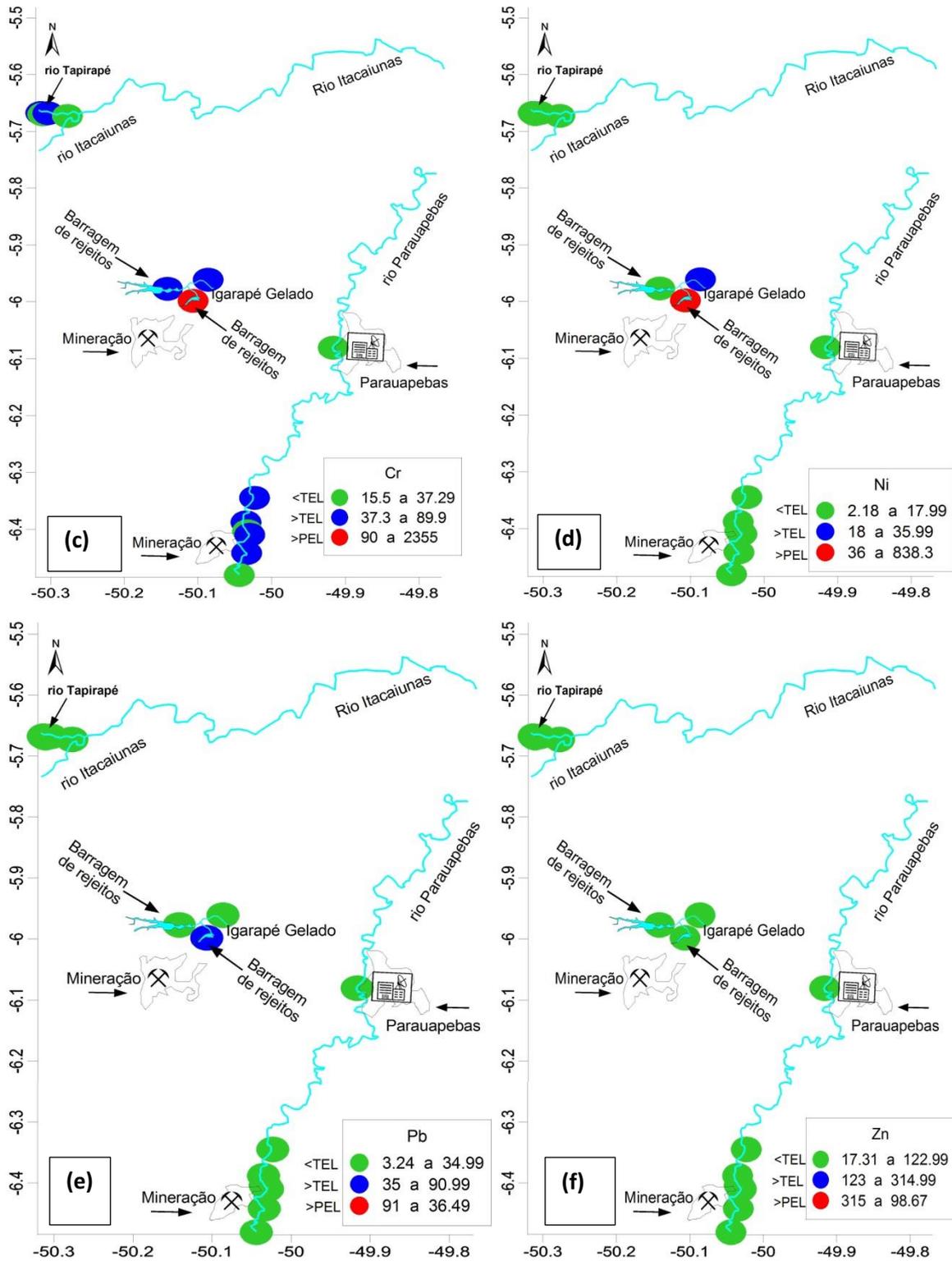


Fig. 11. Distribuição espacial de (a) Cd, (b) Cu, (c) Cr, (d) Ni, (e) Pb e (f) Zn nos sedimentos de fundo dos rios analisados e índices de qualidade PEL e TEL.

O Igeo indica que os sedimentos de fundo se encontram muito fortemente poluído por Al, Fe, Ba, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb V, Ti e Zn (IGEO>5), fortemente poluído

por Cd, Co e Pb, moderadamente poluído por Ni e Mo (Brady et al., 2015) (Tabela 9, Fig. 12A). O FE revelou enriquecimento de Al, Fe, Cd, Co, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn nos sedimentos de fundo do Igarapé Gelado, na área de pós barragem de rejeitos da mina de Fe (Tabela 9, Fig. 12B), sugerindo ainda que estes são de origem antrópica.

Tabela 9. Índice de Geoacumulação e Fator de Enriquecimento calculados para os EPTs analisados nas áreas de amostragens

	Índice de Geoacumulação													
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14
Al	29,81	27,72	29,65	28,19	30,80	30,68	30,45	27,95	28,85	29,12	28,23	27,96	27,91	28,85
Fe	27,31	26,06	27,31	27,34	29,79	29,85	30,92	28,73	29,08	28,92	28,22	27,19	27,44	26,89
Ba	11,67	10,86	12,06	11,41	11,97	11,74	13,00	11,44	12,24	12,01	12,03	12,58	10,94	11,93
Cd	2,65	1,51	2,81	2,76	6,48	6,56	6,04	4,50	5,09	4,74	3,84	2,62	2,91	2,30
Co	4,00	2,57	3,88	4,00	6,13	5,55	8,90	4,69	5,53	6,31	4,99	4,48	3,34	4,05
Cu	10,49	10,35	10,71	10,80	13,43	12,85	14,15	11,86	13,51	13,37	11,76	10,80	11,71	10,74
Cr	10,42	9,12	10,65	9,64	11,36	10,74	16,36	9,83	10,78	10,70	10,19	10,82	10,47	10,05
Mn	14,31	14,61	14,71	14,82	15,98	17,76	18,28	15,62	16,72	17,20	16,45	17,93	15,58	16,22
Mo	1,60	0,10	1,96	-1,30	3,92	3,59	4,61	1,53	2,42	2,19	0,79	-0,79	2,13	1,65
Ni	6,27	4,41	6,58	5,93	7,71	7,10	13,00	6,44	6,93	7,35	6,33	5,56	5,15	6,06
Pb	5,85	5,07	5,77	4,43	6,79	6,07	7,58	4,08	5,11	5,79	5,33	6,02	5,97	4,14
V	10,27	8,92	10,11	9,75	13,12	12,73	14,05	10,50	12,19	11,59	10,80	9,25	10,01	9,55
Ti	16,65	16,44	16,08	16,18	17,26	16,69	17,19	16,27	17,56	16,60	16,83	16,32	16,38	16,08
Zn	9,28	8,96	9,47	8,88	11,27	10,62	9,60	9,13	9,20	9,86	8,93	9,12	8,76	8,82
	Fator de Enriquecimento													
Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,35	0,62	0,39	1,09	0,98	1,11	2,73	3,39	2,31	1,73	1,97	1,16	1,43	0,51
Ba	1,40	3,39	2,04	3,58	0,86	0,80	2,25	4,32	4,03	2,87	5,37	9,50	3,15	3,24
Cd	0,18	0,34	0,22	0,59	1,27	1,46	1,20	2,32	1,87	1,22	1,22	0,63	0,79	0,27
Co	0,96	1,53	0,99	2,95	2,12	1,54	18,40	5,65	5,41	7,70	5,75	4,85	2,27	1,93
Cu	0,38	1,47	0,49	1,44	1,47	1,07	3,09	3,57	6,01	4,51	2,76	1,70	3,30	0,87
Cr	1,16	2,00	1,53	2,08	1,12	0,79	45,78	2,80	2,91	2,28	2,96	5,54	4,50	1,75
Mn	0,76	3,94	1,10	3,29	1,20	4,50	7,56	6,78	7,76	9,03	9,93	33,33	6,75	5,49
Mo	0,53	0,80	0,75	0,22	1,32	1,15	2,73	1,82	1,81	1,28	0,90	0,36	2,85	1,06
Ni	0,88	1,03	1,22	2,14	1,20	0,85	59,71	3,59	2,70	3,00	2,75	1,94	1,51	1,47
Pb	2,29	5,65	2,41	2,63	2,20	1,46	4,85	2,44	2,65	3,54	4,78	9,28	9,28	1,35
V	0,37	0,61	0,37	0,78	1,33	1,10	3,24	1,56	2,70	1,48	1,58	0,65	1,14	0,43
Ti	1,22	4,47	0,92	2,71	0,94	0,68	1,14	3,40	4,46	1,91	4,14	3,51	3,77	1,59
Zn	1,07	3,64	1,36	2,49	2,14	1,47	0,86	3,49	1,97	2,58	2,52	3,46	2,79	1,50

