



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE Nº 151

**MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DA BACIA DO RIO
ITACAIÚNAS, PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS:
ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS BLOCOS CRUSTAIS E
IMPLICAÇÕES PARA RECURSOS MINERAIS E MEIO
AMBIENTE**

Tese apresentada por:

GABRIEL NEGREIROS SALOMÃO

Orientador: Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Dall'Agnol (UFPA/ITV)

BELÉM- PARÁ

2020

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

N385m Negreiros Salomão, Gabriel
Mapeamento geoquímico da bacia do rio Itacaiúnas, Província Mineral de Carajás: Assinatura geoquímica dos blocos crustais e implicações para recursos minerais e meio ambiente / Gabriel Negreiros Salomão. — 2020.
xxiii, 233 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Coorientador(a): Prof. Dr. Roberto Dall'agnol
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

1. Background geoquímico. 2. Associações multielementares. 3. Estatística multivariada. 4. Compartimentos geoquímicos. 5. Cráton Amazônico. I. Título.

CDD 551.908115



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DA BACIA DO RIO
ITACAIÚNAS, PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS:
ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS BLOCOS CRUSTAIS E
IMPLICAÇÕES PARA RECURSOS MINERAIS E MEIO
AMBIENTE**


TESE APRESENTADA POR:


GABRIEL NEGREIROS SALOMÃO

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de
GEOQUÍMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa MINERALOGIA E
GEOQUÍMICA.**


Data de Aprovação: 26 / 10 / 2020

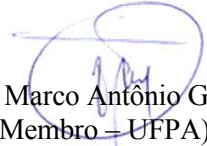
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
(Orientador – UFPA)


Prof. Dr. Candido Augusto V. Moura
(Membro – UFPA)


Dr. Eduardo Duarte Marques
(Membro – CPRM)


Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
(Membro – UFPA)


Prof. Dr. Marco Antônio Galarza Toro
(Membro – UFPA)

“..Controlando a minha maluquez.
Misturada Com minha lucidez...”
(Raul Seixas, 1945-1989)

Vai com Deus, Manoel Carvalho.
Escrevestes uma belíssima história de vida.
Tive o imenso prazer em ter você em minha vida.
Por isso, dedico meu trabalho a você, meu sogro.

AGRADECIMENTOS

Somente Deus me proporcionou esta vitória!

Sou eternamente grato à minha companheira de vida Daniela Carvalho. Enfrentamos muitas barreiras no decorrer do desenvolvimento do meu projeto de doutorado. Juntos superamos todos os obstáculos com excelência.

Deus sabe o quanto sou grato pela família que tenho. Rafael Salomão, Claudete Negreiros e Barbara Heliadora Salomão, recebam o meu mais sincero obrigado por todo amor concedido a mim. Sinto que esta vitória é mais de vocês do que minha, afinal de contas, se não fosse pela educação que vocês me deram, não estaríamos aqui.

Ao Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA) pela infraestrutura, pelo excelente quadro de funcionários e pela conceituada equipe docente.

À Cleida Freitas, Joanicy Lopes e aos demais técnicos da Secretaria do PPGG-IG-UFPA por atuarem com eficiência profissional sobre as demandas que lhes apresentava.

À Lúcia de Fátima Imbiriba de Sousa e aos demais técnicos da Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão do IG-UFPA pelos inúmeros serviços oferecidos referentes a pesquisa bibliográfica e orientação para normalização de trabalhos acadêmicos.

Aos grandes amigos e orientadores Rômulo Angélica e Roberto Dall’Agnol. Vocês foram cruciais para a minha formação acadêmica e profissional. Muito obrigado pela parceria que construímos. Trabalhar com vocês foi, e sempre será, uma honra.

Ao Instituto Tecnológico Vale (ITV) que, por meio do projeto *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas, possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa. Aos grandes colegas que fiz durante os dois anos como bolsista DTI-CNPq no Grupo de Geologia Ambiental e Recursos Hídricos (GGARH) do ITVDS: Gabriel Martins, Marco Figueiredo, Adayana Melo, Renato Silva Júnior, Jair Ferreira Júnior, Paulo Pontes, Marcio Sousa, Gessica Silva, Alexandra Tavares, José Tasso Guimarães e Clóvis Maurity. O meu especial agradecimento ao grande amigo Prafulla Kumar Sahoo, pesquisador do ITVDS. “*Life teaches many lessons, however, it is you who will decide what to learn out of that!*”. Muito obrigado pelas excelentes discussões científicas.

Um especial agradecimento aos coautores dos artigos científicos vinculados a esta tese: Carlos Medeiros Filho, Marlene Costa, Pedro Souza Filho, Wilson Nascimento Júnior, Luiz Guilherme, José Siqueira e Xueqiu Wang. Muito obrigado pela extensa colaboração científica.

À Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) pela disponibilização dos dados de geoquímica utilizados nessa tese via plataforma virtual GeoSBG;

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio do CNPq, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil. DTI: 380.418/2018-5 e 380998/2019-0; SWE: 202864/2019-7.

“A minha vida começou a ir para frente, quando entendi que todos os problemas que me cercavam eram de minha responsabilidade. A partir daí a solução ficou simples, bastava eu encontrar um caminho.”

Guilherme Benchimol
CEO e fundador da XP Investimentos

RESUMO

Levantamentos geoquímicos multielementares (LGM) quando aliados a técnicas avançadas de processamento de dados e análises estatísticas robustas, constituem importantes ferramentas para o entendimento do meio físico. Sua aplicação na exploração mineral é consagrada e, nas últimas décadas, tem mostrado notável relevância para estudos ambientais ligados à gestão territorial sustentável, particularmente no estabelecimento de concentrações de *background* geoquímico. A definição de valores de *background* tem sido amplamente utilizada para contrapor argumentos a legislações e regulamentos, que estabelecem limites de concentração para elementos potencialmente tóxicos no meio ambiente, muitas vezes sem levar em conta a complexidade e heterogeneidade espaço-temporal de cada região. No Brasil, grande parte dos LGM foram, e continuam sendo executados pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), em diferentes partes do território nacional, porém são ainda escassos na região amazônica. O presente estudo está associado a um grande projeto de mapeamento geoquímico denominado *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI) executado pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV). A bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI) é particularmente relevante para estudos geoquímicos, pois ela está inserida na maior província mineral do Brasil, a Província Mineral de Carajás, e por não se saber como se dá a distribuição dos elementos nesta região e qual influência os grandes domínios geológicos exercem sobre ela. O objetivo desta pesquisa é investigar a assinatura geoquímica da BHRI e a influência dos seus grandes domínios geológicos na composição química dos sedimentos de corrente. Para atingir tal objetivo, foram construídos mapas geoquímicos, identificadas associações e processos geoquímicos em sedimentos de corrente, definidos a distribuição espacial e concentrações de *background* para os elementos analisados, levando em consideração as compartimentações geoquímicas e/ou geológicas da área de estudo. Buscando alcançar os objetivos mencionados, foram utilizados os dados geoquímicos de sedimentos de corrente do projeto BGI-ITV na totalidade da BHRI obtidos no ano de 2017, e de dois projetos da CPRM na porção centro-sul da BHRI com amostragem nos anos de 2011-2012. Estes projetos foram concebidos em diferentes escalas e densidade amostral, porém, as técnicas de amostragem e procedimentos analíticos são similares. As coletas de amostras de sedimentos de corrente foram realizadas em cursos d'água de sedimentação ativa, nos níveis superficiais de 0 a 10 cm de profundidade, e de preferência no meio do canal. A preparação das amostras incluiu etapas de secagem, desagregação, quarteamento e peneiramento. Aproximadamente 50 g da fração <0,177 mm foram enviadas um laboratório certificado para análises químicas. Em laboratório, as amostras foram submetidas à digestão com *aqua regia* sendo, em seguida, analisados 51 elementos (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce,

Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn e Zr) via Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). Os dados geoquímicos foram submetidos à análise estatística descritiva e a alguns testes estatísticos não-paramétricos. Foram gerados vários gráficos (*boxplots*, histogramas, probabilidade e dispersão) para os principais elementos químicos analisados. Utilizou-se técnicas estatísticas multivariadas (p. ex., matrizes de correlação, análise de agrupamento e análise fatorial) para investigar as principais associações multielementares existentes. Para determinação de valores de *background* geoquímico foram empregados métodos modernos amplamente utilizados na literatura especializada. As informações geoespaciais foram processadas e gerenciadas em um ambiente de sistemas de informações geográficas, onde diferentes técnicas cartográficas e de geoprocessamento foram utilizadas para gerar mapas de distribuição geoquímica. De modo geral, constatou-se que, na escala dos levantamentos geoquímicos conduzidos pelo ITV e pela CPRM, não há evidências conclusivas de contaminação relacionada à atividade humana, e sim fortíssimas evidências de uma marcante contribuição geológica na geoquímica dos sedimentos de corrente da BHRI. Utilizou-se metodologia consistente e replicável para identificar as principais associações multielementares e para a definição de compartimentos geoquímicos de superfície da BHRI. As associações geoquímicas identificadas são controladas pelos domínios geológicos, por litologias específicas em áreas restritas e/ou por fatores biogeoquímicos atuantes na área de estudo. A delimitação de compartimentos geoquímicos revelou forte similaridade com os domínios geológicos simplificados da bacia. Concentrações de *background* geoquímico foram determinadas para a totalidade da BHRI e para seus diferentes domínios geológicos. Dentre os métodos sugeridos para a determinação do *background*, a técnica mediana ± 2 *Desvio Absoluto da Mediana mostrou os resultados mais consistentes e realistas. Além disso, considera-se indispensável definir valores de referência com base em compartimentos geoquímicos, ou, até mesmo, na configuração geológica local. Considerar valores de referência uniformes para uma vasta área é inadequado. Os valores de *background* determinados nesta pesquisa poderão auxiliar estudos de impactos ambientais, por meio do monitoramento de concentrações anômalas de elementos potencialmente tóxicos, que excedam as concentrações de *background*. Além de seu interesse científico, os resultados aqui apresentados podem ser úteis para auxiliar pesquisas locais de prospecção geoquímica e na formulação de políticas ambientais em território brasileiro.

Palavras-chave: Associações multielementares. *Background* geoquímico. Estatística multivariada. Análise de Dados Composicionais. Compartimentos geoquímicos. Cráton Amazônico.

ABSTRACT

Multielement geochemical surveys (MGS) when combined with advanced data processing techniques and robust statistical analysis, are important tools for understanding the environment. In the last decades, its application in mineral exploration is well established and, in the last decades, it has shown remarkable relevance for environmental studies linked to sustainable territorial management, particularly in the establishment of geochemical background concentration values. The definition of background values has been widely used to demonstrate the inconsistencies of laws and regulations, which establish concentration limits for potentially toxic elements in the environment, often without taking into account the complex spatio-temporal heterogeneity of each region. In Brazil, many MGS were, and continue to be carried out mostly by the Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM, Geological Survey of Brazil) in different parts of the national territory, although they are still scarce in the Amazon region. The present study is associated with a large geochemical mapping project called the Geochemical Background of the Itacaiúnas River Basin (GBI) carried out by the Instituto Tecnológico Vale (ITV). The Itacaiúnas River Watershed (IRW) is located in the largest mineral province of Brazil, the Carajás Mineral Province, and it is particularly relevant for geochemical studies, because the distribution of chemical elements in this region and the influence of the great geological domains on that distribution are not known. The purpose of this research is to investigate the influence of large geological domains in the chemical composition and geochemical signature of stream sediments of the IRW. In addition, it is intended to generate geochemical maps, identify the associations and geochemical processes in stream sediments, define geochemical compartments for the whole watershed, and determine background concentrations for the analyzed elements, taking into account the geochemical compartments and/or geological domains of the study area. In order to achieve these objectives, the stream sediment geochemical data from the GBI-ITV project obtained in the whole IRW in 2017, and those from two CPRM projects in the center-south portion of the BHRI with sampling in the years 2011-2012 were used. These projects were conceptualized at different scales and sample density; however, the sampling techniques and analytical procedures are similar. Stream sediment sample collections were carried out in active water stream, at surface levels from 0 to 10 cm deep, and preferably in the middle of the channel. Sample preparation included the following steps: drying, disaggregation, quartering and sieving. Approximately 50 g of the fraction <0.177 mm was sent to accredited laboratory for chemical analysis. In the laboratory, the samples were submitted to digestion with aqua regia, and then 51 elements were analyzed (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li,

Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn and Zr) via Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The geochemical data was submitted to descriptive statistical analysis and some non-parametric statistical tests. Several graphs (e.g., boxplots, histograms, probability and dispersion) were generated for the main chemical elements. Multivariate statistics (e.g., correlation matrices, cluster analysis and factor analysis) were used to investigate the main existing multi-element associations. To determine geochemical background values, modern methods widely used in the specialized literature were employed. Geospatial information was processed and managed in an environment of geographic information systems, in which different cartographic and geoprocessing techniques were used to generate geochemical distribution maps. In general, it was found that, on the scale of geochemical surveys conducted by ITV and CPRM, there is no conclusive evidence of contamination related to human activity, but very strong evidence of a marked geological contribution in the geochemistry of the stream sediments of the IRW. A consistent and replicable methodology was used to identify the main multi-element associations and to define IRW's surface geochemical compartments. The geochemical associations identified are controlled by the geological domains, by specific lithologies in restricted areas and/or by biogeochemical factors acting in the study area. The delimitation of geochemical compartments revealed a strong similarity with the simplified geological domains of the basin. Geochemical background concentrations were determined for the IRW and its geological domains. Among the methods suggested for determining the background, the Median \pm 2*Median Absolute Deviation showed the most consistent and realistic results. In addition, it is considered essential to define reference values based on geochemical compartments, or even a simple geological setting. The assumption of a single uniform reference value for a wide area is inappropriate. The background values proposed in this research may assist environmental impact studies by monitoring anomalous concentrations of potentially toxic elements, which exceed background concentrations. In addition to its scientific interest, the results presented here can be useful to assist local surveys of geochemical prospecting and in the formulation of environmental policies in the Brazilian territory.