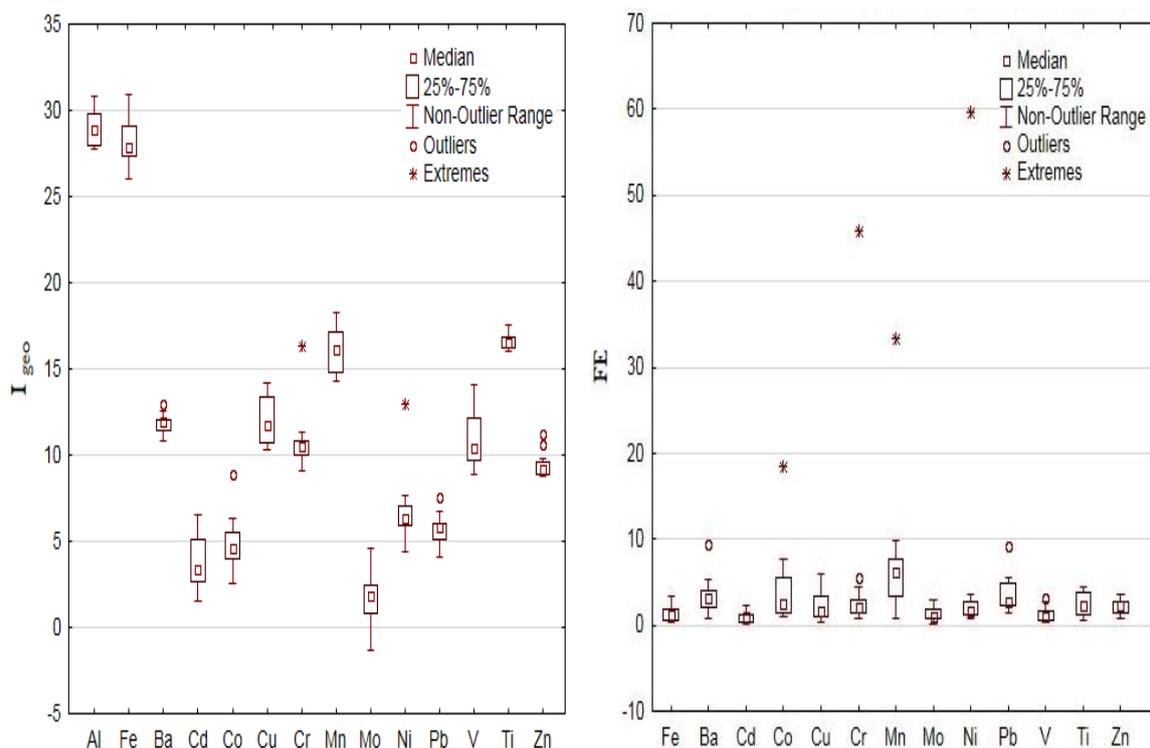


Fig. 12. Box-Plot com valores calculados para I_{geo} (A) e FE (B).

De acordo com Barros et al. (2010) o rio Igarapé Gelado é utilizado com a finalidade de mineração concedida por 20 anos, recebendo diariamente elementos tóxicos como o Cd, Cr e Al, além de outros metais. Isso explica o enriquecimento dos EPTs nos sedimentos de fundo após a barragem do Igarapé Gelado.

Nas áreas adjacentes a mina de Cu Sossego, o FE foi maior que 1,5 para Co, Cu, Mn, Ni e Pb, indicando também que o enriquecimento desses EPT não é de origem naturais nesses locais. A mina do Sossego é o segundo maior depósito de Cu do Brasil e a primeira das várias minas da IOCG (óxido de ferro-cobre-ouro) nesta província a entrar em operação (Shimizu et al., 2012). Assim, a atividade mineral e seus processos de alteração no solo podem levar à liberação de EPTs no meio ambiente (Bini et al., 2011), que por sua vez, são transportados e depositados nos sedimentos dos ambientes aquáticos adjacentes, como foi verificado.

Por outro lado, nas outras áreas analisadas os FEs foram baixos ($FE < 1,5$), indicando que suas concentrações são originárias do intemperismo crustal, sobretudo nas áreas mais afastadas da exploração mineral, a exemplo dos sedimentos de fundo da microbacia do rio Tapirapé (ReBio Tapirapé: P1, P2 e P3).

Os resultados de Igeo e FE sugerem que a poluição encontrada nos sedimentos de fundo por Al, Fe, Ba, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn são de origem natural, exceto nas áreas de pós barragem da mina de Fe e locais adjacentes a mina Sossego, e nestes casos os valores foram elevados, com severos riscos a biota e a população usuária das águas e consumidoras dos peixes.

3.3.4 EPT na biota nativa

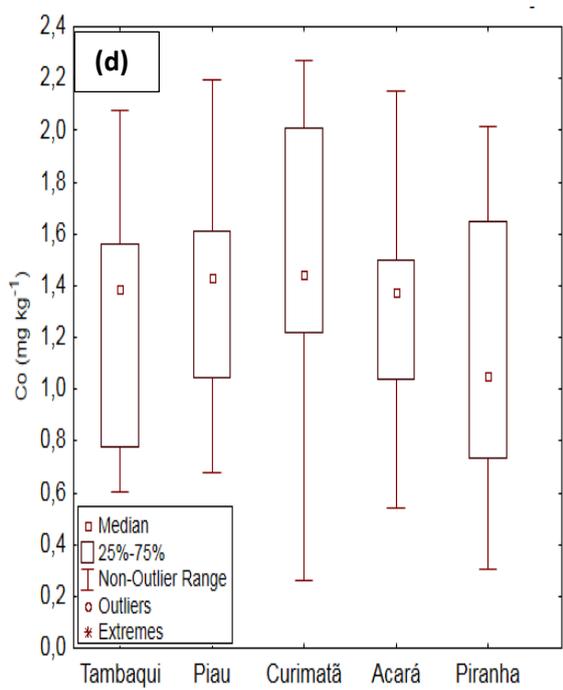
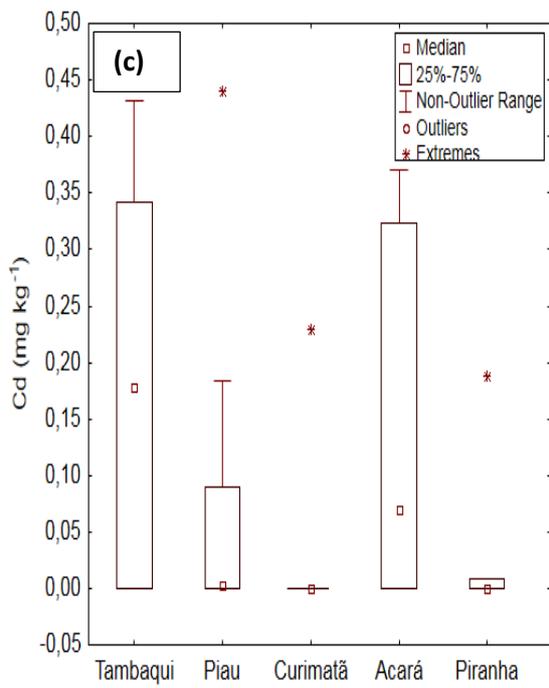
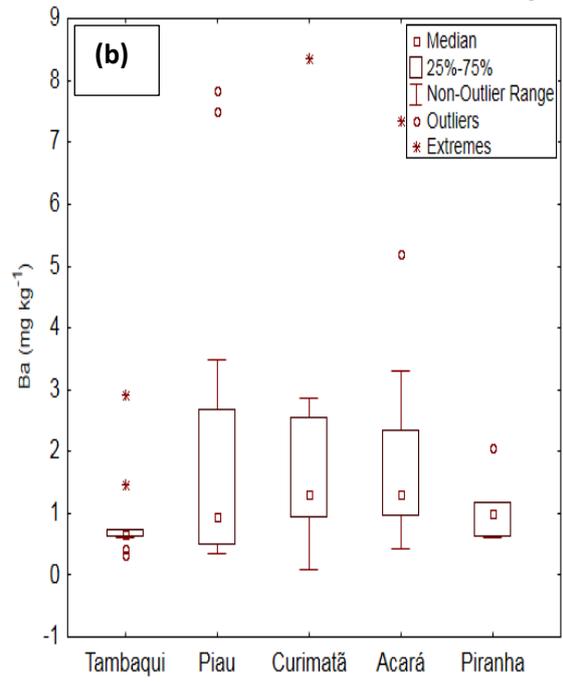
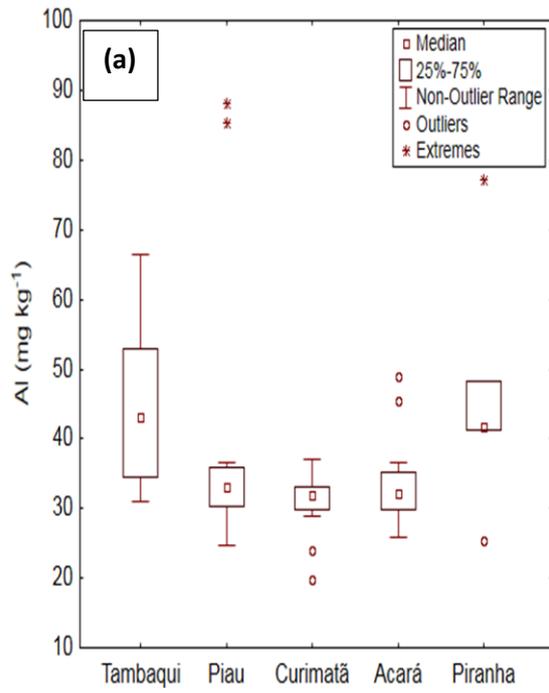
O Al, Fe, Pb e Zn foram os elementos que apresentaram concentrações mais elevadas no tecido muscular para todas as espécies (Tabela 10 e Fig. 13).