Keywords: Multielement associations. Geochemical background. Multivariate statistics. Compositional Data Analysis. Geochemical compartments. Amazonian Craton.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI) situada no norte da Bacia dos Rios Tocantins-Araguaia (BRTA), vizinha à Bacia do Rio Amazonas (BRA). A BHRI está localizada no sudeste do Estado do Pará, abrangendo as sedes municipais de Marabá, Parauapebas, Curionópolis, Canaã dos Carajás e Água Azul do Norte. As siglas apresentadas no mapa representam: TIUC - Terras indígenas e Unidades de Conservação; So - Sororó; TA - Tuwa Apekuokawera; XC - Xikrin-Cateté; FNC - Floresta Nacional de Carajás; FNI - Floresta Nacional de Itacaiúnas; FNTA - Floresta Nacional Tapirapé-Aquiri; RBT - Reserva Biológica Tapirapé; APAIG - APA do Igarapé Gelado; PNCF - Parque Nacional dos Campos Ferruginosos; PNMVC - Parque Natural Municipal Vereda dos Carajás..... 3
- Figura 2 - Variação espaço-temporal do uso e cobertura da terra na BHRI para os anos de 1973, 1984, 1994, 2004 e 2013. Os contornos de linha preta definem as terras indígenas e unidades de conservação (TIUC). 8
- Figura 3 – Aspectos climáticos da BHRI. a) Precipitação média mensal ao longo do ano com dados interpolados do *Climate Prediction Center* (CPC) de 1986 a 2005. b) Valores médios anuais de temperatura do ar (T) e umidade relativa (UR); e, c) Valores médios anuais de descarga d’água (DA) e nível d’água (NA) de 1973 a 2013..... 9
- Figura 4 - Densidade demográfica na bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI) segundo o censo de 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), com destaque para as terras indígenas e unidades de conservação (TIUC) e os municípios que abrangem a área de estudo. 10
- Figura 5 – Rede de drenagem da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI) e sua divisão em nove sub-bacias (Itacaiúnas, Parauapebas, Vermelho, Cateté, Sororó, Tapirapé, Aquiri, Preto e Cinzento) com indicação de suas respectivas áreas (km²), minas e depósitos minerais, sedes municipais e ferrovias em seus territórios..... 11
- Figura 6 – Aspectos de relevo da bacia hidrográfico do rio Itacaiúnas (BHRI). Mapa hipsométrico (a) e de declividade (b) derivados de modelos digitais de terreno. c) Unidades geomorfológicas da BHRI. 12
- Figura 7 - Mapa de solos das áreas alteradas (solos expostos) na bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI). As áreas representadas em verde claro, com destaque para as terras indígenas e unidades de conservação (TIUC), não foram consideradas. 13

- Figura 8 - Contexto geológico regional da BHRI. a) Cráton Amazônico com destaque para as províncias geocronológicas Transamazônica e Carajás e localização da área de estudo. b) Domínios geotectônicos da BHRI simplificados: Domínios mesoarqueanos de Rio Maria-Sapucaia e Canaã dos Carajás (RM-S-CC) e Bacia Carajás (BC) da Província Carajás; Domínio Bacajá (DB) da Província Transamazônica e Cinturão Araguaia (CA). c) Mapa geológico simplificado da bacia na escala 1:1.000.000. 14
- Figura 9 - Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico. a) elementos formadores das rochas (elementos maiores no campo verde escuro e elementos menores no campo verde claro); b) elementos terras raras (lantanídeos, La-Lu e Y; em azul); c) principais metais industriais (em negrito); d) metais preciosos (itálico); e) nove metais raros, incluindo os seis elementos do grupo da platina, mais Au, Re e Te (um metaloide). 19
- Figura 10 – Esquema ilustrativo da classificação geoquímica de Goldschmidt segundo elementos siderófilos, calcófilos, litófilos, atmófilos e biófilos. 21
- Figura 11 – Curva generalizada da resposta da saúde de organismos em relação ao aumento progressivo da concentração de um elemento. 23
- Figura 12 – Representação esquemática das várias fontes de contaminação no meio ambiente, exibindo os principais riscos urbanos associados à alta densidade populacional e à constante demanda por crescimento econômico, implicando necessidade de obras de infraestruturas. São representados também condicionantes naturais de vulnerabilidade ligados aos potenciais riscos geológicos. 23
- Figura 13 – Diagrama generalizado mostrando as relações entre a mudança de latitude, do polo ao Equador, e condições climáticas, química das águas e espessura dos perfis de solos com formação de crostas ferro-aluminosas. 24
- Figura 14 – Modelo generalizado das vias primárias e secundárias para a formação de minerais secundários (argilominerais e óxidos de Fe e Al) em perfis de intemperismo. Notar que alguns minerais resistentes (quartzo, anatásio, zircão e cromita) sofrem pouca ou até mesmo nenhuma modificação durante a evolução desses perfis. 25
- Figura 15 – O lado esquerdo da ilustração sintetiza os efeitos de mobilidade relativa dos elementos químicos em diferentes condições de superfície, considerando ambientes oxidantes vs. redutores e condição ácidas vs. alcalinas. No lado direito está apresentado o diagrama de Pourbaix (pH vs. Eh) para o Fe. 26

- Figura 16 – Representação do *grid* de amostragem do *Global Geochemical Reference Network* (GRN). São apresentadas quadrículas de levantamentos em escalas continental (160×160 km, 80×80 km e 40×40 km) e regional (20×20 km e 10×10 km). Para cada escala são alocados 5 pontos de amostragem aleatoriamente..... 32
- Figura 17 – Resumo das principais etapas do *National Geochemical Survey of Australia* (NGSA) para a alocação de pontos de amostragem pelo critério de microbacias. A partir de um modelo digital de elevação (a), delimita-se microbacias hidrográficas (b). Os pontos de coleta são alocados na foz das microbacias geradas (c)..... 32
- Figura 18 – Relações granulométricas de partículas nos solos e sedimentos. a) Esquema das principais classificações granulométricas de partículas em solos e sedimentos propostos pelas seguintes agências: *United States Department of Agriculture* (USDA); *International Soil Science Society* (ISSS); *United States Public Roads Administration* (USPRA); *British Standards Institute* (BSI); *Massachusetts Institute of Technology* (MIT); *German Standards* (DIN); Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 454 de 2012. b) Relação entre a composição mineralógica modal hipotética e as variações granulométricas areia, silte e argila. 34
- Figura 19 – Opções de métodos de decomposição de materiais geológicos (rochas, solos e sedimentos) utilizados em estudos geoquímicos. Observar que mais de um método de decomposição pode ser utilizado para a maioria dos elementos, sendo a escolha do método dependente do tipo e composição da amostra, da natureza do elemento químico e dos objetivos que se quer alcançar..... 36
- Figura 20 – Resumo técnico-operacional das principais técnicas espectroscópicas analíticas utilizadas na quantificação dos elementos químicos. A figura do lado esquerdo mostra a faixa de medição aproximada dos métodos, com ênfase no limite mínimo de detecção. A figura à direita relaciona o desempenho dos métodos e os seus respectivos custos aproximados. Os métodos incluem: ICP-MS tradicional (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry tradicional*); e o de alta resolução HR-ICP-MS (*High Resolution-ICP-MS*); ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*); GFAAS (*Graphite furnace atomic absorption spectroscopy*); FAAS (*Flame atomic absorption spectroscopy*); XRF (*X-Ray Fluorescence*). 39

- Figura 21 – Procedimentos de controle de qualidade para a avaliação de duplicatas de campo de levantamentos geoquímicos, segundo métodos tradicionais (a), *Design* ANOVA não balanceado (b) e balanceado (c).....41
- Figura 22 – Principais áreas de aplicação do mapeamento geoquímico multipropósito, sendo a identificação de contaminantes no meio ambiente o pilar central para a investigação/solução de “problemas”.....43
- Figura 23 - Avaliação da fonte de risco de casos de malformação congênita no estado do Paraná. a) Distribuição espacial das concentrações de cloreto (Cl^-). Sub-regiões foram classificadas de acordo com os níveis de Cl^- e são apresentadas nos mapas a seguir: C1 (norte e oeste) e C3 (principalmente sudeste), $\text{Cl}^- \geq 1,81 \text{ mg.L}^{-1}$ com predominância de produção agrícola; C2 (porção central e sul), $\text{Cl}^- < 1,81 \text{ mg.L}^{-1}$ com predominância de produção industrial; C0 representa municípios com concentração desconhecida de Cl^- no ano de 2010. b) Distribuição espacial das concentrações de diclorodifeniltricloroetano (DDT). As análises de Cl^- e DDT foram conduzidas em amostras coletadas em 2008, 2009 e 2010. c) Produção agrícola média municipal em toneladas por quilômetro quadrado (t.km^2) entre 2006 e 2010. d) Mapa de densidade ponderada de Kernel baseado na razão das médias ponderadas de incidência de malformação congênita por 1000 nascidos vivos no período de 2007 a 2010.44
- Figura 24 – Aspectos gerais a respeito dos dados geoquímicos de Ni do projeto *Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils* (GEMAS), Europa. a) *Boxplot* das concentrações de Ni em solos agrícolas (marrom) e em solos de áreas de pastagem (verde) da Europa. *Outliers* foram removidos para destacar o corpo central dos dados. Os *boxplots* estão ordenados de acordo com os valores decrescentes de mediana. A linha vertical verde representa a mediana de todos os valores obtidos em áreas de pastagem. Países: AUS: Áustria, BEL: Bélgica, BOS: Bósnia e Herzegovina, BUL: Bulgária, CRO: Croácia, CYP: Chipre, CZR: República Tcheca, DEN: Dinamarca, EST: Estônia, FIN: Finlândia, FOM: Antiga República Iugoslava da Macedônia, FRA: França, GER: Alemanha, HEL: Grécia, HUN: Hungria, IRL: República da Irlanda, ITA: Itália, LAV: Letônia, LIT: Lituânia, LUX: Luxemburgo, MON: Montenegro, NEL: Holanda, NOR: Noruega, POL: Polônia, PTG: Portugal, SIL: Suíça, SKA: Eslováquia, SLO: Eslovênia, SPA: Espanha, SRB: Sérvia, SWE: Suécia, UKR: Ucrânia, UNK: Reino Unido. b) Distribuição espacial das concentrações de Ni em solos superficiais (0-20 cm) agrícolas da Europa.45

- Figura 25 - Avaliação de risco e identificação de poluição antrópica com base nos dados geoquímicos de Hg em solos superficiais (0-20 cm) agrícolas do projeto *Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils* (GEMAS) na Europa. Algumas grandes cidades são marcadas por apresentar anomalias de Hg, por exemplo, Kiev (K), Londres (L), Paris (P), Roterdã (R), assim como determinadas regiões, como as que compreendem Roma a Nápoles (RN) e Monte Amiata (MA) na Itália, Almadén (A) na Espanha, a região do sudoeste da Escandinávia e a costa oeste de Escócia e Irlanda (E).46
- Figura 26 - *Rasters* originais de atributos dos solos (concentrações total de N e P, pH e proporção modal de areia, silte e argila) do estado de Nova Gales do Sul (área hachurada), Austrália.....48
- Figura 27 – Representação simplificada do intervalo de concentração do *background* geoquímico, delimitado entre os limites inferior (LIB) e superior (LSB, também conhecido como *threshold*), em relação à faixa de concentração de um elemento específico presente em um determinado meio amostral, ressaltando as suas anomalias geoquímicas negativas e positivas.....51
- Figura 28 – Diferentes métodos de digestão/extração ordenados segundo as suas respectivas forças de extração em materiais naturais (solos e sedimentos) e a resposta analítica, destacando o efeito esperado nos valores de *background* geoquímico.52
- Figura 29 - Representação *boxplot* da técnica Tukey's Inner Fence (TIF) para a determinação dos limites superior (LSB) e inferior (LIB) do *background*. Q3 = terceiro quartil; Q1 = primeiro quartil; AIQ = Amplitude interquartil.56
- Figura 30 - Comparação entre os métodos média±2σ, mMAD e TIF na capacidade de identificar *outliers*. a) Relação entre a variação do espaço amostral (n = 10 a 10.000) e porcentagem média de *outliers* detectados com base em dados simulados com uma distribuição log-normal. b) Relação entre a capacidade de detectar *outliers* com a progressiva inclusão de *outliers* em conjunto de dados simulados com distribuição log-normal (média=10; variância=1; n=500). As porcentagens calculadas são baseadas em 1.000 repetições da simulação.57
- Figura 31 – Fluxograma das etapas codificadas no *freeware* Excel VB Background® para o cálculo dos valores de *background* geoquímico pelos métodos Técnica Iterativa 2σ e Distribuição de Função Calculada.58

- Figura 32 – Representação da relação entre uma curva de distribuição normal e valores de desvio padrão, porcentagem acumulada e percentis (a). Gráficos de probabilidade cumulativa das concentrações de As (b) e Pb (c) em solos superficiais do projeto *Baltic Soil Survey* (BSS). As setas ‘a’, ‘b’ e ‘c’ marcam alguns possíveis limites sugeridos pelos autores, sejam eles superior ou inferior do *background*, ou até mesmo por subpopulações..... 60
- Figura 33 – Histogramas exemplificando: a) uma distribuição log-normal padrão com a presença de dados censurados; b) o efeito da substituição simples (p. ex., ‘<LDI’ por LDI/2); c) representação de métodos robustos de imputação na substituição dos valores ‘<LDI’ por valores $R[0,LDI]$ 63
- Figura 34 - No lado esquerdo está apresentado uma matriz de correlação de Spearman para 15 elementos químicos em sedimentos de corrente usando dados transformados pela razão logarítmica centrada. ‘X’ representa correlações não significativas para α igual a 0,05. No lado direito consta uma escala graduada bicolor, as tonalidades de laranja representam as correlações positivas, enquanto que as azuis as correlações negativas. Uma representação hipotética de dispersão entre duas variáveis ilustra uma aproximação a um determinado valor de coeficiente de correlação..... 68
- Figura 35 – Relação entre as concentrações de Cu e Ni em amostras de musgo do Projeto Kola, desenvolvido em região da Finlândia, Noruega e Rússia. a) Gráfico de dispersão com as concentrações de Cu (variável independente) usadas para prever as concentrações de Ni (variável dependente) em um modelo de regressão linear. b) Mapa dos resíduos gerados no modelo linear..... 68
- Figura 36 – *Road map* dos principais testes estatísticos utilizados para avaliar a relação entre variáveis com distribuição normal (estatística paramétrica) e não-normal (estatística não-paramétrica). 69