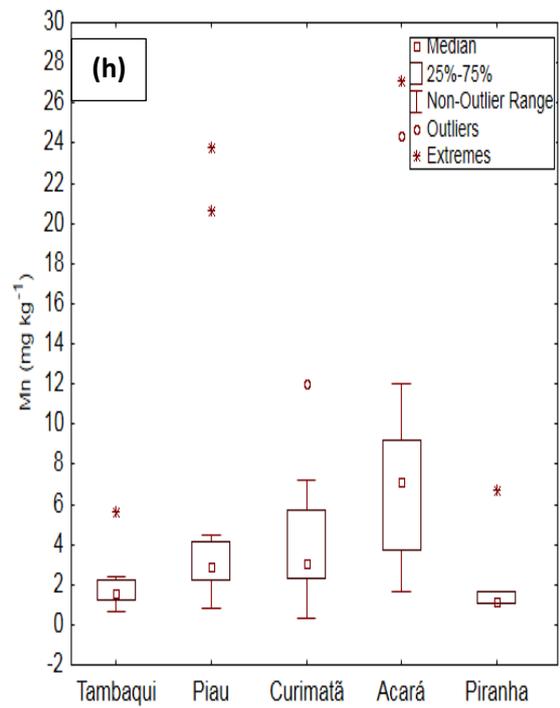
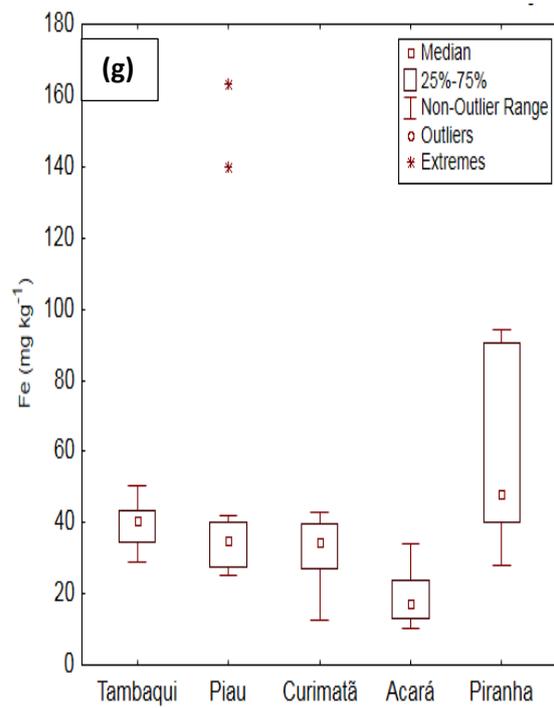
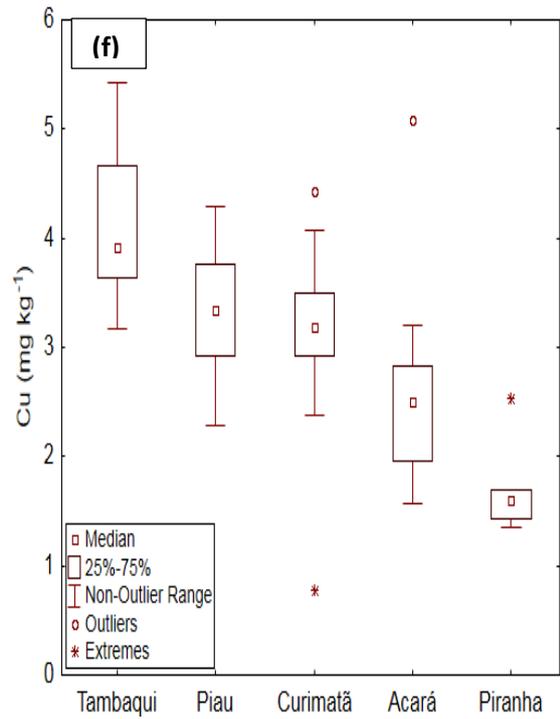
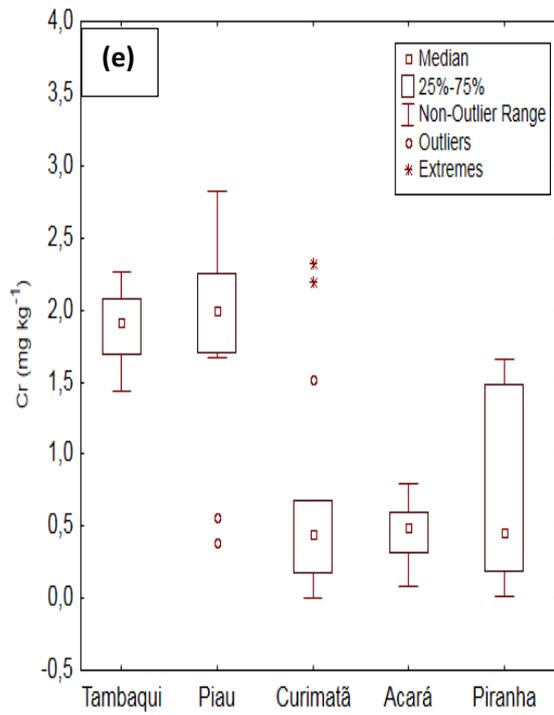
Tabela 10. Concentrações de EPTs nos tecidos comestíveis das espécies de Tambaqui, Piau, Curimatã, Acará nas áreas analisadas.

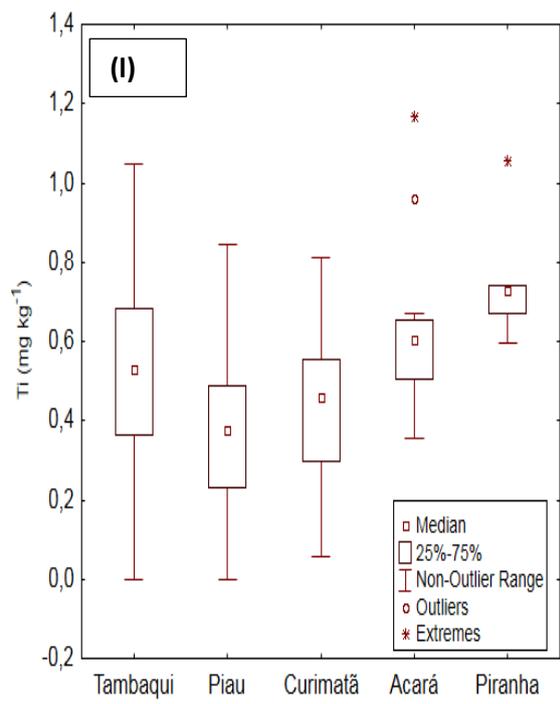
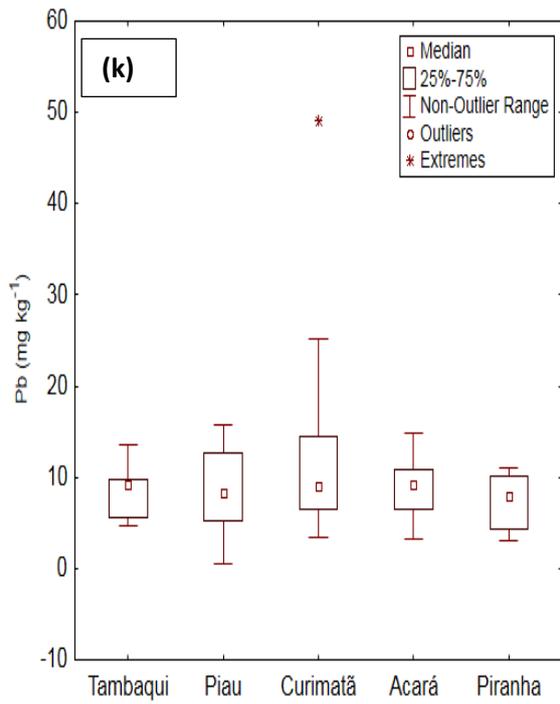
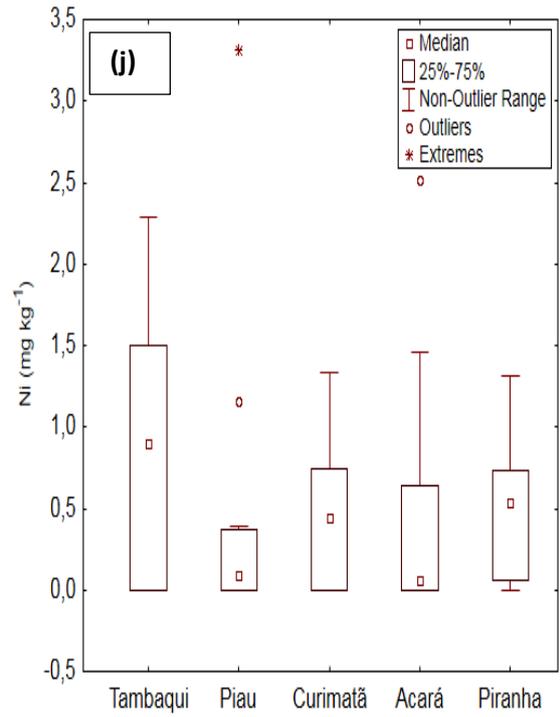
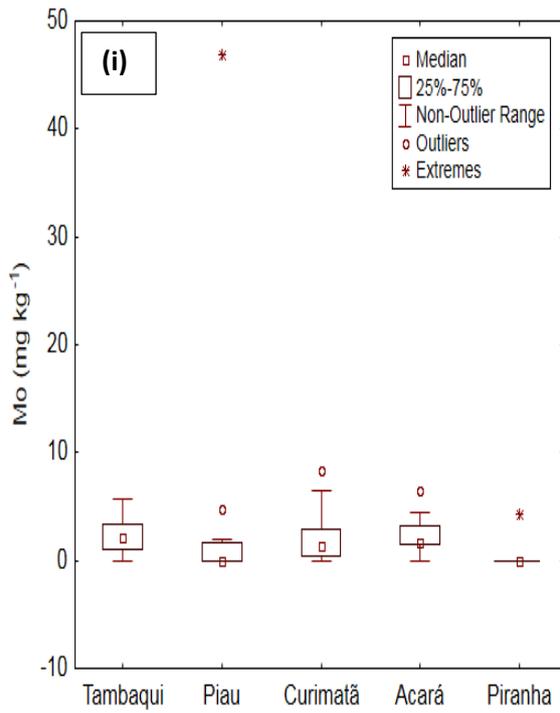
	Al	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
Tambaqui														
Min	31,04	0,33	0,00	0,60	1,44	3,18	28,76	0,62	0,00	0,00	4,62	0,00	0,14	18,28
Max	66,55	2,92	0,43	2,07	3,64	5,43	50,22	5,60	5,66	2,29	13,54	1,05	1,89	38,55
Mean	44,73	0,88	0,19	1,28	2,01	4,11	39,36	1,93	2,24	0,87	8,62	0,55	0,60	29,20
S.D	11,79	0,70	0,17	0,48	0,56	0,64	6,51	1,28	1,73	0,88	2,85	0,29	0,46	5,60
Piau														
Min	24,75	0,36	0,00	0,68	0,39	2,29	24,99	0,81	0,00	0,00	0,62	0,00	0,31	19,70
Max	88,25	7,84	0,44	2,20	2,83	4,29	163,11	23,82	46,92	3,31	15,72	0,84	2,89	62,54
Mean	40,91	2,19	0,07	1,39	1,84	3,29	51,98	6,01	4,63	0,47	8,86	0,38	0,79	32,38
S.D	21,64	2,72	0,13	0,47	0,71	0,58	47,11	7,66	13,39	0,95	4,47	0,25	0,72	12,52
Curimatã														
Min	19,80	0,09	0,00	0,26	0,00	0,78	12,55	0,32	0,00	0,00	3,47	0,06	0,00	7,04
Max	37,03	8,35	0,23	2,27	2,32	4,43	42,89	11,98	8,39	1,34	49,11	0,81	0,89	29,90
Mean	30,89	1,99	0,02	1,46	0,71	3,14	32,54	4,14	2,14	0,46	13,11	0,44	0,57	22,50
S.D	4,69	2,09	0,06	0,66	0,79	0,91	8,88	3,11	2,62	0,50	12,40	0,22	0,28	6,09
Acará														
Min	25,93	0,42	0,00	0,54	0,08	1,57	10,37	1,63	0,00	0,00	3,25	0,35	0,06	8,26
Max	49,06	7,34	0,37	2,15	0,80	5,09	34,20	27,11	6,42	2,52	14,89	1,17	1,12	32,81
Mean	33,91	2,18	0,16	1,32	0,47	2,56	18,90	9,11	2,30	0,48	8,74	0,62	0,39	21,17
S.D	6,72	2,01	0,17	0,41	0,20	0,93	7,08	7,96	1,81	0,75	3,13	0,22	0,30	7,78
Piranha														
Min	25,50	0,61	0,00	0,30	0,01	1,36	28,02	1,08	0,00	0,00	3,08	0,60	0,16	19,12
Max	77,20	2,06	0,19	2,02	1,66	2,54	94,30	6,72	4,37	1,32	11,02	1,06	0,91	34,73
Mean	46,78	1,09	0,04	1,15	0,76	1,73	60,26	2,35	0,87	0,53	7,29	0,76	0,54	23,10
S.D	18,95	0,59	0,08	0,69	0,76	0,47	30,26	2,46	1,95	0,54	3,49	0,18	0,33	6,60
ANVISA			1,00								2,00			
BRASIL			1,00		0,10	30,00					2,00			50,00

ANVISA, Portaria n° 685, de 27 de agosto de 1998;

BRASIL, Decreto n° 55.871, de 26 de março de 1965.







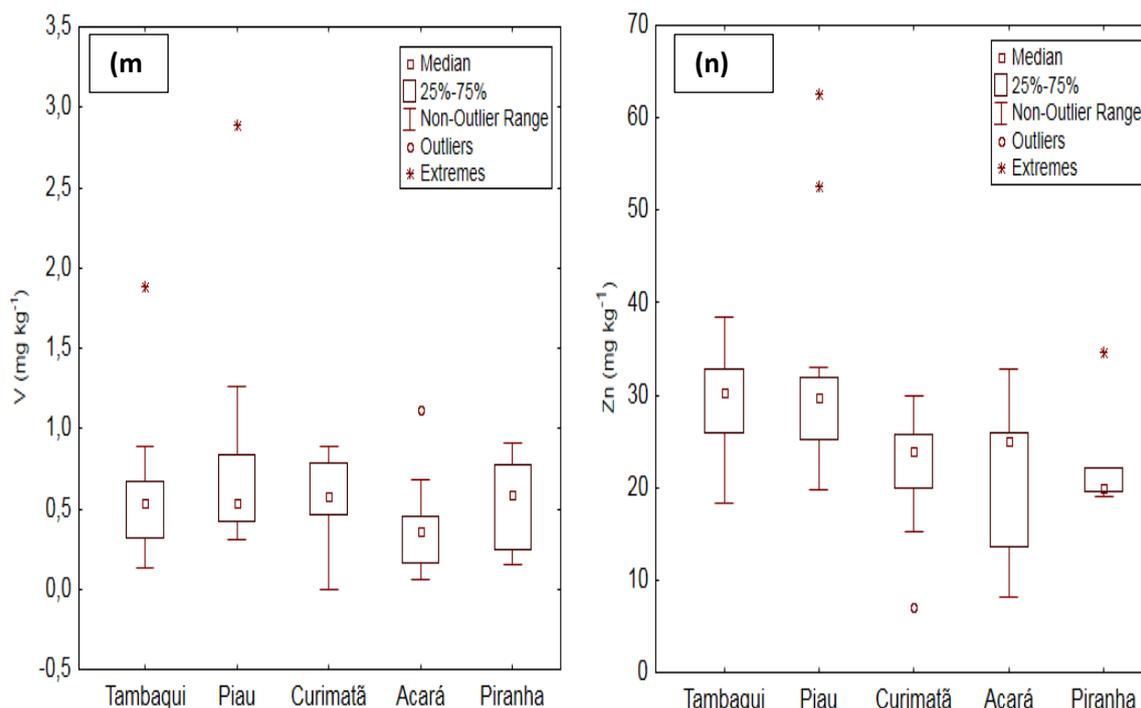


Fig. 13. Comparação entre o acúmulo de (a) Al, (b) Ba, (c) Cd, (d) Co, (e) Cr, (f) Cu, (g) Fe, (h) Mn, (i) Mo, (j) Ni, (k) Pb, (l) Ti, (m) V e (n) Zn no tecido das espécies analisadas

A incorporação de Al e Fe pelos peixes nas áreas analisadas estão associados às altas concentrações que ocorreram tanto nas águas como nos sedimentos, enquanto que Pb e Zn somente nos sedimentos. Além disso, os solos da região abrigam rochas metavulcânicas e metassedimentares com alto grau de depósitos de Fe, juntamente com recursos significativos de outros elementos (Konhauser et al., 1995), que associado aos fatores edafoclimáticos favorecem a entrada desses EPTs no ambiente aquático, deixando vulnerável sua biota. A exposição a elevados níveis de EPTs afetam a taxa de crescimento individuais, funções fisiológicas, mortalidade e reprodução em peixes (Amundsen et al., 1997), podendo levar a extinção gradual de suas gerações em águas poluídas por EPTs (Sridhara et al., 2008). Além disso, a utilização de peixes contaminados por EPTs para alimentação humana podem trazer sérias consequências a saúde. A ingestão de Al, Cd, Pb e V não tem funções biológicas e podem levar a efeitos adversos à saúde humana (Squadrone et al., 2016).

Apesar das espécies avaliadas apresentarem concentrações elevadas de Al e Fe no tecido muscular, o Brasil não possui legislação restritiva específica para esses elementos em peixes. As concentrações elevadas de Al no músculo das espécies estão

vinculadas a geoquímica local, marcadas pela presença de minerais ricos em Al, conforme constatado na composição mineralógica e a contribuição antrópica, esta de forma mais significativa, podendo desencadear a mortandade dos peixes por asfixia devido à formação de $Al_2(OH)_3$ nas guelras dos peixes (Baird, 1999). Barros et al., (2010) também verificaram concentrações médias de Al muito elevadas na região estudada para as espécies piranha, branquinha, e tucunaré, com origem associada a atividade antrópica. A EFSA (2008) recomenda ingestão semanal tolerável de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de Al, o que revela que a concentração deste elemento no tecido muscular das espécies analisadas encontra-se muito acima dos valores recomendáveis, o que poderia colocar em risco a saúde da população. Concentrações elevadas de Al podem acarretar, entre outros distúrbios, perda de memória e surgimento de demências como as provocadas pela doença de Alzheimer (Alloway e Ayres, 1994).

As altas concentrações de Fe podem ser decorrentes de níveis elevados deste elemento na água e nos sedimentos. Apesar do Fe ser um elemento essencial para quase todos os organismos, quantidades elevadas são tóxicas (Koivula e Eeva, 2010). A ingestão diária recomendada de Fe é de 40 mg em crianças e 45 mg em adultos (Instituto de Medicina. Food and Nutrition Board, 2001). As concentrações médias de Fe verificadas em piau e piranha estão acima dos limites diários recomendáveis para crianças e adultos. Alta ingestão de Fe resulta em risco de doenças crônicas, como cardiovasculares, diabetes tipo II e câncer do trato gastrointestinal (EFSA, 2004).