- Figura 37 – Uso de análise de agrupamento em dados geoquímicos de solos do projeto Kola, desenvolvido nas regiões da Finlândia, Noruega e Rússia. Todas as análises foram conduzidas com dados log transformados e padronizados. a) Dendrograma obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico (*average linkage*) de variáveis (Modo R), usando resultados de 32 elementos selecionados e perda ao fogo (*Loss on ignition* – LOI), de todo banco de dados; b) Dendrograma obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico por diferentes métodos de ligação (*average linkage* e *complete linkage*) para 30 amostras (Modo Q), usando as concentrações de Al, Ca, K e Na; c) O mapa superior representa a classificação das amostras com base na litologia subjacente: rochas alcalinas (círculos, representados no dendrograma pela sigla Alk); rochas sedimentares caledonianas (cruzes, representados no dendrograma pela sigla Sed). O mapa inferior representa a distribuição espacial do agrupamento hierárquico (*complete linkage*) para as mesmas 30 amostras. 70
- Figura 38 – Fluxograma comparativo das etapas de processamento dos dados para a análise fatorial e para a análise de componentes principais. 72
- Figura 39 – Diferentes formas de representação espacial de dados geoquímicos, tendo como exemplo os dados de CaO (%) em sedimentos de corrente da região da Emilia-Romagna, norte da Itália. a) Representação por pontos e símbolos seguindo a classificação dos valores do *boxplot*. b) Representação por microbacias ou áreas de captação. c) Representação por interpolação segundo o método *Inverse Distance Weighting* (IDW). Foi utilizado o mesmo intervalo de classes, obtido via análise exploratória dos dados, para as três representações. 73

Figura 40 - Mapas de amostragem dos projetos de levantamento geoquímico executados na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI): (a) *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI), conduzido pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV) em 2017, e (b) projetos da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) executados nas regiões de Carajás Oriental (RCO) e de Sapucaia (RS) em 2011 e 2012, respectivamente. Estes mapas estão acompanhados da camada de uso e cobertura da terra nos anos de 2017 e 2013, destacando o mosaico de Terras Indígenas e Unidades de Conservação (TIUC). Algumas características destes levantamentos são apresentadas (p. ex., escala, frequência de amostragem e quantidade de pontos de coleta), além de uma representação esquemática da estratégia de amostragem por microbacia (a.1) e por seleção multicritérios (b.1). As microbacias delimitadas em b.1 são, na verdade, do projeto BGI-ITV, e servem apenas como guia comparativo da densidade amostral.....77

Figura 41 - Tabela periódica destacando os elementos químicos analisados em sedimentos de corrente na fração <0,177 mm, pelos métodos: i) digestão com água régia e quantificação via Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), utilizada tanto no projeto *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI) – Instituto Tecnológico Vale (ITV), como nos projetos da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM); ii) Fusão com metaborato de Li e quantificação via Fluorescência de Raio-X (XRF), utilizado somente no BGI-ITV; e *Fire Assay* com quantificação via ICP-MS, utilizado somente nos projetos da CPRM.....79

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Resumo dos subtópicos do item ‘4 Resultados e Discussões’ na forma de artigos científicos em revistas indexadas, destacando os tópicos discutidos em cada artigo na forma de *highlights* e o status atual.6
- Tabela 2 – Classificação dos projetos de levantamento geoquímico com base na escala de mapeamento em continental, regional e local, destacando as dimensões ideais do *grid* e densidade nominal de amostragem, além dos principais padrões geoquímicos passíveis de serem detectados. As barras verticais hachuradas mostram sobreposição (cinza) entre as categorias de levantamentos geoquímicos.28
- Tabela 3 – Resumo dos métodos de decomposição adotados nas análises químicas multielementares de três projetos geoquímicos de escala continental (*National Geochemical Survey of Australia - NGSa, China Geochemical Baselines - CGB, Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils - GEMAS*).38
- Tabela 4 - Diferentes variações no termo *background* utilizadas na literatura e os seus respectivos significados.50
- Tabela 5 - Diferentes abordagens para a avaliação do *background* geoquímico destacando as técnicas utilizadas, a representatividade dos valores obtidos e as condições para utilização de cada abordagem.53
- Tabela 6 - Resumo das principais características dos projetos de levantamento geoquímico conduzidos na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI), que compõem o banco de dados de sedimentos de corrente da presente pesquisa: i) *Background Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI)*, conduzido pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV); ii) *Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil (APRMEB)*; e, iii) *Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil (MPMD)*, ambos conduzidos pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM). Consultar a Figura 40 para a área de abrangência dos projetos.75
- Tabela 7 – Resumo dos dados vetoriais e matriciais que compõem o sistema de informação geográfica da presente tese. Os dados são de livre acesso, com exceção dos dados geoquímicos do Instituto Tecnológico Vale (ITV), e podem ser obtidos nas fontes endereçadas.82

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xii
LISTA DE TABELAS	xx
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 PROBLEMÁTICA E JUSTIFICATIVA	2
1.2 OBJETIVOS	5
1.3 ESTRUTURA DA TESE	5
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	7
2.1 CARACTERIZAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ITACAIÚNAS	7
2.1.1 Evolução do uso e cobertura da terra	7
2.1.2 Aspectos fisiográficos	9
2.1.3 Contexto geológico regional	14
2.2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM GEOQUÍMICA	18
2.2.1 Abundância dos elementos químicos	18
2.2.2 A tabela periódica e a classificação dos elementos químicos	19
2.2.3 Elementos químicos essenciais e potencialmente tóxicos	22
2.2.4 Comportamento dos elementos químicos no meio ambiente.....	23
2.3 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO	27
2.3.1 A escala do mapeamento e densidade de amostragem	27
2.3.2 A escolha do meio amostral	29
2.3.3 Critérios de amostragem.....	31
2.3.4 A escolha da fração a ser analisada	33
2.3.5 A escolha do método analítico	34
2.3.5.1 Métodos de decomposição e protocolos de preparo de amostras	34
2.3.5.2 Instrumentação analítica	38
2.3.6 Controle de qualidade no mapeamento geoquímico	40
2.3.7 Aplicações multipropósitos	42
2.3.7.1 Geomedicina.....	43

2.3.7.2	Gestão territorial.....	44
2.3.7.3	Avaliação de risco e identificação de fontes de contaminação	46
2.3.7.4	Estudos forenses	47
2.4	BACKGROUND GEOQUÍMICO	49
2.4.1	Um breve histórico e termos relacionados	49
2.4.2	Métodos de quantificação do <i>background</i>	53
2.4.2.1	Tukey's Inner Fence (TIF) e Median \pm 2*Median Absolute Deviation (mMAD).....	55
2.4.2.2	Técnica Iterativa- 2σ ($I2\sigma$) e Função de Distribuição Calculada (FDC).....	57
2.4.2.3	Técnicas baseadas em percentis e curva de probabilidade cumulativa (CPC).....	59
2.5	ANÁLISE DE DADOS GEOQUÍMICOS	61
2.5.1	O efeito de escala	61
2.5.2	Técnicas de substituição e imputação para dados censurados	61
2.5.3	Transformação dos dados	63
2.5.3.1	Transformações não lineares	63
2.5.3.2	Transformações por razões logarítmicas para sistemas numericamente fechados.....	64
2.5.4	Técnicas estatísticas uni e multivariadas	67
2.5.4.1	Análises de correlação, regressões e testes estatísticos	67
2.5.4.2	Análise de agrupamento	70
2.5.4.3	Análise fatorial e análise de componentes principais.....	71
2.5.5	Cartografia de dados geoquímicos	72
3	MATERIAIS E MÉTODOS	74
3.1	PESQUISA BIBLIOGRÁFICA	74
3.2	ORIGEM DOS DADOS GEOQUÍMICOS	74
3.2.1	Design dos projetos e estratégias de amostragem	76
3.2.2	Procedimentos de coleta e preparação de amostras	78
3.2.3	Análise química	78
3.3	PROCESSAMENTO DOS DADOS GEOQUÍMICOS E ANÁLISES ESTATÍSTICAS	80
3.4	DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE <i>BACKGROUND</i> GEOQUÍMICO	81
3.5	CONSTRUÇÃO DO AMBIENTE SIG E CARTOGRAFIA GEOQUÍMICA	81
4	RESULTADOS	83
4.1	ARTIGO I - GEOCHEMICAL MAPPING AND BACKGROUND CONCENTRATIONS OF IRON AND POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN ACTIVE STREAM SEDIMENTS FROM CARAJÁS, BRAZIL – IMPLICATION FOR RISK ASSESSMENT	83

4.2 ARTIGO II - GEOCHEMICAL MAPPING IN STREAM SEDIMENTS OF THE CARAJÁS MINERAL PROVINCE: BACKGROUND VALUES FOR THE ITACAIÚNAS RIVER WATERSHED, BRAZIL	99
4.3 ARTIGO III - GEOCHEMICAL MAPPING IN STREAM SEDIMENTS OF THE CARAJÁS MINERAL PROVINCE, PART 2: MULTI-ELEMENT GEOCHEMICAL SIGNATURES USING COMPOSITIONAL DATA ANALYSIS (CODA)	117
5 CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES.....	167
REFERÊNCIAS	172
APÊNDICE A – VALORES DE <i>BACKGROUND</i> GEOQUÍMICO PROPOSTOS PARA A BACIA DO RIO ITACAIÚNAS COM BASE NOS DADOS DOS PROJETOS DA CPRM.....	195
APÊNDICE B – VALORES DE <i>BACKGROUND</i> GEOQUÍMICO PROPOSTOS PARA A BACIA DO RIO ITACAIÚNAS COM BASE NOS DADOS DO PROJETO BGI-ITV	196
APÊNDICE C – COMPILAÇÃO DOS VALORES DE <i>BACKGROUND</i> GEOQUÍMICO DEFINIDOS NESTE ESTUDO PARA OS OITO ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS CONTEMPLADOS NA RESOLUÇÃO CONAMA N°454/2012	204
ANEXO A - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA CROSTA TERRESTRE E EM DIFERENTES TIPOS DE ROCHA.....	205
ANEXO B - TABELA PERIÓDICA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS	208
ANEXO C - RESUMO DOS PRINCIPAIS PROJETOS DE LEVANTAMENTO GEOQUÍMICO	209

1 INTRODUÇÃO

Levantamentos geoquímicos multielementares (LGM) vem sendo utilizados na prospecção mineral desde meados do século XX, e contribuíram para a identificação de muitos depósitos minerais (Fortescue 1992, Hawkes & Bloom 1956, Hawkes & Webb 1962, e referências citadas). Estes levantamentos fornecem informações detalhadas sobre a variabilidade espacial de elementos químicos em relação a diferentes aspectos geográficos (p. ex., domínios geológicos, geomorfologia, zonas mineralizadas, zonas de impacto ambiental), em diferentes matrizes ambientais (p. ex., solos, águas, sedimentos e rochas). Estas características proporcionaram aos LGM maiores aplicações, particularmente em estudos ambientais voltadas à gestão territorial sustentável (Caritat & Cooper 2016, Cheng *et al.* 2014, Costa *et al.* 2015, Salminen & Tarvainen 1997, Yuan *et al.* 2013).

Desde meados do século passado, houve uma tendência crescente por parte de muitos órgãos governamentais de introduzir legislações e regulamentos para impedir, reduzir ou reverter poluições químicas no meio ambiente por elementos potencialmente tóxicos (EPT; ver item 2.2.3) (Darnley *et al.* 1995, Darnley 1997, Darnley & Garrett 1990). A partir daí, muitos valores de referência (valores orientadores) ou guias de controle de qualidade vêm sendo propostos internacionalmente (Long & Morgan 1990, MacDonald *et al.* 2000, Persaud *et al.* 1993, Smith *et al.* 1996). Com base em critérios sem fundamento científico sólido, algumas agências ambientais elegem certos valores de concentração como limites de qualidade química a serem respeitados em um território nacional, de milhares de quilômetros quadrados, sem levar em consideração as heterogeneidades geográficas e geológicas deste mesmo território. LGM são fortes aliados para no estabelecimento de valores de *background* geoquímico (ver item 2.4) de elementos metálicos e componentes orgânicos nos sistemas bióticos e abióticos (Cheng *et al.* 2014, Reimann *et al.* 2014a, Salminen & Gregorauskiene 2000, Wang *et al.* 2015a).

Conhecer a geoquímica de superfície de uma região é fundamental para o estudo de processos geoquímicos (Buccianti *et al.* 2008, Cheng 2007) que influenciam direta e indiretamente a gestão territorial, particularmente em áreas com fortes influências antrópicas (Carranza 2011, Guan *et al.* 2014, Rezaei *et al.* 2015, Thornton *et al.* 2008). Desta forma, elaborar mapas geoquímicos, determinar os padrões de distribuição espacial dos elementos químicos e avaliar a mobilidade de cada um deles são estratégias importantes para identificar as potenciais fontes de contribuição/contaminação, sejam elas de origem natural, antrópica ou mista (Albanese *et al.* 2007, Darnley *et al.* 1995, Darnley & Garrett 1990, Gałuszka 2007).

Mapas geoquímicos de um determinado elemento químico são úteis para a identificação de concentrações anômalas, importantes tanto para a exploração mineral como para a proteção ambiental (Petrik *et al.* 2018). Trabalhar com um grande número de elementos químicos demanda muito tempo para construir e interpretar mapas de distribuição para cada um dos elementos analisados. Neste contexto, técnicas avançadas de processamento de dados aliadas a métodos estatísticos tradicionais, sob a perspectiva da Análise de Dados Composicionais (*Compositional Data Analysis - CoDA*), constituem importantes ferramentas para a identificação de padrões espaciais multielementares, que não podem ser visualizados facilmente quando se efetua a interpretação de mapas geoquímicos de elementos isolados. Tais abordagens ainda são subutilizadas, sendo algumas exceções relatadas na literatura (Boente *et al.* 2018, Buccianti & Grunsky 2014, Caritat *et al.* 2018, Liu *et al.* 2016, Petrik *et al.* 2018, Talebi *et al.* 2019).

Na década de 90 foi criado o projeto *International Geochemical Mapping: International Geological Correlation Programme (IGCP) Project 259* (Darnley *et al.* 1995) para estimular a realização de LGM de escala global, sob a ótica de uma metodologia padronizada. As justificativas apresentadas para a realização daquele projeto (Darnley 1997) permanecem inteiramente válidas nos dias atuais, em particular no caso da Amazônia que se apresenta defasada em relação aos avanços obtidos em outras regiões do país, tais como: nos estados do Paraná (Licht 2018, Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR 2005a, b), Ceará (Calado 2016), e do Espírito Santo (Cunha & Shintaku 2011), no nordeste do Brasil (Lins *et al.* 2005), na região do Quadrilátero Ferrífero – MG (Larizzati *et al.* 2014, Larizzati *et al.* 2018) e em diversas bacias hidrográficas situadas no território nacional (Cunha & Viglio 2015, Lopes Júnior 2007, Viglio & Cunha 2010, 2016, 2018.).

1.1 PROBLEMÁTICA E JUSTIFICATIVA

A elaboração de mapas geoquímicos e a definição de *background* geoquímico são de grande utilidade para o monitoramento dos efeitos de ações antrópicas sobre o ambiente. Nas últimas décadas, tem-se observado uma tendência crescente na proposição de normas reguladoras para o meio ambiente, que definem valores de referência para diferentes elementos, muitas vezes sem levar em conta a complexa heterogeneidade de cada região, válido em particular no caso da região amazônica, em comparação com o restante do território nacional. O fato de existirem expressivas variações na distribuição dos elementos em diferentes regiões, em grande parte reflexo direto de contraste do substrato geológico, torna de fundamental importância entender o comportamento multielementar em diferentes meios e definir valores

de referência para uma avaliação mais coerente de impactos ambientais, buscando identificar potenciais fontes de contaminação (Albanese *et al.* 2007, Darnley *et al.* 1995, Darnley 1997, Darnley & Garrett 1990, Gałuszka 2007, Reimann & Garrett 2005).

O presente estudo está associado ao projeto *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI), um grande projeto de mapeamento geoquímico de solos, águas fluviais e sedimentos de corrente executado pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV) na bacia hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI, Figura 1). Na mesma região, a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) realizou LGM (CPRM, 2012, 2013), que serviram de fonte de dados para estudos pretéritos (Salomão *et al.* 2018, 2019b) ao levantamento geoquímico conduzido pelo ITV e constituem informação de grande relevância para a presente pesquisa de doutorado.

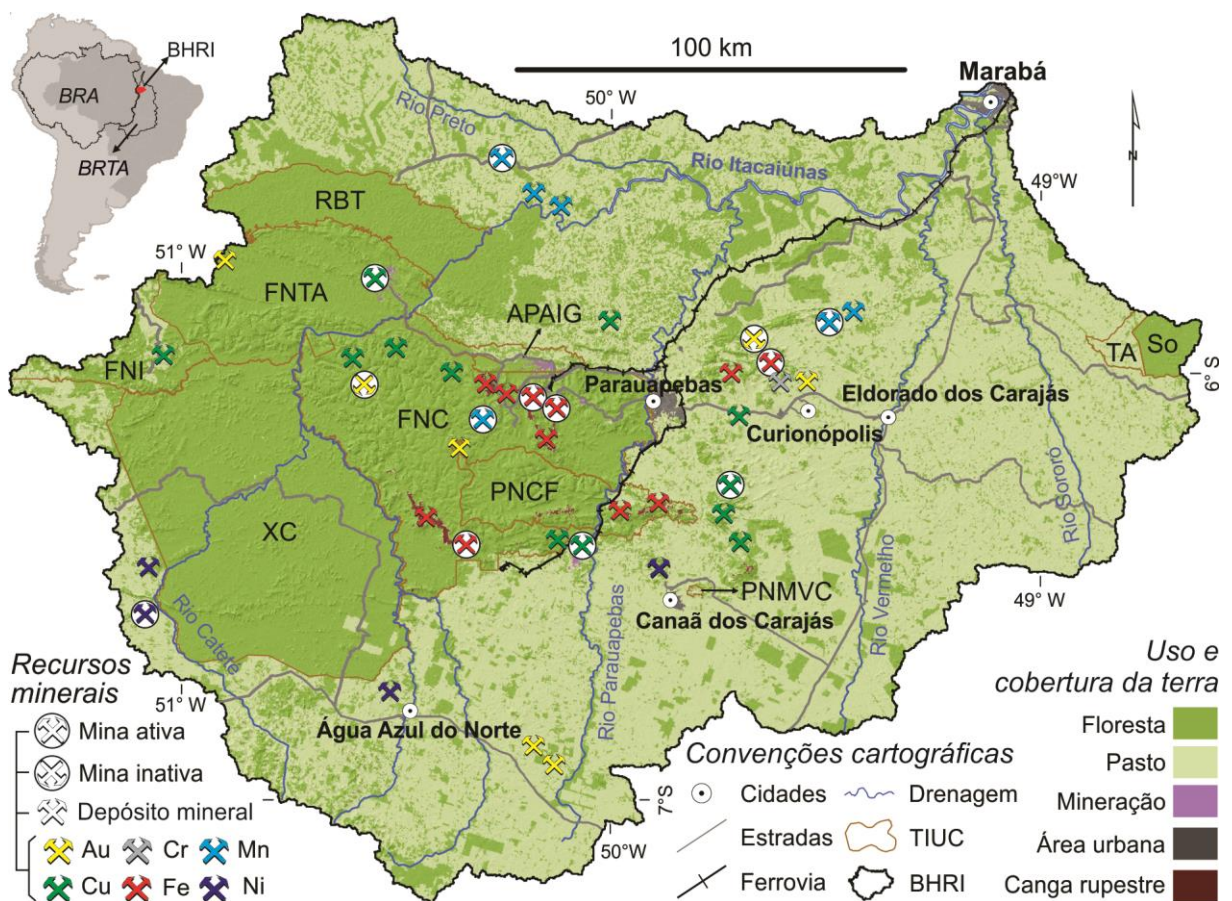


Figura 1 - Mapa de localização da Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI) situada no norte da Bacia dos Rios Tocantins-Araguaia (BRTA), vizinha à Bacia do Rio Amazonas (BRA). A BHRI está localizada no sudeste do Estado do Pará, abrangendo as sedes municipais de Marabá, Parauapebas, Curionópolis, Canaã dos Carajás e Água Azul do Norte. As siglas apresentadas no mapa representam: TIUC - Terras indígenas e Unidades de Conservação; So - Sororó; TA - Tuwa Apekuokawera; XC - Xikrin-Cateté; FNC - Floresta Nacional de Carajás; FNI - Floresta Nacional de Itacaiúnas; FNTA - Floresta Nacional Tapirapé-Aquiri; RBT - Reserva Biológica Tapirapé; APAIG - APA do Igarapé Gelado; PNCf - Parque Nacional dos Campos Ferruginosos; PNMVC - Parque Natural Municipal Vereda dos Carajás.

Fonte: modificado de Souza-Filho *et al.* (2015, 2016), Salomão *et al.* (2018, 2019b, 2019a) e Sahoo *et al.* (2019).

A BHRI (41.342 km²) está localizada no norte da bacia do rio Tocantins, Brasil. A região abrange seis grandes áreas urbanas (Parauapebas, Marabá, Canaã dos Carajás, Curionópolis, Eldorado dos Carajás e Água Azul do Norte; cf. Figura 1). A área tem um clima de monção (Alvares *et al.* 2013) e foi originalmente coberta pela floresta amazônica (Souza-Filho *et al.* 2015, 2016). A topografia da região é dividida em platôs dissecados (400 a 900 m), onde estão localizadas a maioria das terras indígenas e unidades de conservação (TIUC, cf. Figura 1), e terras adjacentes (80 a 300 m) com predomínio de pastagens. A BHRI é particularmente relevante para estudos geoquímicos, porque está inserida na maior província mineral do Brasil, a Província Mineral de Carajás. Por essa razão, avaliar a influência dos grandes domínios geológicos na distribuição espacial de diferentes elementos nesta área é de fundamental importância, com aplicações práticas tanto para exploração mineral como para o meio ambiente.

A BHRI foi escolhida para a realização desta pesquisa de doutorado por duas principais razões: i) a disponibilidade de dados geoquímicos na quase totalidade da bacia, obtidos por métodos analíticos precisos e modernos; ii) a região apresenta notável importância econômica, social e ambiental e desperta interesse internacional. É nesta bacia que se situam os principais projetos de mineração da Vale S.A. na região Norte do Brasil. A mineração e as atividades agropecuárias são os principais agentes que impulsionaram a acelerada expansão da ocupação populacional e da atividade econômica na bacia nas últimas décadas, com profundos reflexos no meio ambiente, em particular na cobertura florestal. É neste cenário de conflito de interesses que a disputa territorial tem se intensificado na região, sendo de grande interesse que se conheça com clareza a distribuição dos elementos químicos na bacia, pois com isso qualquer modificação ambiental que venha a ocorrer poderá ser avaliada com maior critério.

A elaboração de mapas geoquímicos de sedimentos de corrente, solos e águas superficiais e a estimativa de valores de *background* geoquímico é fundamental para o conhecimento da atual assinatura geoquímica da BHRI. Já foram concluídos, com a participação direta do autor desta tese e de seus orientadores, os estudos das águas fluviais (Sahoo *et al.* 2019, Salomão *et al.* 2018, Quaresma 2019, Silva 2019) e solos (Sahoo *et al.* 2020a, b, Salomão *et al.* 2019a). Enquanto que os estudos geoquímicos de sedimentos de corrente se encontram em fase final de conclusão (Salomão *et al.* 2019b, 2020a, b), estando estes integralmente associados à presente pesquisa de doutorado. A integração dessas informações é de notável importância para a compreensão dos principais processos geoquímicos de superfície da BHRI.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa de doutorado é investigar a assinatura geoquímica dos sedimentos de corrente da BHRI e definir a influência dos grandes domínios geológicos nesta assinatura.

Destacam-se, a seguir, alguns objetivos específicos:

- i. Identificar e compreender as associações e processos geoquímicos superficiais em sedimentos de corrente na BHRI.
- ii. Construir e interpretar mapas geoquímicos, priorizando elementos estratégicos para a mineração regional (Fe, Cu, Ni e Mn) e EPT.
- iii. Definir compartimentos geoquímicos para a BHRI utilizando métodos geoestatísticos modernos e compara-los com o arcabouço geológico e diferentes condicionantes ambientais (p. ex., uso e cobertura da terra, geomorfologia, entre outros).
- iv. Determinar concentrações de *background* para os 51 elementos analisados na totalidade da BHRI nos seus diferentes compartimentos geoquímicos.
- v. Comparar as concentrações de EPT contemplados na resolução ambiental brasileira vigente com os valores de *background* obtidos para a BHRI e seus domínios.

1.3 ESTRUTURA DA TESE

A presente tese está estruturada de acordo à seguinte configuração:

1 Introdução, composta pelos itens: 1.1 Problemática e justificativa, 1.2 Objetivos, 1.3 Estrutura da tese;

2 Fundamentação teórica, responsável por reunir informações importantes para a construção do arcabouço teórico deste projeto, abordando os seguintes tópicos: 2.1 Caracterização da Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas, 2.2 Conceitos fundamentais em geoquímica, 2.3 Mapeamento geoquímico, 2.4 *Background* geoquímico e 2.5 Análise de dados geoquímicos;

3 Materiais e métodos, composto por: 3.1 Pesquisa bibliográfica, 3.2 Origem dos dados geoquímicos, 3.3 Processamento dos dados geoquímicos e análises estatísticas, 3.4 Determinação dos valores de *Background* geoquímico, 3.5 Construção do ambiente SIG e cartografia geoquímica.

4 Resultados e discussões, apresentados por agregação de artigos científicos, dois publicados e um submetido, sendo o autor da tese o primeiro autor dos três trabalhos incluídos,

satisfazendo assim o regimento do Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) da Universidade Federal do Pará (UFPA). O corpo principal deste capítulo constituir-se-á dos subtópicos apresentados na Tabela 1, onde são apresentadas as abordagens conduzidas em cada um dos artigos e o *status* de acompanhamento.

Tabela 1 - Resumo dos subtópicos do item ‘4 Resultados e Discussões’ na forma de artigos científicos em revistas indexadas, destacando os tópicos discutidos em cada artigo na forma de *highlights* e o status atual.

Número do item – Título do manuscrito	Principais resultados (<i>Highlights</i>)	<i>Status</i> de acompanhamento
<p>4.1 Artigo I - <i>Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil - implication for risk assessment.</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizou-se dados geoquímicos de sedimentos de corrente de dois projetos conduzidos pela CPRM. • Avaliação da distribuição espacial do Fe e de elementos potencialmente tóxicos (EPT). • Determinação de valores de <i>background</i> para 15 elementos com base na compartimentação geológica de duas sub-regiões: Carajás oriental e Sapucaia. • Avaliação ambiental da composição química dos sedimentos de corrente. 	<p>Publicado na <i>Journal of South American Earth Sciences</i> (Salomão <i>et al.</i> 2019b).</p>
<p>4.2 Artigo II - <i>Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province: Background values for the Itacaiúnas River watershed, Brazil.</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizou-se dados geoquímicos de sedimentos de corrente do projeto BGI-ITV. • Construção e interpretação de mapas geoquímicos de EPT e elementos estratégicos. • Determinação de valores de <i>background</i> para 51 elementos químicos na BHRI. • Discussão sobre os limites legais definidos na resolução ambiental brasileira em comparação com os valores de <i>background</i> da BHRI. 	<p>Publicado na <i>Applied Geochemistry</i> (Salomão <i>et al.</i> 2020a).</p>
<p>4.3 Artigo III - <i>Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province, part 2: Multi-element geochemical signatures using Compositional Data Analysis (CoDA)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> • Utilizou-se dados geoquímicos de sedimentos de corrente do projeto BGI-ITV. • Avaliação das associações multielementares sob a perspectiva da Análise de Dados Composicionais e definição de compartimentos geoquímicos de superfície. • Determinação de valores de <i>background</i> geoquímico de 51 elementos nos diferentes compartimentos geoquímicos / geológicos da BHRI. • Comparação dos valores de <i>background</i> com os valores de referência propostos pela agência ambiental brasileira. 	<p>Submetido na <i>Applied Geochemistry</i> (Salomão <i>et al.</i> 2020b)</p>

Fonte: Elaborado pelo autor.