As concentrações de Cr e Pb encontram-se muito acima dos limites preconizados pela legislação vigente (Brasil, 1965; Anvisa 1998) para produtos de origem pesqueira: tambaqui ($20x > Cr$ e $4x > Pb$), piau ($18x > Cr$ e $4x > Pb$), curimatã ($7x > Cr$ e $6,5x > Pb$), acará ($4,7x > Cr$ e $4x > Pb$) e piranha ($7x > Cr$ e $3,5x > Pb$). A maior disponibilização do Cr na água torna-o mais susceptível à absorção pelos peixes diretamente pela água ou indiretamente pelo alimento ingerido, além disso, a locomoção do organismo no ambiente, tempo e local de exposição e hábito alimentar contribui para a acumulação (Ikem et al., 2003). Neste caso, as concentrações elevadas de Cr no sedimento e seu tempo de residência no ambiente podem ter favorecido sua absorção pela biota, como aconteceu com piau e tambaqui, uma vez que, foram as espécies com maior peso e comprimento.

O Painel da EFSA sobre Contaminantes na Alimentação Chain (CONTAM Panel) propôs uma Ingestão Diária Tolerável (TDI) de $300 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de Cr (III) (EFSA,

2014a, 2014b), o que revela o risco de consumir as espécies analisadas em decorrência das elevadas concentrações de Cr em seus tecidos.

A existência de Cr no tecido de peixes do rio Igarapé Gelado é preocupante, pois existem muitas referências sobre os efeitos cancerígenos do Cr (VI), e outras sobre a possibilidade de íons Cr (V) também o serem; os íons Cr (III), entretanto, não parecem ter, diretamente, implicações tóxicas (Langrard, 2007). Apesar do Cr fazer parte da geoquímica local, como verificado na mineralogia, as concentrações elevadas nos sedimentos e nos peixes sugere contaminação pela exploração mineral. Barros et al. (2010) encontrou altas concentrações de Cr nos peixes, em locais próximos às áreas de mineração na região de Carajás, a saber: *Cicla spp* ($2,88 \pm 1,28 \mu\text{g g}^{-1}$), *Potamorhina spp* ($7,33 \pm 2,10 \mu\text{g g}^{-1}$) e *Sarrasalmus spp* ($1,95 \pm 0,93 \mu\text{g g}^{-1}$).

As concentrações elevadas de Pb estão vinculadas a sua ocorrência no ambiente, uma vez que, apesar de apresentar baixas concentrações na água, os sedimentos apresentaram concentrações extremamente elevadas, inclusive superiores aos limites estabelecidos para qualidade dos sedimentos (PEL), desta forma, sendo esperados a ocorrência de efeitos adversos (consequências) com frequência aos peixes. O Pb também não apresenta efeitos benéficos ou nutricionais para os organismos, sendo extremamente tóxico (Yi e Zang, 2012). Devido à sua longa vida no corpo, o Pb crônico toxicidade é mais preocupante quando se considera o risco potencial a saúde humana (EFSA, 2010). Além disso, há evidências consideráveis demonstrando que o cérebro em desenvolvimento é mais vulnerável à neurotoxicidade de Pb do que o cérebro maduro (EFSA, 2010).

O Mo apresentou concentrações mais elevadas nas espécies de tambaqui, curimatã e acará, com médias de 2,24, 2,14 e 2,30 mg kg⁻¹, respectivamente. Na antiga União Soviética, a ingestão diária de molibdênio em adultos foi estimada em 0,32-0,37 mg. Na década de 80, o consumo era de até 0,50 mg e, na Inglaterra, entre $0,12 \pm 0,03$ mg. Já entre mulheres jovens, na Nova Zelândia, o conteúdo na dieta estava em torno de 0,04 – 0,09 mg (Lener e Bíbr, 1984; OMS, 1998).

As concentrações médias de Cd, Cu e Zn em todas as espécies analisadas ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente para pescado (Brasil, 1965; Anvisa, 1998). O Cd é um metal não essencial, de alta toxicidade e de difícil excreção (Costa e Hartz, 2009), mesmo em níveis baixos, pode causar disfunção fisiológica em peixes impossibilitando sua sobrevivência no ambiente (Lima Jr et al., 2002). De acordo com Pereira et al. (2010) os metais Cu e Zn são elementos essenciais

para o organismo e são facilmente regulados pelo metabolismo sendo difícil seus acúmulos.

3.3.5 Fator Bioacumulação

As análises mostram que os EPTs estão sendo acumulados pelos peixes da região, e que as concentrações de alguns elementos são superiores aos encontrados no ambiente, o que reforça o caráter acumulativo e alertam para danos à saúde da população consumidora destas espécies (Tabela 11).

Tabela 11. Fator de bioacumulação determinados para as espécies analisadas em relação a concentração na água e sedimentos.

EPT	FB	Acará			Tambaqui			Piau			Curimatã			Piranha		
		Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean
Al	Ts/Wt	8645	16354	11303	776	1664	1118	491	1752	812	393	735	613	1275	3860	2339
	Ts/Sed	0,00	0,00	0,00	31,04	66,55	44,73	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
Ba	Ts/Wt	3,23	56,48	16,80	2,99	26,53	8,00	1,03	22,59	6,30	0,26	24,06	5,72	1,57	5,32	2,83
	Ts/Sed	0,01	0,11	0,03	0,33	2,92	0,88	0,00	0,08	0,02	0,00	0,09	0,02	0,01	0,03	0,09
Cd	Ts/Wt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ts/Sed	0,00	0,02	0,01	0,00	0,43	0,19	0,00	0,17	0,03	0,00	0,09	0,01	0,00	0,22	0,23
Co	Ts/Wt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ts/Sed	0,05	0,19	0,12	0,60	2,07	1,28	0,06	0,21	0,13	0,02	0,22	0,14	0,11	0,70	2,00
Cr	Ts/Wt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ts/Sed	0,00	0,02	0,01	1,44	3,64	2,01	0,01	0,07	0,04	0,00	0,05	0,02	0,00	0,05	0,12
Cu	Ts/Wt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ts/Sed	0,01	0,04	0,02	3,18	5,43	4,11	0,03	0,05	0,04	0,01	0,05	0,04	0,06	0,11	0,37
Fe	Ts/Wt	259,15	854,88	472,41	59,91	104,62	82,00	11,73	76,53	24,39	5,89	20,12	15,27	14,59	49,11	31,38
	Ts/Sed	0,00	0,00	0,00	28,76	50,22	39,36	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05
Mn	Ts/Wt	20,34	338,86	113,84	7,80	69,94	24,09	7,02	205,26	51,77	2,79	103,21	35,71	16,19	100,87	35,20
	Ts/Sed	0,00	0,02	0,01	0,62	5,60	1,93	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05	0,08
Mo	Ts/Wt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ts/Sed	0,00	1,33	0,47	0,00	5,66	2,24	0,00	51,23	5,06	0,00	9,16	2,34	0,00	4,09	4,09
Ni	Ts/Wt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ts/Sed	0,00	0,18	0,03	0,00	2,29	0,87	0,00	0,33	0,05	0,00	0,13	0,05	0,00	0,20	0,40
Pb	Ts/Wt	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ts/Sed	0,25	1,16	0,68	4,62	13,54	8,62	0,06	1,54	0,87	0,34	4,80	1,28	0,33	1,19	3,92
Ti	Ts/Wt	-	-	-	0,00	104,66	54,55	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ts/Sed	0,00	0,00	0,00	0,00	1,05	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
V	Ts/Wt	-	-	-	-	-	-	6,66	63,06	17,20	0,00	19,43	12,49	11,87	68,24	40,19
	Ts/Sed	0,00	0,01	0,00	0,14	1,89	0,60	0,01	0,10	0,03	0,00	0,03	0,02	0,01	0,06	0,17
Zn	Ts/Wt	1377	5469	3528	1828	3855	2920	2550	8095	4191	911	3871	2913	1912	3473	2310
	Ts/Sed	0,13	0,52	0,34	18,28	38,55	29,20	0,75	2,39	1,24	0,27	1,14	0,86	0,79	1,43	4,75

Os FB obtidos a partir das concentrações dos EPT na água foram muito elevados, comparados aos FB calculados a partir dos sedimentos. Os valores obtidos mostraram que todas as espécies (Acará, Tambaqui, Piau, Curimatã e Piranha) acumularam concentrações de Al, Ba, Fe, Mn e Zn superiores as encontradas na coluna d'água. Na dinâmica biota-sedimentos, houve também acúmulo de EPT superiores aos verificados neste compartimento, principalmente para o tambaqui (Al, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb e Zn) e nas demais espécies, para Mo, Pb e Zn.

O acará foi a espécie que apresentou maior FB, com médias de até 11303 mg kg⁻¹, 16 mg kg⁻¹, 472 mg kg⁻¹, 113 mg kg⁻¹, para Al, Ba, Fe e Mn, respectivamente. O tamanho e a idade dos peixes são fatores que afetam a bioacumulação de metais (Monroy, et al., 2014). Em geral, peixes com menores comprimentos conseguem bioacumular uma maior quantidade de EPTs por conta da velocidade de absorção e eliminação desses elementos (Serrão et al., 2014). Isso explica as elevadas concentrações de EPTs nas espécies jovens de acará. Além disso, na área de ocorrência desta espécie (pós-barragem), foram encontradas concentrações elevadas de EPTs, principalmente nos sedimentos e na água para o Fe. Estudos realizados por Barros et al. (2010) revelaram a contaminação de espécies como piranha, branquinha e tucunaré na Área de Proteção Ambiental, próximo a área de mineração.