Por fim, o capítulo **5 Conclusões** representa a integração do conteúdo exposto nos artigos vinculados a esta tese, de modo a apresentar os principais resultados obtidos e futuras lacunas a serem preenchidas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo consiste na revisão de literatura utilizada para dar embasamento teórico no desenvolvimento deste projeto de doutorado. Os tópicos aqui abordados são direcionados para a discussão da problemática da pesquisa, histórico, metodologias e resultados que ajudaram na qualificação da pesquisa, tais como: i) Caracterização da BHRI; ii) comportamento dos elementos químicos no meio ambiente; iii) mapeamento geoquímico sob os pontos de vista histórico e técnico; iv) conceitos gerais que regem o *background* geoquímico; e, por fim, v) principais análises estatísticas de dados composicionais.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ITACAIÚNAS

Este tópico reúne as características espaciais da área de estudo, avaliando as possíveis interações entre diferentes fatores. Com estas informações é possível sugerir formas mais apropriadas de uso e ocupação da terra. Reunir informações espaciais é um instrumento básico para estudos de *background* e mapeamento geoquímico, contribuindo para fornecer uma melhor compreensão dos processos naturais atuantes na BHRI. Neste capítulo serão abordados temas referentes à evolução do uso e cobertura da terra, aspectos fisiográficos (clima, densidade demográfica, relevo, hidrografia e solos) e o contexto geológico regional.

2.1.1 Evolução do uso e cobertura da terra

Estudos sistemáticos da avaliação da mudança do uso e cobertura da terra foram conduzidos por Souza-Filho *et al.* (2015, 2016, 2018). A área expõe cinco principais tipos de cobertura terrestre e uso da terra (Souza-Filho *et al.* 2015): floresta tropical e savana dominavam inicialmente a paisagem, porém pastagens ocupam atualmente a maior parte da bacia, havendo, ainda, áreas urbanas e minas a céu aberto (Figura 1).

Souza-Filho *et al.* (2015, 2016) revelaram que o desflorestamento na BHRI alterou significativamente o uso e cobertura da terra no período de 1973 a 2013, como mostra a Figura 2. Em 1973, uma pequena área da bacia, que correspondia a um pouco menos de 1% da sua área, era utilizada para pastagens. Em contraste, até os anos de 1984, 1994, 2004 e 2013, houve um aumento expressivo da área coberta por pastagens que passou a abranger aproximadamente 10%, 28%, 46% e 50%, respectivamente, da área total da bacia. Segundo Souza-Filho *et al.* (2016), as áreas de savana foram as menos afetadas pela dinâmica do uso da terra. Em 2013, a

área de mineração cobria 11.719 ha, principalmente como resultado dos projetos de mineração de Carajás. Além disso, os mesmos autores observaram um expressivo aumento da área urbana, de 573 ha em 1973 para 13.822 ha em 2013.

Historicamente, cerca de 2 milhões de hectares de floresta foram desmatados entre 1973 e 2013, principalmente devido à acelerada expansão da ocupação populacional e da atividade econômica nas últimas décadas com profundos reflexos no meio ambiente, em particular na cobertura florestal (Souza-Filho *et al.* 2016). O processo de desmatamento que se desenvolveu na bacia também está associado à abertura de estradas na região sudeste da Amazônia, como observado por Laurance *et al.* (2009) e Barber *et al.* (2014).

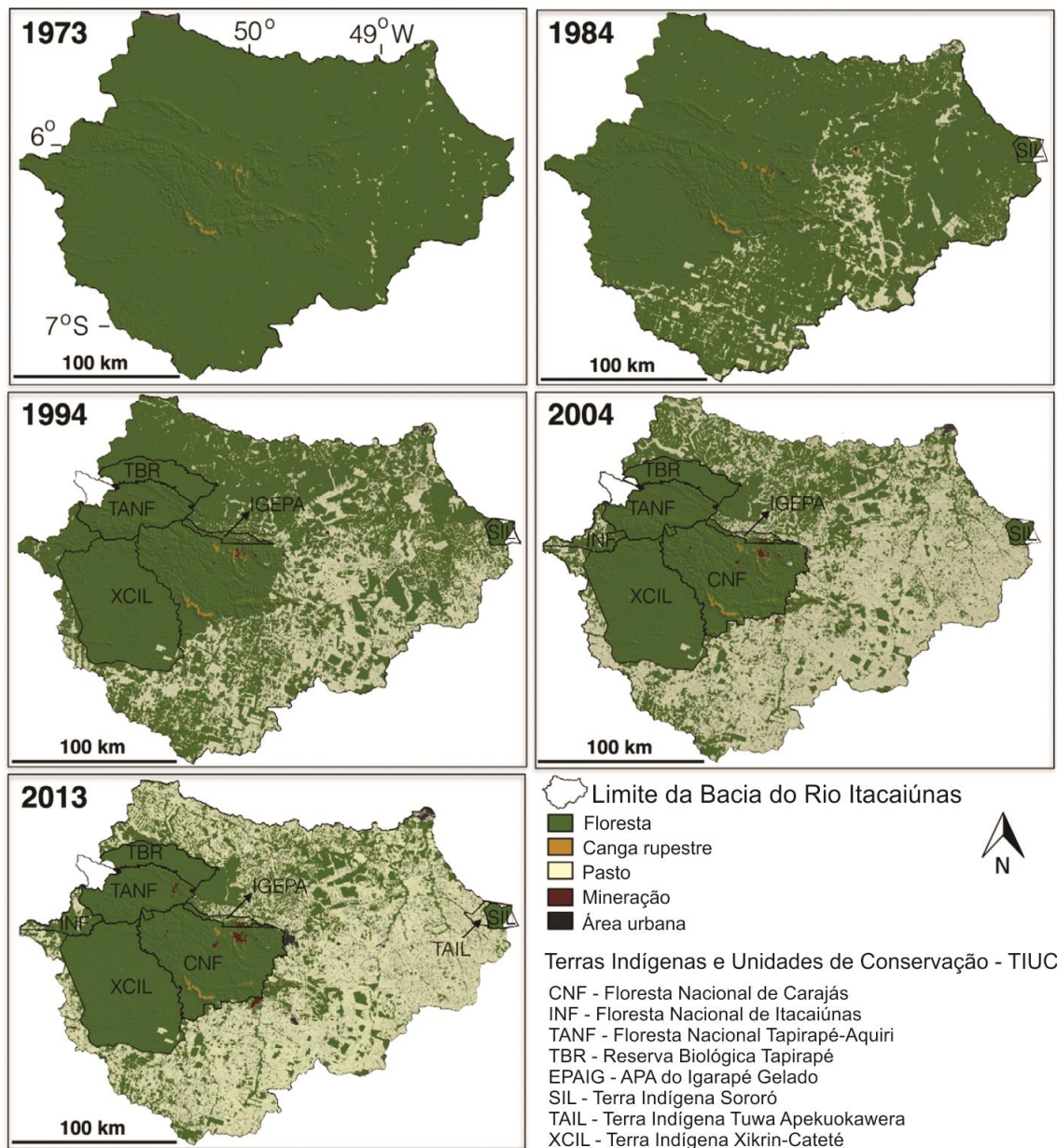


Figura 2 - Variação espaço-temporal do uso e cobertura da terra na BHRI para os anos de 1973, 1984, 1994, 2004 e 2013. Os contornos de linha preta definem as terras indígenas e unidades de conservação (TIUC).

Fonte: modificado de Souza-Filho *et al.* (2016).

Importante ressaltar que nos últimos 40 anos, a dinâmica do uso e ocupação da terra nas áreas sob influência das terras indígenas e unidades de conservação foi completamente diferente daquela registrada na maior parte da BHRI. As TIUC ocupam uma área de 11.700 km², ou aproximadamente, um quarto da área da bacia (Souza-Filho *et al.* 2016). Mais de 70% das áreas de floresta densa foi desmatada fora das TIUC, enquanto que dentro das TIUC, quase 97% das áreas de floresta permanecem conservadas (Souza-Filho *et al.* 2016). Dessa forma, fica claro que o estabelecimento e manutenção de TIUC na Amazônia brasileira estimula um paradigma de conservação (Souza-Filho *et al.* 2016), formando grandes blocos de floresta, o denominado mosaico de Carajás, que atuam como uma “barreira verde” ao desmatamento (Nepstad *et al.* 1994, Soares-Filho *et al.* 2010).

2.1.2 Aspectos fisiográficos

A BHRI está inserida em uma macrorregião de clima tropical de monção (Am) (Alvares *et al.* 2013), com duas estações bem definidas, tendo como base a média mensal de precipitação (MMP) de 148,8 mm (Figura 3a) (Silva Júnior *et al.* 2017b): i) Período chuvoso (novembro a abril) com MMP de ~300 mm e precipitação total acumulada (PTA) para o período de 1.310 a 1.568 mm; ii) Período seco (maio e outubro) com precipitação média mensal MMP de ~20 mm e PTA de 159 a 321 mm. Silva Júnior *et al.* (2017b) propõem que os meses de maio e outubro podem ser considerados de transição entre os períodos chuvoso e seco (Figura 3).

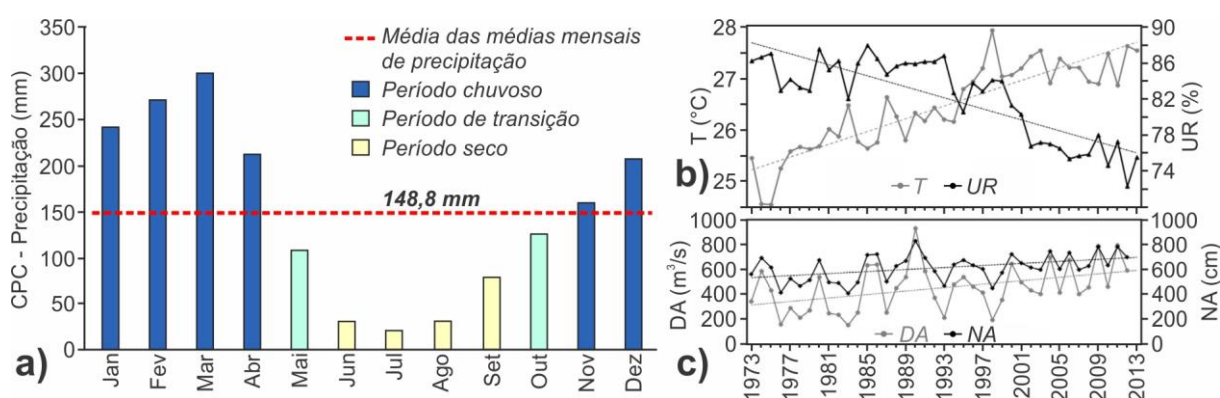


Figura 3 – Aspectos climáticos da BHRI. a) Precipitação média mensal ao longo do ano com dados interpolados do *Climate Prediction Center* (CPC) de 1986 a 2005. b) Valores médios anuais de temperatura do ar (T) e umidade relativa (UR); e, c) Valores médios anuais de descarga d’água (DA) e nível d’água (NA) de 1973 a 2013. Fonte: a) modificado de Silva Júnior *et al.* (2017b); b,c) modificado de Souza-Filho *et al.* (2016).

Análises multitemporais dos dados climáticos e hidrológicos da BHRI, conduzidas por Souza-Filho *et al.* (2016), indicaram que a conversão de florestas para áreas de pastagem extensas (Figura 2) foi acompanhada por um aumento na temperatura do ar de quase 1,7 °C e

uma diminuição na umidade relativa do ar de aproximadamente 9,5% nas últimas quatro décadas (Figura 3b). Como resultado dessas mudanças climáticas, Souza Filho *et al.* (2016) destacam o aumento no fluxo superficial, em função da intensificação do desmatamento na bacia (Figura 2), com conseqüente aumento da descarga de água dos rios (Figura 3c).

A BHRI apresenta uma área aproximada de 42 mil quilômetros quadrados, abrangendo parte ou a totalidade da área de onze municípios paraenses (Figura 4): Marabá, Eldorado dos Carajás, Curionópolis, Parauapebas, Canaã dos Carajás, Água Azul do Norte, Ourilândia do Norte, Xinguara, Sapucaia, Piçarra e São Geraldo do Araguaia. A BHRI é responsável por abastecer 10 dos 11 municípios listados, com exceção de Ourilândia do Norte. De acordo com dados de PNUD *et al.* (2013), a população desses municípios somam ~600,6 mil habitantes, sendo 75% destes ocupando as sedes municipais na BHRI (Marabá, Eldorado dos Carajás, Curionópolis, Parauapebas, Canaã dos Carajás e Água Azul do Norte; cf. Figura 4). Os demais 25% dos habitantes que ocupam áreas rurais estão situados em quatro regiões (cf. Figura 4): ao longo do território dos municípios de Água Azul do Norte, Marabá e Eldorado dos Carajás e na área de influência da área de proteção ambiental (APA) do Igarapé Gelado.

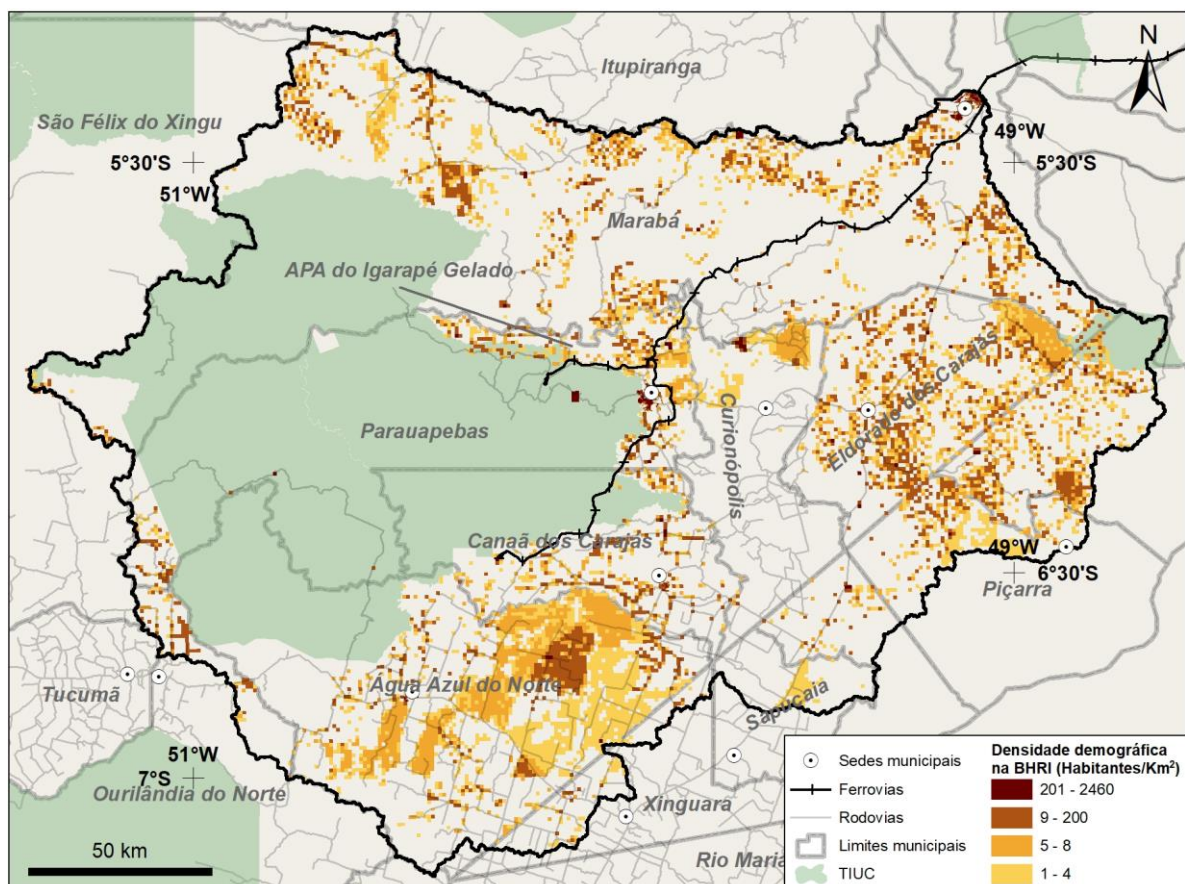


Figura 4 - Densidade demográfica na bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI) segundo o censo de 2010 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), com destaque para as terras indígenas e unidades de conservação (TIUC) e os municípios que abrangem a área de estudo.

Crédito às bases cartográficas: Censo demográfico do ano de 2010 do IBGE (2010).

A BHRI está inserida na região hidrográfica do Araguaia-Tocantins, sendo o rio Itacaiúnas afluente da margem esquerda do rio Tocantins, após a sua confluência com o rio Araguaia (Brasil 2003). Silva Júnior *et al.* (2017b, a) conduziram estudos hidroclimatológicos para a bacia, levando em consideração a sua divisão em nove sub-bacias (Figura 5): Itacaiúnas, Sororó, Vermelho, Parauapebas, Cateté, Aquiri, Tapirapé, Preto e Cinzento. Dentre estas, destaca-se a sub-bacia do rio Parauapebas, pela sua notável importância econômica, social e ambiental, em função das diversas minas e depósitos minerais de Fe e Cu, de duas importantes sedes municipais (Parauapebas e Canaã dos Carajás) e da forte influência da ferrovia Estrada de Ferro Carajás no abastecimento desses municípios e escoamento de minério e outros insumos.

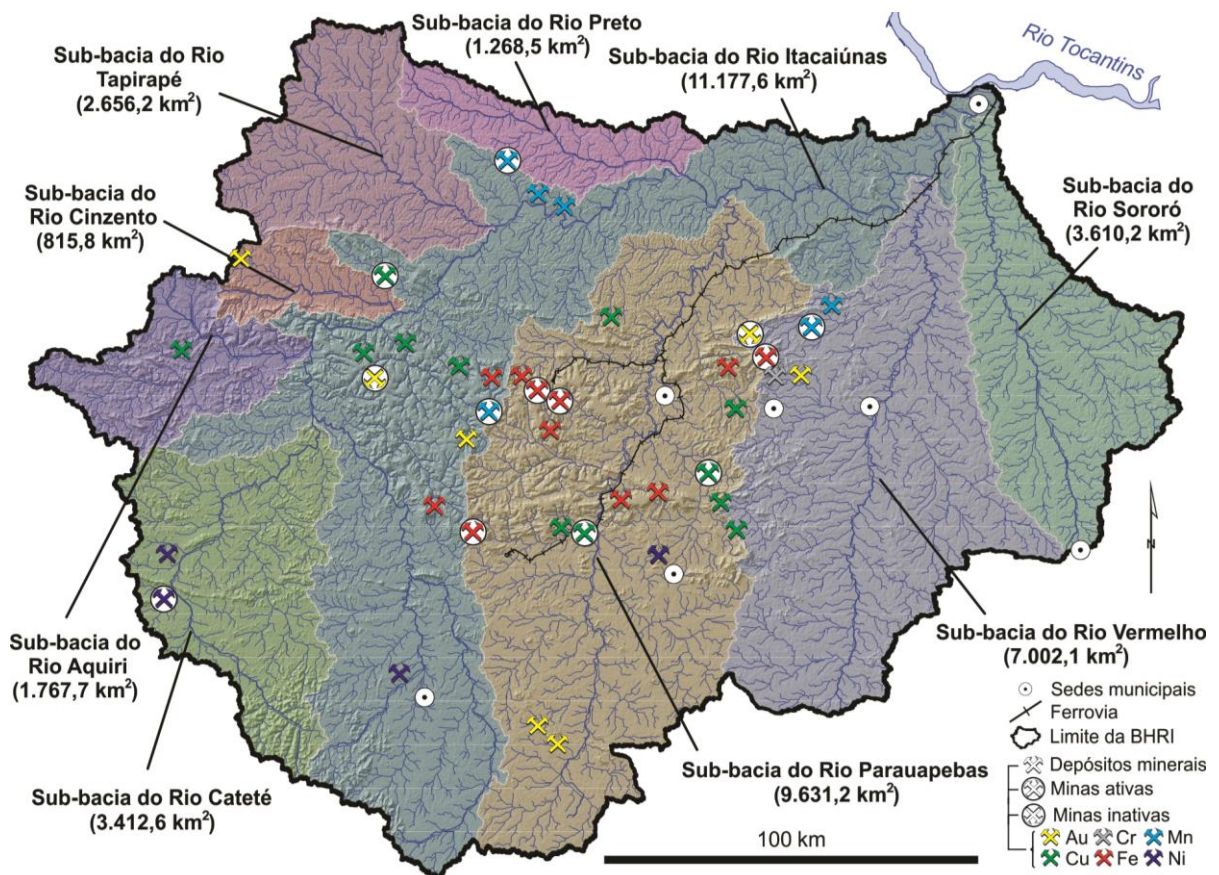


Figura 5 – Rede de drenagem da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI) e sua divisão em nove sub-bacias (Itacaiúnas, Parauapebas, Vermelho, Cateté, Sororó, Tapirapé, Aquiri, Preto e Cinzento) com indicação de suas respectivas áreas (km²), minas e depósitos minerais, sedes municipais e ferrovias em seus territórios.

Fonte: Contorno das sub-bacias baseado em Silva Júnior *et al.* (2017a, b)

A paisagem da BHRI é caracterizada por dominância de duas formas de relevo, sendo a mais marcante um platô dissecado esculpido em rochas metavulcano-sedimentares mesoarqueanas e granitóides (cf. ‘2.1.3 Contexto geológico regional’ para mais detalhes), com altitudes variando entre 340 e 900 m (Figura 6a), em uma região fortemente ondulada a aplainada (Figura 6b), denominada Serra dos Carajás. Em contraste, as terras adjacentes

correspondem a uma depressão periférica com elevações que variam de 80 a 340 m, onde pequenas colinas alongadas com cristas convexas são desenvolvidas em um terreno granítico ao sul e rochas metassedimentares ao norte e leste da bacia (cf. 2.1.3 Contexto geológico regional) (Piló *et al.* 2015). As unidades geomorfológicas da BHRI (Souza-Filho *et al.* 2020) variam substancialmente (Figura 6c). Na parte central, existem planaltos dissecados com cobertura laterítica e declives acentuados. Os setores norte e leste da bacia são marcados por colinas e vales abertos com planícies aluviais. No setor sudoeste, o relevo é ondulado e se apresenta na forma de colinas, por vezes, com cristas alongadas e encostas íngremes.

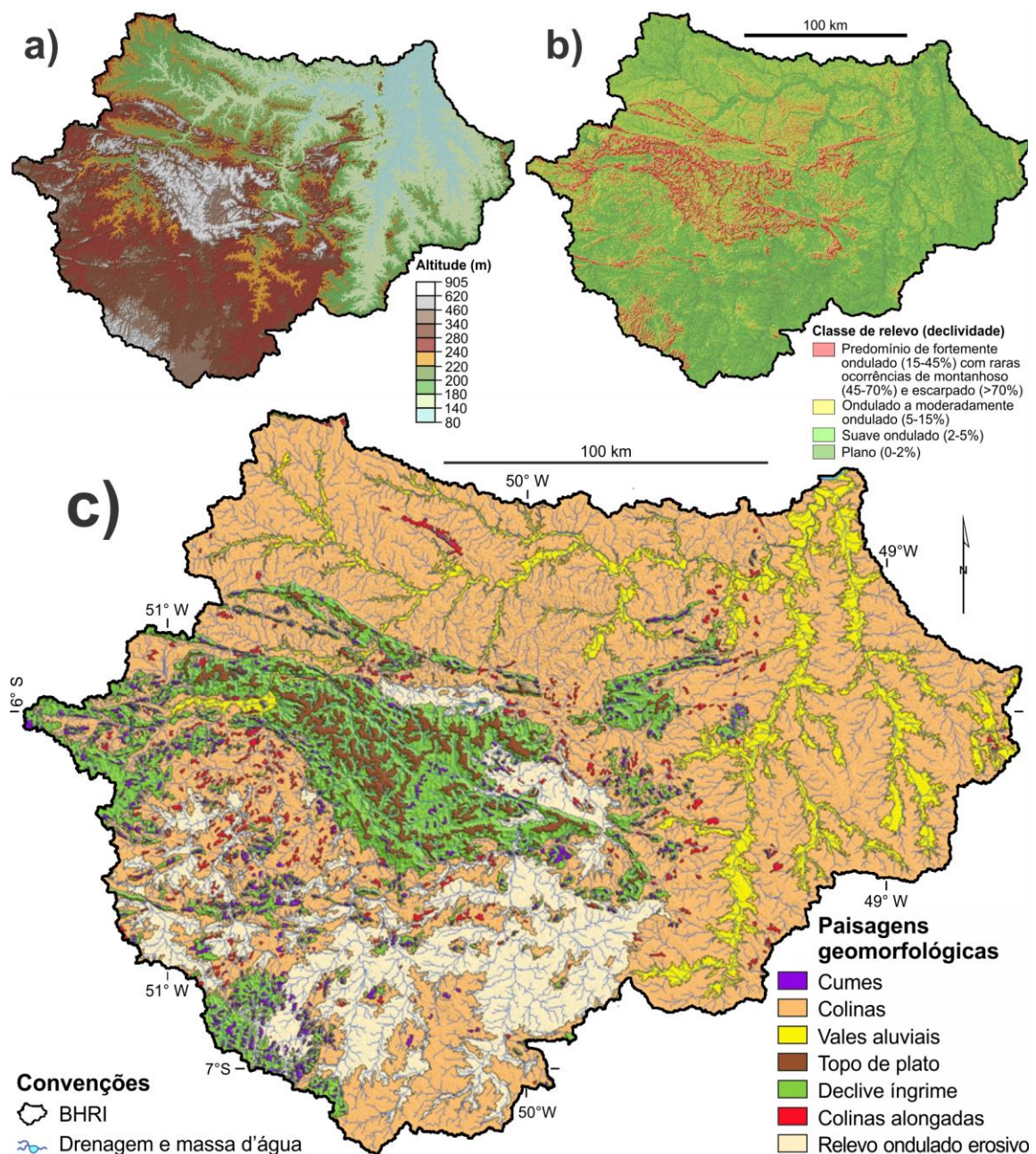


Figura 6 – Aspectos de relevo da bacia hidrográfica do rio Itacaíunas (BHRI). Mapa hipsométrico (a) e de declividade (b) derivados de modelos digitais de terreno. c) Unidades geomorfológicas da BHRI.

Fonte: a; b) Crédito às bases cartográficas da USGS (2000); c) modificado de Souza-Filho *et al.* (2020).