O tambaqui foi a espécie com FB mais elevado para relação biota/sedimento, com concentrações médias de 44; 2; 4; 39; 1,9; 8 e 29 mg kg⁻¹ para Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn, respectivamente. Embora os peixes sejam em sua maioria migratórios e raramente habitam um lugar específico, o acúmulo de EPTs em peixes fornece evidências de exposição ao meio aquático contaminado (Qadir e Malik, 2011). Mesmo havendo concentrações baixas de contaminantes no ambiente, o contato direto ou indireto com áreas contaminadas favorece a incorporação desses poluentes pela biota em níveis elevados. Assim, os organismos aquáticos são capazes de concentrar os elementos traço em até cento e cinco vezes as concentrações observadas no meio ambiente (Foran, 1990).

Não foi possível calcular o FB para os EPTs Cd, Co, Cr e Cu pois estes ficaram abaixo do limite de detecção ou apresentaram concentrações muito baixas na água, desta forma, sendo obtidos apenas com base nas concentrações dos sedimentos. Apesar da área de estudo apresentar uma grande variedade de depósitos minerais, as concentrações na água não representam ameaça de toxicidade para os peixes para maior

parte dos EPTs, exceto Fe e Mn. Isto porque a vazão e o grande volume de chuvas atuam na dispersão da carga contaminada presente no corpo hídrico.

A análise estatística revelou correlações significativas ($p < 0,05$) entre os EPTs e, entre os EPTs nos peixes com EPTs nos sedimentos ou água. As correlações significativas que ocorreram entre os EPTs nos peixes e sedimentos ou água são mostradas na Tabela 12.

Tabela 12. Matriz de correlação de Pearson entre as concentrações de EPTs nos peixes e EPTs nos sedimentos e, entre EPTs na água.

	Al ¹	Ba ¹	Co ¹	Cr ¹	Cu ¹	Fe ¹	Mn ¹	Pb ¹	Ti ¹	V ¹	Zn ¹	Al ²	Ba ²	Co ²	Cr ²	Cu ²	Fe ²	Mn ²	Pb ²	Ti ²	V ²	Zn ²
Al ¹		0,1	0,2	0,6	1,0	0,2	0,2	0,2	0,4	0,9	0,4	0,6	0,4	0,7	0,9	0,9	0,9	0,1	0,6	0,6	0,9	0,6
Ba ¹	-0,8		0,3	0,5	0,7	0,2	0,0	0,7	0,6	0,7	0,4	0,7	0,8	1,0	0,6	0,9	0,9	0,1	0,4	0,3	0,8	0,6
Co ¹	-0,7	0,6		0,5	0,3	0,4	0,3	0,4	0,0	0,6	0,7	0,7	0,0	0,2	0,6	0,5	0,6	0,0	1,0	0,9	0,8	0,9
Cr ¹	0,3	-0,4	0,4		0,1	0,7	0,8	1,0	0,3	0,4	0,0	0,9	0,3	0,2	0,2	0,3	0,5	0,8	0,3	0,2	0,6	0,6
Cu ¹	0,0	-0,3	0,6	0,9		0,9	1,0	0,5	0,3	0,6	0,3	0,7	0,2	0,0	0,0	0,1	0,2	0,5	0,2	0,1	0,3	0,4
Fe ¹	0,7	-0,7	-0,5	0,2	-0,1		0,1	0,2	0,9	0,2	0,3	0,5	0,9	0,4	0,6	0,3	0,2	0,1	0,8	0,9	0,3	0,5
Mn ¹	-0,7	0,9	0,6	-0,2	0,0	-0,8		0,6	0,6	0,5	0,6	1,0	0,8	0,6	0,9	0,7	0,6	0,1	0,7	0,6	0,8	0,9
Pb ¹	-0,6	0,3	0,5	0,0	0,4	-0,7	0,3		0,8	0,6	0,5	0,6	0,5	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,5	0,5	0,3	0,4
Ti ¹	0,5	-0,3	-0,9	-0,6	-0,6	0,1	-0,3	-0,2		0,2	0,3	0,4	0,0	0,4	0,7	0,7	0,9	0,2	0,9	0,9	0,9	0,7
V ¹	0,1	-0,3	0,3	0,5	0,3	0,7	-0,4	-0,3	-0,7		0,2	0,1	0,2	0,9	0,9	0,7	0,4	0,8	0,7	0,9	0,3	0,3
Zn ¹	0,5	-0,5	0,2	0,9	0,6	0,6	-0,3	-0,4	-0,5	0,7		0,7	0,4	0,7	0,6	0,8	1,0	0,9	0,7	0,6	1,0	1,0
Al ²	0,3	-0,3	-0,3	0,1	0,2	-0,4	0,0	0,3	0,5	-0,8	-0,2		0,5	0,4	0,2	0,2	0,1	1,0	0,1	0,2	0,0	0,0
Ba ²	-0,5	0,2	0,9	0,6	0,7	-0,1	0,2	0,4	-1,0	0,7	0,5	-0,4		0,3	0,6	0,6	0,8	0,3	0,9	0,7	1,0	0,8
Co ²	-0,2	0,0	0,6	0,6	0,9	-0,5	0,3	0,7	-0,5	-0,1	0,3	0,5	0,6		0,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
Cr ²	0,1	-0,3	0,3	0,7	0,9	-0,3	-0,1	0,6	-0,2	-0,1	0,3	0,7	0,4	0,9		0,0	0,1	0,6	0,0	0,0	0,0	0,1
Cu ²	-0,1	-0,1	0,4	0,6	0,8	-0,6	0,2	0,7	-0,3	-0,3	0,2	0,7	0,4	1,0	1,0		0,0	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1
Fe ²	-0,1	0,0	0,3	0,4	0,6	-0,7	0,4	0,6	-0,1	-0,5	0,0	0,8	0,1	0,9	0,9	1,0		0,3	0,1	0,1	0,0	0,0
Mn ²	-0,8	0,8	0,9	0,2	0,4	-0,8	0,9	0,6	-0,7	-0,1	-0,1	0,0	0,6	0,7	0,3	0,6	0,6		0,9	0,9	0,5	0,8
Pb ²	0,4	-0,5	0,0	0,6	0,7	-0,2	-0,2	0,4	0,1	-0,3	0,2	0,8	0,1	0,7	0,9	0,9	0,8	0,1		0,0	0,0	0,0
Ti ²	0,3	-0,6	0,1	0,7	0,8	-0,1	-0,3	0,4	0,0	-0,1	0,3	0,7	0,2	0,8	1,0	0,9	0,8	0,1	1,0		0,1	0,0
V ²	0,1	-0,1	0,1	0,4	0,6	-0,6	0,2	0,6	0,1	-0,6	0,0	0,9	0,0	0,8	0,9	0,9	1,0	0,4	0,9	0,8		0,0
Zn ²	0,3	-0,3	-0,1	0,4	0,5	-0,4	0,0	0,5	0,3	-0,5	0,0	0,9	-0,1	0,7	0,9	0,9	0,9	0,1	1,0	0,9	1,0	
PH ³	-0,2	0,5	-0,3	-0,8	-0,9	0,1	0,2	-0,5	0,3	-0,1	-0,5	-0,5	-0,5	-0,9	-1,0	-0,9	-0,7	-0,2	-0,9	-1,0	-0,8	-0,8
OD ³	-0,5	0,2	0,9	0,7	0,8	-0,2	0,2	0,4	-0,9	0,6	0,5	-0,3	1,0	0,7	0,5	0,5	0,3	0,7	0,2	0,3	0,1	0,0
CE ³	-0,6	0,4	0,7	0,2	0,1	0,1	0,3	0,0	-0,8	0,7	0,3	-0,9	0,8	0,0	-0,3	-0,3	-0,4	0,4	-0,6	-0,5	-0,6	-0,7
STD ³	-0,6	0,4	0,7	0,2	0,1	0,1	0,2	0,0	-0,8	0,8	0,3	-0,9	0,8	0,0	-0,3	-0,3	-0,4	0,4	-0,6	-0,5	-0,6	-0,7
Al ³	0,2	-0,5	0,2	0,6	0,4	0,7	-0,6	-0,1	-0,5	1,0	0,7	-0,6	0,6	0,0	0,1	-0,1	-0,4	-0,2	0,0	0,1	-0,4	-0,3
Ba ³	-0,2	0,2	0,0	-0,3	-0,5	0,5	-0,1	-0,5	-0,2	0,6	0,1	-1,0	0,1	-0,7	-0,8	-0,9	-0,9	-0,2	-0,9	-0,8	-1,0	-1,0
Fe ³	0,1	-0,3	0,0	0,2	0,0	0,8	-0,6	-0,4	-0,3	0,9	0,5	-0,8	0,4	-0,4	-0,4	-0,6	-0,8	-0,4	-0,5	-0,3	-0,8	-0,7
Mn ³	-0,6	0,4	0,9	0,4	0,5	-0,1	0,4	0,3	-1,0	0,6	0,3	-0,6	0,9	0,4	0,1	0,2	0,0	0,7	-0,2	-0,1	-0,2	-0,4

1Concentrações de EPTs no músculo dos peixes; 2concentrações de EPTs no sedimentos dos rios; 3parâmetros físico-químicos e EPTs nas águas dos rios analisados; OD: oxigênio dissolvido; CE: condutividade elétrica; STD: sólidos totais dissolvidos.

O Al (0,88) e Fe (0,80) se correlacionaram forte e positivamente na água. As concentrações de Fe no músculo dos peixes se correlacionaram forte e positivamente (0,81) com as concentrações de Fe na água, por outro lado, moderado e negativamente (-0,68) com as concentrações de Fe e Ti (-0,56) nos sedimentos. Houve também correlações fortes e positivas entre as concentrações de Mn (0,87) e Cu (0,81) nos peixes e nos sedimentos. O Pb nos peixes se correlacionou moderadamente (0,43) com as concentrações de Pb nos sedimentos. Isso revela que as concentrações de Fe no músculo dos peixes estão associadas as elevadas concentrações de Fe na água, por outro lado, as concentrações de Cu, Mn e Pb nos peixes são reflexos das concentrações elevadas desses EPTs nos sedimentos.