De acordo com o mapeamento de solos da Embrapa Amazônia Oriental e Embrapa Solos (2016), a BHRI apresenta predomínio de solos do tipo argissolos (77,9%, Figura 7), caracterizados por apresentar horizonte diagnóstico B textural com acúmulo de argila em profundidade devido à mobilização e perda de argila da parte mais superficial do solo (Santos *et al.* 2018). Em segundo plano ocorrem neossolos litólicos (13,5%, Figura 7), caracterizados por serem solos rasos, não ultrapassando 50 cm de espessura, estando geralmente associados a relevos íngremes (Santos *et al.* 2018). Em menor proporção ocorrem: gleissolos háplicos (3,4%, Figura 7d), encontrados geralmente nas partes relativamente mais baixas da planície aluvial; latossolos (3,4%, Figura 7), distinguidos pela presença de argilas com predominância de óxidos de Fe, Al, Si e Ti, argilas de baixa atividade, e por serem fortemente ácidos e por apresentarem baixa saturação de bases; e nitossolos vermelhos (1,8%, Figura 7), caracterizados por apresentarem cores vermelhas e vermelho-escuras, serem argilosos a muito argilosos, exibirem estrutura em blocos fortemente desenvolvida, sendo derivados de rochas básicas e ultrabásicas, com diferenciação de horizontes pouco notável (Santos *et al.* 2018). Importante destacar que a distribuição destes solos se refere unicamente às áreas alteradas da BHRI, não compreendendo, portanto, as TIUC e áreas com floresta densa (Figura 7).

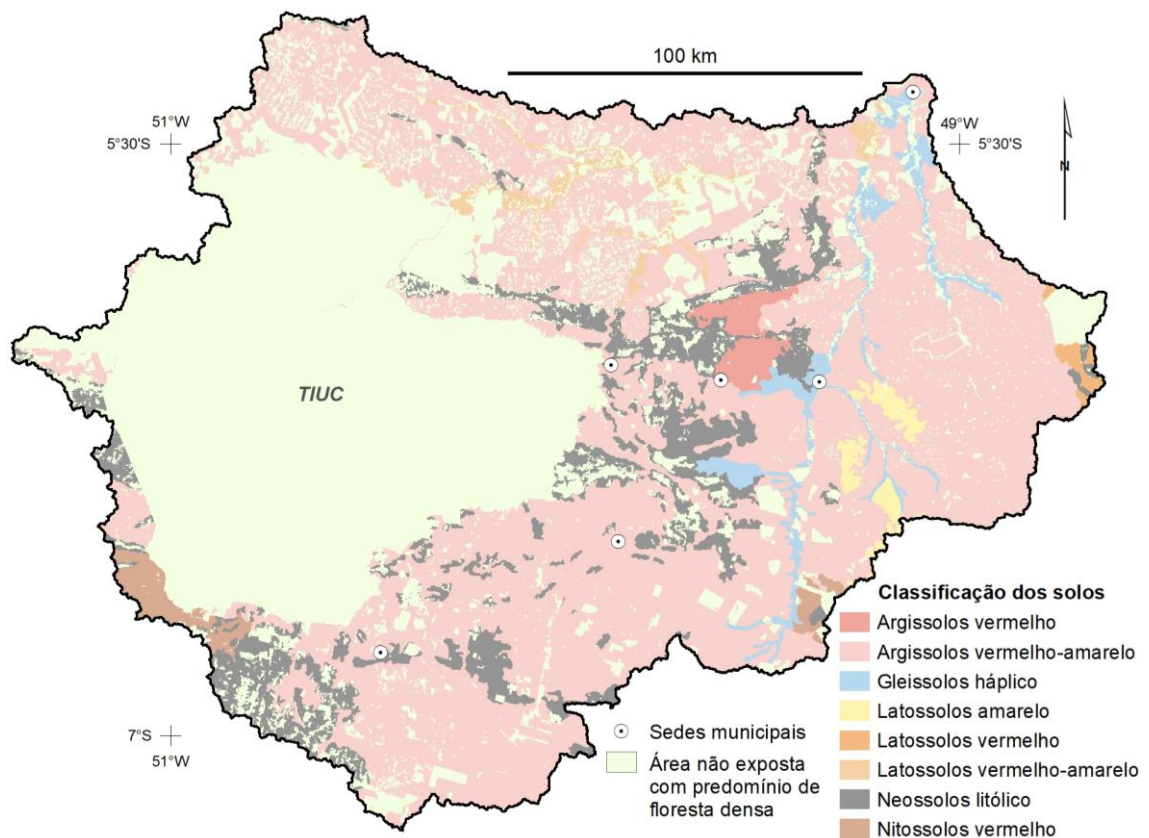


Figura 7 - Mapa de solos das áreas alteradas (solos expostos) na bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI). As áreas representadas em verde claro, com destaque para as terras indígenas e unidades de conservação (TIUC), não foram consideradas.

Crédito às bases cartográficas: Embrapa Amazônia Oriental e Embrapa Solos (2016).

2.1.3 Contexto geológico regional

A área de estudo está situada na Plataforma Sul-Americana (Alkmim 2015), no sudeste do Cráton Amazônico (Figura 8a). Este cráton se originou de sucessivos episódios de acreção crustal durante o Paleoproterozoico e Mesoproterozoico ao redor de um núcleo antigo estabilizado no final do Arqueano (Brito Neves & Cordani 1991, Cordani & Teixeira 2007, Santos *et al.* 2000, Tassinari & Macambira 1999, Teixeira *et al.* 1989). Santos *et al.* (2000) propuseram a subdivisão do Cráton Amazônico em sete províncias geocronológicas, sendo as províncias Carajás e Transamazônica as de maior relevância para o presente estudo (Figura 8a).

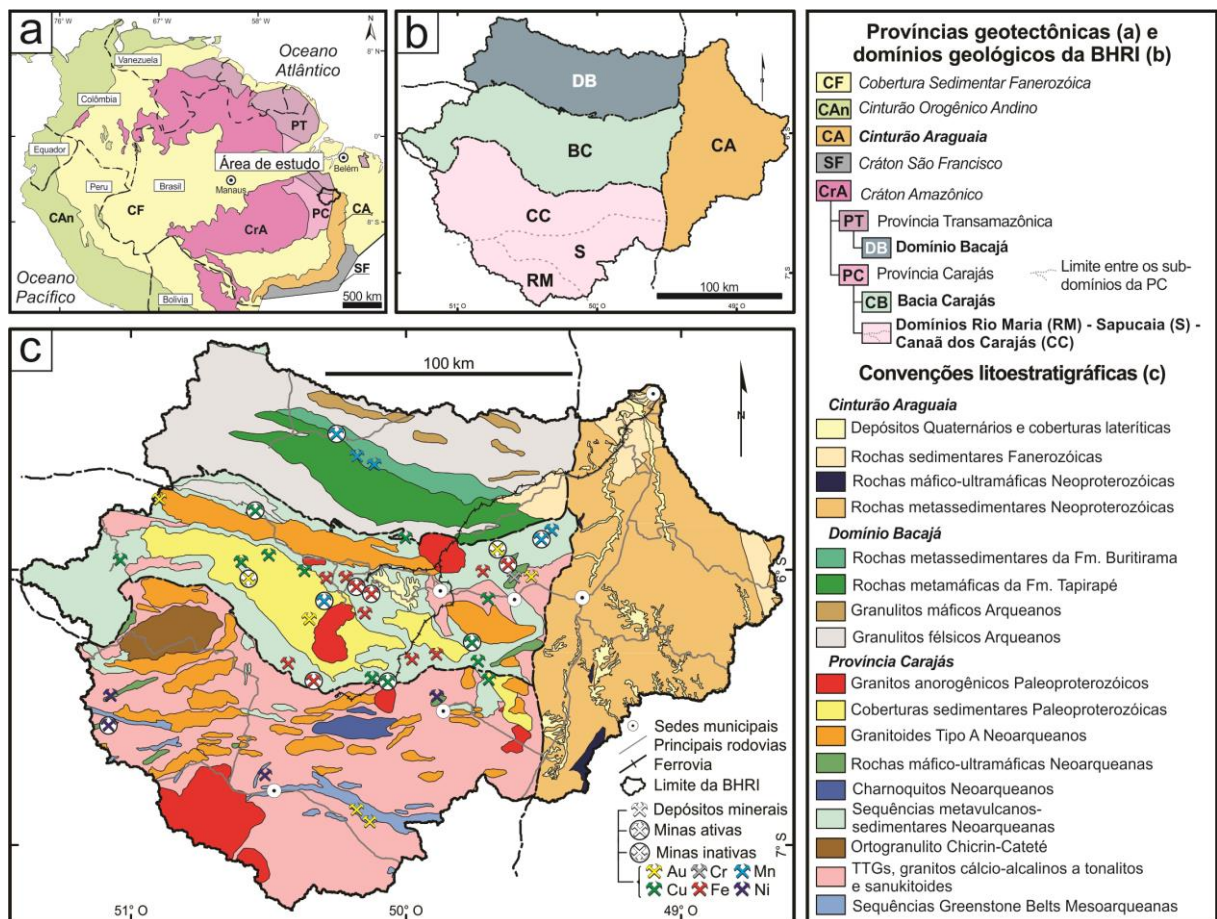


Figura 8 - Contexto geológico regional da BHRI. a) Cráton Amazônico com destaque para as províncias geocronológicas Transamazônica e Carajás e localização da área de estudo. b) Domínios geotectônicos da BHRI simplificados: Domínios mesoarqueanos de Rio Maria-Sapucaia e Canaã dos Carajás (RM-S-CC) e Bacia Carajás (BC) da Província Carajás; Domínio Bacajá (DB) da Província Transamazônica e Cinturão Araguaia (CA). c) Mapa geológico simplificado da bacia na escala 1:1.000.000.

Fonte: Modificado de Sahoo *et al.* (2019); Fonte dos dados: a) simplificado de Santos *et al.* (2000); b e c) modificado de Vasquez *et al.* (2008), Teixeira *et al.* (2017).

A Província Carajás é dividida em quatro domínios geotectônicos (Dall'Agnol *et al.* 2013, 2017), sendo eles: Rio Maria (RM), Sapucaia (S) e Canaã dos Carajás (CC) e Bacia

Carajás (BC). Geologicamente, o Domínio S (Figura 8b) apresenta fortes semelhanças com o Domínio RM em termos litológicos, porém as rochas que o constituem foram intensamente deformadas durante o Neoarqueano e seccionadas por granitóides subalcalinos neoarqueanos. Enquanto que o Domínio CC (Figura 8b) se distingue dos domínios RM e S em termos de associações litológicas e também em assinaturas isotópicas de Nd em relação ao Domínio RM (Dall’Agnol *et al.* 2013, Feio *et al.* 2013, Feio & Dall’Agnol 2012). Em termos geoquímicos estes domínios apresentam alta similaridade, podendo, portanto, serem discutidos de forma integrada, como RM-S-CC. O Domínio Bacajá (DB) é a única unidade geotectônica pertencente a Província Transamazônica contida na BHRI. E, por fim, tem-se o Cinturão Araguaia (CA) que corresponde a um domínio tectônico de idade Neoproterozóica, apresentando dobras e falhas de empurrão geradas durante o Ciclo Brasileiro (Alkmim 2015, Moura & Gaudette 1993). Para o presente estudo, a geologia da BHRI (Figura 8c) será descrita com base nestes quatro domínios geotectônicos simplificados (Figura 8b): RM-S-CC, BC, DB e CA.

O domínio RM-S-CC abrange uma área de 13.600 km² (32,9 %) na porção sul da BHRI (Figura 8b). Este domínio representa a porção mais antiga da BHRI, com idades variando entre 3,00 Ga e 2,86 Ga, composto predominantemente por granitóides mesoarqueanos da série tonalito-trondhjemitó-granodiorito (TTG) associados a granitóides ricos em Mg (sanukitoides), leucogranodioritos e leucogranitos (Almeida *et al.* 2017, Feio *et al.* 2013, Gabriel & Oliveira 2014, Moreto *et al.* 2015). Em segundo plano ocorrem granitos subalcalinos neoarqueanos tipo A, agrupados nas suítes Planalto (Feio *et al.* 2012), Vila Jussara (Dall’Agnol *et al.* 2017) e nos granitóides de Vila União (Marangoanha *et al.* 2019). Em menor expressão ocorrem sequências de *greenstone belts* do Grupo Sapucaia, que consiste de rochas meta-ultramáficas (komatiitos), metabásicas (basaltos e gabros), e, subordinadamente, metassedimentares químicas e clásticas, com metamorfismo de fácies xisto verde a anfíbolito (Sousa *et al.*, 2015, Vasquez *et al.*, 2008). Ocorrem também corpos predominantemente máficos neoarqueanos da unidade Diopsídio Norito Pium (Dall’Agnol *et al.*, 2017, Vasquez *et al.*, 2008) e complexos máfico-ultramáficos da Suíte Intrusiva Cateté, como, por exemplo, aqueles de Onça, Puma e Vermelho, que incluem depósitos de Ni-Cr (Vermelho; Siepierski & Ferreira Filho 2020) e Ni (Onça-Puma; Rosa 2014).

O domínio BC abrange uma área de 10.670 km² (25,8 %) na porção central da BHRI (Figura 8b). Este domínio é predominantemente composto por sequências de rochas metavulcânicas supracrustais máficas a intermediárias e formações ferríferas bandadas (FFB) metamorfisadas durante o Neoarqueano pertencentes ao Supergrupo Itacaiúnas (Docegeo 1988, Gibbs *et al.* 1986, Machado *et al.* 1991, Vasquez *et al.* 2008). Este supergrupo é subdividido estratigraficamente em oito grupos aflorantes na BHRI: Aquiri, São Félix, São Sebastião,

Igarapé Salobo, Grão-Pará, Igarapé Bahia, Igarapé Pojuca e Rio Novo (Machado *et al.* 1991, Vasquez *et al.* 2008, Zucchetti 2007). Em particular o Grupo Grão Pará, de idade nearqueana (Martins *et al.* 2017), é composto por sequências vulcânicas máficas a félsicas, metamorfisadas na fácies xisto-verde, consistindo essencialmente de metabasaltos e metadacitos da Formação Parauapebas (Zucchetti & Lobato 2004) e corpos lenticulares de FFB da Formação Carajás (Vasquez *et al.*, 2008). Os vastos depósitos de minério de ferro da província estão associados com esta última unidade. Essas sequências metavulcanossedimentares são cortadas por: a) granitos subalcalinos tipo A nearqueanos representados pelo Complexo Granítico Estrela, granitos Serra do Rabo, Igarapé Gelado e Velho Salobo (Barros *et al.* 1997, 2009, Sardinha *et al.* 2006), sendo estes formados predominantemente por monzogranitos a álcalifeldspato granitos fortemente deformados, tendo sido admitida uma colocação sintectônica para o Complexo Granítico Estrela (Barros *et al.* 2009), b) corpos estratificados máfico-ultramáficos acamadados do Complexo Luanga (Machado *et al.*, 1991), localizado nas proximidades de Serra Pelada, e metagabros, por vezes porfiríticos, metanoritos, metanortositos e hornblenditos/actinolitos da unidade Gabro Santa Inês (Vasquez *et al.*, 2008).