Foram verificadas ainda, correlações muito fortes e positivas do Cu com Co (0,97) e Cr (0,95) e, fortes e positivas entre Zn e Cr (0,87), Cu (0,86) e Fe (0,90) nos sedimentos. Ocorreram também correlações fortes e positivas Pb e V com os EPTs Cr (0,94) e Cu (0,86), Fe (0,82) e Co (0,81) e Cr (0,88), Fe (0,98), respectivamente.

3.4. Conclusão

A composição mineralógica dos sedimentos de fundo dos rios da região é constituída principalmente por quartzo, caulinita, biotita, gipsita, hematita, goethita, rutilo e outros minerais. As águas do Igarapé Gelado, rio Parauapebas e Tapirapé oferecem risco a proteção das comunidades aquáticas, por apresentarem pH e oxigênio dissolvido, Fe e Mn fora dos padrões de qualidade preconizado pela legislação nacional. Os sedimentos das hidrografias adjacentes as atividades minerais estão enriquecidos por Fe, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb e V, colocando em risco a biota. O Igeo e FE revelaram que a poluição encontrada nos sedimentos de fundo por Al, Fe, Ba, Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn tem contribuição natural, porém nas áreas de pós barragem da mina de Fe e locais adjacentes a mina Sossego (Cu) os riscos a biota são maiores. Os peixes apresentaram concentrações Al, Fe, Cr e Pb muito acima dos valores recomendáveis para consumo humano, com acumulos em níveis superiores aos encontrados no ambiente, o que reforça o caráter acumulativo e coloca em risco à saúde da população consumidora destas espécies. Assim, o equilíbrio ecológico e a garantia da saúde da população que utilizam esses ambientes aquáticos para recreação e obtenção alimento, dependem de ações governamentais visando a melhoria dos padrões de qualidade.

Referências

- Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1994. Chemical principles of environmental pollution. Londres: Blackie A & P, 304 p.
- Almeida, J.A.C., All'agnol, R., Oliveira, M.A., Macambira, M.J.B., Pimentel, M.M., Reameo, O.T., Guimarães, F.V., Leite, A.A.S., 2011. Zircon geochronology and geochemistry of the TTG suites of the Rio Maria granite-greenstone terrane: Implications for the growth of the Archean crust of Carajás Province, Brazil. *Precambrian Res.* 187, 201-221.
- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., Gonçalves, J.L.M., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift* 22, 711-728.
- Amundsen, P.A., Staldvik, F.J., Lukin, A.A., Kashulin, N.A., Popova, O.A., Reshetnikov, Y.S., 1997. Heavy metal contamination in freshwater fish from the border region between Norway and Russia. *Sci. Total. Environ.* 201, 211-224.
- ANVISA, 1998. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Ministério da Saúde; Portaria nº 685 de 27/8/1998; D.O.U. - Diário Oficial da União; Poder Executivo, Brasília, 28 de agosto de 1998.
- ASTM, 1985. Preparation of biological samples for inorganic chemical analysis 1, *Annual Book of ASTM Standards*, D-19. 740- 747.
- Baird, C., 1999. *Environmental Chemistry*. 2ª ed. University of Western Ontario. 557 p.
- Barbosa Jr, F., Fillion, M., Lemire, M., Souza, P.C.J., Rodrigues, J.L., Philibert, A., Guimaraes, J.R., Mergler, D., 2009. Elevated blood lead levels in a riverside population in the Brazilian Amazon. *Environmental Research*. 109, 594-599.
- Barros, B.C.V., Pereira, S.F.P., Palheta, D.C., Silva e Silva, C., 2010. Determinação de Cd, Cr e Al em tecido de peixes provenientes do rio Gelado/APA, Floresta de Carajás-PA. *Holos Environment*. 10, 195-208.
- Bini, C., Giacomo Sartori, G., Wahsha, M., Silvia Fontana, S., 2011. Background levels of trace elements and soil geochemistry at regional level in NE Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 109, 125–133.
- Bouaoun, D., Nabbout, R., 2016. Study of Physical and Chemical Parameters of Oustouan River, North Lebanon. *Journal of Coastal Zone Management*. 19, 1-8.
- Brady, J.P., Ayoko, G.A., Martens, W.N., Goonetilleke, A., 2015. Development of a hybrid pollution index for heavy metals in marine and estuarine sediments. *Environ Monit Assess.* 187, 306.

Brasil, 1965. Decreto no 55.871, de 26 de março de 1965. In: Ministério da Saúde. Legislação federal do setor da saúde. 2.a ed. Brasília, Consultoria Jurídica, 1977. 2, 498-545.

Cabral, A.R., Creaser, R.A., T.Nägler, T., Lehmann, B., A.R.Voegelin, A.R., Belyatsky, B., Pašava, J., Gomes Jr, A.A.S., Galbiatti, H., Böttcheri, M.E., Escheri, P., 2013. Trace-element and multi-isotope geochemistry of Late-Archean black shales in the Carajás iron-ore district, Brazil. *Chemical Geology*. 362, 91-104.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 2013. Variáveis de qualidade de água. São Paulo, 2013. [Acesso em 6 de agosto de 2018]. Disponível: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp>.

Costa, S.C.C., Hartz, S.M., 2009. Evaluation of trace metals (cadmium, chromium, copper and zinc) in tissues of a commercially important fish (*Leporinus obtusidens*) from Guaíba lake, southern Brazil. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 52, 241-250.

Cruz, A.S., Pereira Junior, J.B., Carvalho, F.I.M., Nunes, P.O., Alves, B.S.F., Palheta, D.C., Dantas Filho, H.Á., Dantas, K.G.F., 2015. Estudo da Distribuição de Metais em Tecidos de Peixes da Região Amazônica. *Rev. Virtual Quim*. 7, 1935-1951.

Devlin, T.M., 1998. Manual de Bioquímica com correlações clínicas. Tradução de Yara M. Michelacci. 4. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 1007 p.

EFSA, 2004. Opinion of the Scientific Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies on a request from the Commission related to the Tolerable Upper Intake Level of Iron. *EFSA Journal* 125, 1–34 Available online: www.efsa.europa.eu.

EFSA, 2008. Safety of aluminum from dietary intake. *The EFSA Journal* 754, 1–34 Available online: www.efsa.europa.eu.

EFSA, 2010. Scientific opinion on lead in food. *The EFSA Journal* 8 (4), 1570 Available online: www.efsa.europa.eu.

EFSA, 2014a. Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. *EFSA Journal* 12 (3), 3595 Available online: www.efsa.europa.eu.

EFSA, 2014b. Scientific opinion on dietary reference values for zinc. *EFSA Journal* 12 (10), 3844 Available online: www.efsa.europa.eu.

Esteves, F., 2011. Fundamentos de limnologia. 3.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 826 p.

Feio, G.R.L., Dall'agnol, R., Dantas, E.L., Macambira, M.J.B.; Santos, J.O.S., Althoff, F.J., Soares, J.E.B., 2013. Archean granitoid magmatism in the Canaã dos Carajás area:

Implications for crustal evolution of the Carajás province, Amazonian craton, Brazil. *Precambrian Res.* 227, 157-185.

Foran, J.A., 1990. Toxic substances in surface waters. *Environmental Science Technology.* 24, p.604-608.

Grainger, C. J., Groves, D.I., Tallarico, F.H.B.; Fletcher, I.R., 2008. Metallogenesis of the Carajás Mineral Province, Southern Amazon Craton, Brazil: Varying styles of Archean through Paleoproterozoic to Neoproterozoic base- and precious-metal mineralisation. *Ore Geology Reviews.* 33, 451–489.

Heath, A.G., 1995. *Water pollution and fish physiology.* 2nd ed. Florida. Lewis Publishers. 359p.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). 2018. Disponível em : <https://www.ibge.gov.br/>. Acesso em 2 de janeiro de 2018.

Ikem, A., Egiebos, N.O., Nyavor, K., 2003. Trace elements in water, fish and sediment from Tuskegee lake, southeastern USA. *Water, Air and Soil Pollution.* 149, 51-75.

Institute of Medicine. Food and Nutrition Board, 2001. *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc: A Report of the Panel on Micronutrients.* National Academy Press, Washington, DC.

Iwegbue, C.M.A., Nwajei, G.E., Arimoro, F.O., 2007. Assessment of contamination by heavy metals in sediments of Ase River, Niger Delta, Nigeria. *Res. J Environ Scien.* 15, 220-228.

Järup, L., 2003. Hazards of heavy metal contamination. *Br. Med. Bull.* 68, 167–182.

Koivula, M.J., Eeva, T., 2010. Metal-related oxidative stress in birds. *Environ. Pollut.* 158, 2359–2370.

Konhauser, K.O., Fyfe, W.S., Zang, W., Bird, M.I., Kronberg, B.I., 1995. Advances in Amazonian Biogeochemistry. In: *Chemistry of the Amazon.* Editor(s): Seidl. P.R., Gottlieb, O.R., Kaplan, M.A.C. American Chemical Societ. 208–247.

Langrdd, S., 2007. One hundred years of chromium and cancer: A review of epidemiological evidence and selected case reports. *American Journal of Industrial Medicine.* 17, 189-214.

Lener, J., Bíbr, B, 1984. Effects of molybdenum on the organism (a review). *Journal Hyg Epidemiol Microbiol Immunol,* 28 (4), 405-19.

Li, J., 2014. Risk Assessment of Heavy Metals in Surface Sediments from the Yanghe River, China. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 11, 12441-12453.

- Lima Jr, R.G.S., Araújo, F.G., Maia, M.F., Pinto, A.S.S.B., 2002. Evaluation of heavy metals in fish of the Sepetiba and Ilha Grande bays, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Research*. 89, 171-179.
- Liu, G., Yu, Y., Hou, J., Xue, W., Liu, X., Liu, Y., Wang, W., Alsaedi, A., Hayat, T., Liu, Z., 2014. An ecological risk assessment of heavy metal pollution of the agricultural ecosystem near a lead-acid battery factory. *Ecol. Indic.* 47, 210–218.
- MacDonald, D., Ingersoll, C., Berger, T., 2000. Development and evaluation of consensus based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31.
- Mello, J.W.V., Duarte, H.A., Ladeira, A.C.Q., 2014. Origem e Controle do Fenômeno Drenagem Ácida de Mina. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. 8, 24-29.
- Mercy, M., Dhanalakshmi, B., 2017. Toxicological evaluation of heavy metals in tissues of freshwater fish *oreochromis niloticus* collected from lakes of coimbatore district, Tamilnadu, India. *International Research Journal of Pharmacy*. 8, 41-45.
- Mol, J.H., Ouboter, P.E., 2004. Downstream effects of erosion from small-scale gold mining on the instream habitat and fish community of a small neotropical rainforest stream. *Conserv Biol.* 18, 201-14.
- Monteiro, L.V.S., Xavier, R. P., Murray W.Hitzman, M.W., Juliani, C., Souza Filho, C.R., Carvalho, E.R., 2008. Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration at the Sossego iron oxide–copper–gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil. *Ore Geology Reviews*. 34, 317-336.
- Monroy, M., Macedo-Veiga, A., Sostoa, A., 2014. Metal concentration in water, sediment and four fish species from Lake Titicaca reveals a large-scale environmental concern. *Science of the Total Environment*. 487, 233–244.
- Organização Mundial da Saúde (OMS). Elementos traço na nutrição e saúde humanas. Editora Roca, São Paulo 125-134. 1998.
- Paradella, W.R., Cheng, P., 2013. “Using GeoEye-1 stereo data in mining applications: automatic DEM generation,” *Geoinformatics*. 16, 10–12.
- Pereira, P., Pablo, H., Pacheco, M., 2010. Vale The relevance of temporal and organ specific factors on metals accumulation and biochemical effects in feral fish (*Liza aurata*) under a moderate contamination scenario. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 73, 805-816.

- Piratoba, A.R.A., Ribeiro, H.M.C., Morales, G.P., Gonçalves, W.G., 2017. Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil. *Rev. Ambient. Água*. 12, 435-456.
- Qadir, A., Malik, R.N., 2011. Heavy metals in eight edible fish species from two polluted tributaries (Aik and Palkhu) of the River Chenab, Pakistan. *Biol Trace Elem Res.* 143, 1524-1540.
- Resolução CONAMA Nº 357, DE 17 de março de 2005 Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acessado: 28/09/2018.
- Ribeiro, D.R.G., Faccin, H., Molin, T.H., Carvalho, L.M., Amado, L.L., 2017. Metal and metalloid distribution in different environmental compartments of the middle Xingu River in the Amazon, Brazil. *Science of the Total Environment.* 605-60, 66–74.
- Roth, J.A., 2006. Homeostatic and toxic mechanisms regulating manganese uptake, retention, and elimination. *Biological Research.* 39, 45–57.
- Santos, B.A., 2002. Recursos minerais da Amazônia. *Estudos Avançados.* 16,123-152.
- Santos, M.L., Lenzi, E., Coelho, A.R., 2008. Ocorrência de metais pesados no curso inferior do rio Ivaí, em decorrência do uso do solo em sua bacia hidrográfica. *Acta Sci. Technol.* 30, 99-107.
- Schaefer, C.E.G.R., Ribeiro, A.S.S., Corrêa, G.R., Lima Neto, E., Simas, F.N. B., Ker, J.C., 2016. Características químicas e mineralogia de solos perférricos da Serra Sul de Carajás. *Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi. Cienc. Nat.* 11, 57-69.
- Silva, M.W., Estanislau, C.A.M., 2015. Concentração de mercúrio em peixes da Amazônia. *Boletim ABLimno,* 41, 08-14.
- Shimizu, V.K., Kahn, H., Antoniassi, J. L., Ulsen, C., 2012. Copper ore type definition from Sossego Mine using X-ray diffraction and cluster analysis technique. *REM: R. Esc. Minas.* 65, 561-566.
- Siqueira, G.W., Pereira, S.F.P., Aprile, F.M., 2006. Determinação dos elementos-traço (Zn, Co e Ni) em sedimentos da Plataforma Continental Amazônica sob influência da descarga do rio Amazonas. *Acta Amazônica.* 36, 321-326.
- Squadrone, S., Burioli, E., Monaco, G., Koya, M.K., Prearo, M., Gennero, S., Dominici, A., Abete, M.C., 2016. Human exposure to metals due to consumption of fish from an artificial lake basin close to an active mining area in Katanga (D.R. Congo). *Sci Total Environ.* 15, 568: 679-684.

Sridhara, C.N., Kamala, C., Samuel S., Raj, D., 2008. Assessing risk of heavy metals from consuming food grown on sewage irrigated soils and food chain transfer. *Ecotoxicol. Environ Saf.* 69, 513-524.

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

Tundisi, J.G., Matsumura-Tundisi, T., 2008. *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 632 p.

United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2007. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments Sludge, Soils, and Oils. EPA SW 846 3051a. Available in: <http://www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3015a.pdf> (30p). (acesso em 15 de agosto de 2018).

Vasconcelos, V.M.M., Souza, C.F., 2011. Caracterização dos parâmetros de qualidade da água do manancial Utinga, Belém, PA, Brasil. *Revista Ambiente & Água.* 6,305-324.

WHO/FAO (World Health Organization/Food and Agriculture Organization), 2015. Codex Alimentarius Commission, General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed. CODEX STAN 193-1995.

Ventura-Lima, J., Bogo, M.R., Monserrat, J.M., 2011. Arsenic toxicity in mammals and aquatic animals: a comparative biochemical approach. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74, 211-218.

Viana, P.L., Mota, N.F.O., Gil, A.S.B., Salino, A., Zappi, D.C., Harley, R. M., Ilkiu-Borges, A.L., Secco, R.S., Almeida, T.E., Watanabe, M.T.C., Santos, J.U.M., Trovó, M., Maurity, C., Giulietti, A.M., 2016. Flora of the cangas of the Serra dos Carajás, Pará, Brazil: history, study area and methodology. *Rodriguésia.* 67, 1107-1124.

World Health Organization. (2017). World Health Organization. [online] Available at: www.who.int

Xavier, R.P., Monteiro, L.V.S., Moreto, C.P.N., Pestilho, A.L.S., Melo, G.H.C., Silva, M.A.D., Aires, B., Ribeiro, C., Silva, A.F.H.F., 2012. The Iron Oxide Copper-Gold Systems of the Carajás Mineral Province, Brazil. Publisher: Special Publications of the Society of Economic Geologists. Jeffrey W. Hedenquist, M.H., Camus, F., 433-454.

Yabe, M.J.S., Oliveira, E., 1998. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. *Química Nova.* 21, 551-556.

Yang, H., Rose, N., 2005. Trace Element Pollution Records in Some UK Lake Sediments, Their History, Influence Factors and Regional Differences. *Environment International.* 31, 63-75.

Yi, Y., Zang, S., 2012. Heavy metal (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) concentrations in seven fish species in relation to fish size and location along the Yangtze river. *Environmental Science and Pollution Research*. 19, 3989-3996.

Yilmaz, A.B., Sangün, M.K., Yağlıoğlu, D., Turan, C., 2010. Metals (major, essential to nonessential) composition of the different tissues of three demersal fish species from İskenderun Bay, Turkey. *Food Chemistry*. 123, 410-415.

Zhang, J., Liu, C.L., 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54, 1051–1070.

CONCLUSÕES GERAIS

As concentrações de background e VRQs dos EPT são muito elevadas comparadas a outras regiões do Brasil, sobretudo de Ba, Co, Cd, Cr e Cu e estão acima dos limites estabelecidos pela legislação nacional. Por outro lado, as anomalias são reflexos da geologia local, comumente encontrada em regiões do Quadrilátero Ferrífero, os que a tornam naturalmente ricas em EPTs.

As águas do Igarapé Gelado, rio Parauapebas e Tapirapé oferecem risco a proteção das comunidades aquáticas, por apresentarem pH e oxigênio dissolvido, Fe e Mn fora dos padrões de qualidade preconizado pela legislação nacional. Os sedimentos das hidrografias adjacentes as atividades minerais estão enriquecidos por Fe, Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Mo, Ni, Pb e V, colocando em risco a biota.

Os peixes apresentaram concentrações de Al, Fe, Cr e Pb muito acima dos valores recomendáveis para consumo humano, com acumulos em níveis superiores aos encontrados no ambiente, o que reforça o caráter acumulativo e coloca em risco à saúde da população consumidora destas espécies.

Os resultados encontrados constituem uma importante ferramenta para desenvolvimento de política ambiental regional para áreas de exploração mineral. Possibilitará ao Estado promover a melhoria e garantir a qualidade do meio ambiente, implementar o desenvolvimento social e econômico de forma sustentável e com menor risco de contaminação.