Durante o Paleoproterozóico, as unidades arqueanas da Província Carajás foram parcialmente cobertas pelos depósitos sedimentares costeiros da Formação Águas Claras (Araújo & Nogueira 2019, Nogueira *et al.* 1995) e outras sequências ainda mais jovens (Gorotire, Paredão e unidades semelhantes; Vasquez *et al.*, 2008). Durante o Orosiriano, toda a província foi dominada por eventos extensionais com formação de batólitos e *stocks* de um notável magmatismo granítico anorogênico (Dall’Agnol *et al.* 2005, Teixeira *et al.* 2018). Na BC tem-se a presença dos granitos da Suíte Intrusiva Serra dos Carajás, que inclui o granito homônimo e os granitos Pojuca e Cigano, enquanto que nos domínios RM-S-CC ocorrem os granitos Gogó da Onça, Rio Branco, São João e Seringa.

A maioria das minas ativas de Fe e Cu da Província Carajás está localizada no domínio BC. Isto demonstra a relevância metalogenética e a influência exercida pela bacia na formação dos principais depósitos da província. Revisões abordando os aspectos gerais (Grainger *et al.*, 2008, Xavier *et al.*, 2012) e compilações de dados geocronológicos e metalogenéticos (Melo *et al.*, 2016, Moreto *et al.*, 2014, 2015) dos depósitos de Cu em Carajás fornecem uma visão geral sobre a origem das mineralizações de Cu e Au na Província Carajás. Os depósitos do tipo *Iron Oxide-Copper-Gold* (IOCG) estão dispostos principalmente em duas zonas principais denominadas Cinturão Norte de Cobre (Falha Cinzento, 2,57 Ga; com os depósitos de Salobo, Paulo Afonso, GT46/Igarapé Cinzento, Grota Funda, Serra Verde, e Furnas; Vasquez *et al.* 2008) e Cinturão Sul de Cobre (Falha Canaã, 2,72-2,68 Ga; com os depósitos de Sossego,

Cristalino, Bacaba, 118, Castanha e Estrela; Monteiro *et al.*, 2008, Moreto *et al.*, 2015, 2014). Os depósitos de ferro de classe mundial de Carajás (por exemplo, N4, N5, S11D) estão relacionados às FFB da Formação Carajás e associadas às crostas ferruginosas da BC.

O domínio DB abrange uma área de 8.170 km² (19,8 %) na porção norte da BHRI (Figura 8b). A geologia desta unidade é predominantemente composta por associações granulíticas arqueanas a paleoproterozóicas (Macambira *et al.* 2009, Vasquez *et al.* 2008). Na BHRI ocorrem predominantemente ortognaisses enderbíticos a charnockíticos retrometamorfisados e subordinados granulitos cálcio-alcalinos do Complexo Cajazeiras (Figura 8c; Faraco *et al.* 2004, 2005, Macambira *et al.* 2009, Vasquez *et al.* 2008). O Ortogranulito Máfico Rio Preto ocorre associados a ele e forma corpos alongados no extremo norte da bacia, sendo representado por granulitos máficos de composição toleítica a cálcio-alcalina formados a alta temperatura e pressão, localmente migmatizados e com faixas enderbíticas (Macambira *et al.* 2009, Vasquez *et al.* 2008). Ocorrem também rochas paraderivadas representadas por metavulcânicas máficas granulitizadas, paragnaisses arcoseanos, sillimanita quartzitos e FFB com ortopiroxênio e grana do Granulito Novolândia, situado próximo ao limite entre o Domínio Bacajá e a Província Carajás (Macambira *et al.* 2009, Vasquez *et al.* 2008). Tem-se, ainda, neste domínio uma associação de rochas metamáficas, de fácies xisto verde a anfibolito inferior, do Grupo Vila União, composto pelas formações Tapirapé (ortoanfibolitos, xistos máficos e ultramáficos) e Buritirama (quartzitos micáceos e ferruginosos, mica xistos, quartzo xistos, rochas calcissilicáticas e mármore) (Faraco *et al.* 2004, 2005, Macambira *et al.* 2009, Salgado *et al.* 2019 Vasquez *et al.* 2008). A Formação Buritirama ocorre ao longo da serra homônima com 40 km de comprimento e 3 km de largura, alongada na direção NW-SE (Salgado *et al.* 2019). Ela é notável por abrigar depósitos supergênicos de Mn com recursos estimados em 18,6 Mt (Andrade *et al.* 1986), explorados pela Mineração Buritirama S/A desde 2000 (Salgado *et al.* 2019).

O domínio CA abrange uma área de 8.900 km² (21,5 %) na porção leste da BHRI (Figura 8b). O CA é formado por sucessões psamo-pelíticas, com rochas carbonáticas subordinadas, metamorfisadas, rochas máfico-ultramáficas e intrusões graníticas, estruturadas segundo o trend regional N-S e NNW-SSE (Abreu *et al.* 1994, Alvarenga *et al.* 2000). As sucessões de rochas metassedimentares compõem o Supergrupo Baixo Araguaia, subdividido nos grupos Estrondo e Tocantins (Abreu 1978). O Grupo Estrondo ocorre na porção oriental do Cinturão Araguaia (Paixão & Gorayeb 2014), fora do limite da área de estudo, enquanto que o Grupo Tocantins ocorre na porção ocidental do Cinturão Araguaia (Paixão & Gorayeb 2014), e se

encontra exposto na região leste da BHRI. Este grupo se formou em condições de anquimeta-morfismo até fácies xisto verde (Abreu *et al.* 1994, Gorayeb & Pamplona 2010, Pamplona & Gorayeb 2010). Abreu (1978) e Gorayeb (1981) propuseram a subdivisão do Grupo Tocantins nas formações Pequizeiro (muscovita-clorita-quartzo xistos, filitos e quartzitos) e Couto Magalhães (filitos e ardósias, quartzitos, metarenitos, metarcosios e metacalcários). As rochas dessas formações contêm intercalações de vários corpos máfico-ultramáficos de dimensões variadas, tais como os corpos ofiolíticos de Quatipuru e Serra do Tapa (Paixão & Gorayeb 2014), que são os mais expressivos na região. Rochas sedimentares paleozoico-mesozóicas relacionadas à Bacia do Parnaíba ocorrem no extremo leste da BHRI, ainda no domínio CA. Estas rochas foram descritas como pertencentes ao Grupo Serra Grande, formações Pimenteiras e Pedra de Fogo, além do Grupo Itapecuru (Vasquez *et al.* 2008). Em função de sua baixa distribuição areal, estas unidades geológicas não serão discutidas em detalhe.

2.2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS EM GEOQUÍMICA

Interpretar mapas geoquímicos e compreender o comportamento dos diferentes elementos, com base nos processos exógenos atuantes no meio ambiente, são tarefas complexas. Para atingir tal objetivo, é indispensável conduzir uma correta análise desses processos a partir dos conceitos fundamentais que permeiam a geoquímica, tais como: abundância e classificação dos elementos químicos, os agentes controladores da mobilidade dos elementos no meio ambiente e as principais fontes de contaminação.

2.2.1 Abundância dos elementos químicos

A abundância dos elementos químicos é um tema bastante recorrente na geoquímica. Esta discussão tem origem na astrofísica, em estudos relacionados a nucleossíntese e supernovas (Arnett 1996). No planeta Terra, a abundância dos elementos químicos varia drasticamente, em particular na crosta continental superior (Figura 9) em função dos inúmeros processos endógenos e exógenos. Desta forma, criou-se a unidade Clarke¹ a partir da necessidade em estabelecer valores de referência para avaliar a abundância relativa dos elementos em materiais situados na crosta terrestre (Licht *et al.* 2006). Inúmeras concentrações de Clarke foram propostas para a crosta continental (Lide 1996, Taylor & McLennan 1995,

¹ Proposta pelo geoquímico e mineralogista russo Alexander Evgen'evich Fersman (1883-1945) em homenagem ao geoquímico americano Frank Wigglesworth Clarke (1847-1934).

Wedepohl 1995) e algumas para a crosta continental superior (Koljonen 1992). O Anexo A mostra os diferentes valores de Clarke, além das concentrações dos elementos em diferentes tipos de rochas que compõem a crosta terrestre. Fica bastante evidente, a grande variação composicional entre os litotipos apresentados, sendo a composição mineralógica o principal fator de controle na abundância dos elementos químicos.

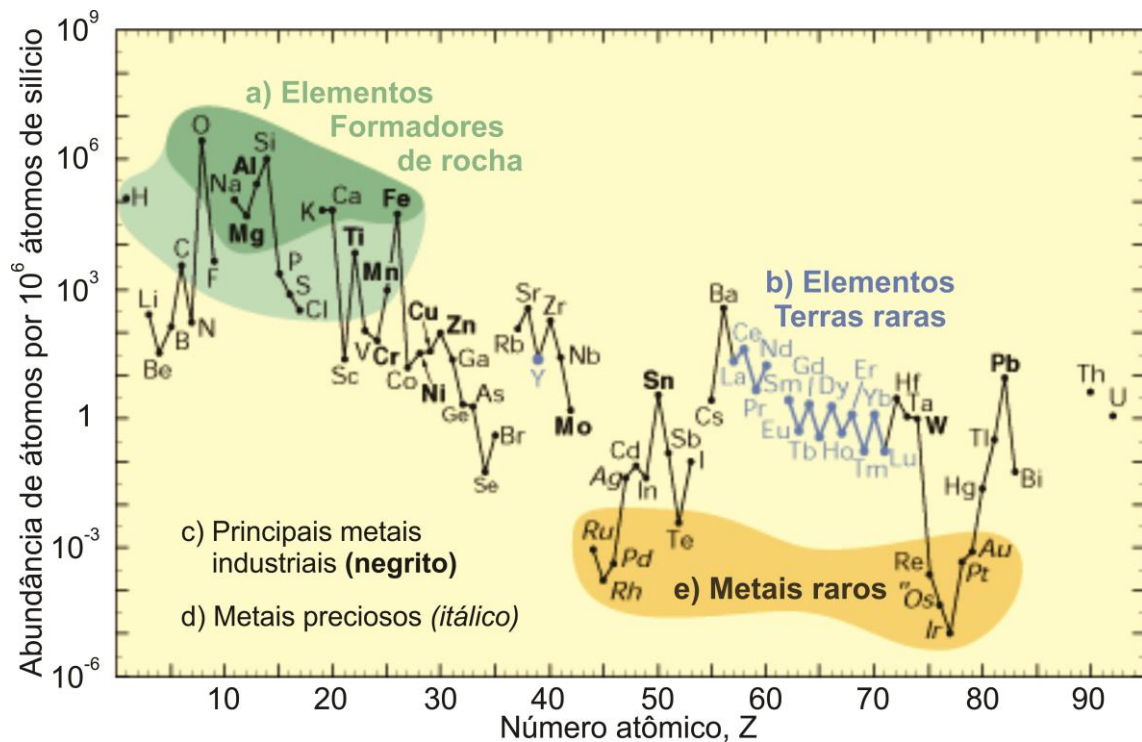


Figura 9 - Abundância relativa dos elementos químicos na crosta continental superior da Terra em função do número atômico. a) elementos formadores das rochas (elementos maiores no campo verde escuro e elementos menores no campo verde claro); b) elementos terras raras (lantânídeos, La-Lu e Y; em azul); c) principais metais industriais (em negrito); d) metais preciosos (itálico); e) nove metais raros, incluindo os seis elementos do grupo da platina, mais Au, Re e Te (um metaloide).

Fonte: Modificado de *United States Geological Survey* (USGS, 2005).

2.2.2 A tabela periódica e a classificação dos elementos químicos

De acordo com normas estabelecidas pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), a estrutura da tabela periódica é determinada pelas leis fundamentais da mecânica quântica. Primeiramente, deve-se ressaltar três importantes aspectos sobre a estrutura dos elementos químicos: i) Todo elemento é definido por um número atômico (z), um número inteiro de 1 a 118 (até o presente momento), equivalente ao número de prótons (p^+) encontrados no núcleo do elemento em questão; ii) A quantidade de prótons determina a quantidade de elétrons (e^-) em orbita na eletrosfera desse átomo; iii) Os elétrons localizados na camada de valência (mais distante do núcleo) determinam as propriedades químicas dos elementos.

A tabela periódica (Anexo B) lista os elementos por ordem crescente de seu número atômico, da esquerda para a direita, preenchendo de cima para baixo sete níveis horizontais diferentes, chamados de períodos. Em seguida, os elementos que apresentam o mesmo número de elétrons na camada de valência são então agrupados em 18 colunas, também chamadas de grupos (notação IUPAC) ou famílias (notação do *Chemical Abstracts Service* – CAS). É evidente que esta estruturação deixa lacunas na tabela, no entanto, ela permite agrupar elementos químicos com propriedades químicas semelhantes.

Existem inúmeras propostas e formas de classificar os elementos químicos. Neste tópico serão apresentadas as principais classificações dos elementos químicos, quanto ao teor, propriedades físico-químicas e afinidades geoquímicas.

Os elementos químicos são usualmente apresentados nas formas atômica (p. ex., Fe) ou na forma de compostos (p. ex., Fe₂O₃), sendo as suas concentrações expressas em porcentagem peso (% em peso), mg.kg⁻¹ (usualmente conhecido como parte por milhão - ppm; onde, 1% = 1.10⁴ mg.kg⁻¹ ou 10.000 ppm), µg.kg⁻¹ (partes por bilhão - ppb; onde, 1% = 1.10⁷ µg.kg⁻¹ ou 10.000.000 ppb) e, em casos excepcionais de baixas concentrações, (partes por trilhão - ppt; onde, 1% = 1.10¹⁰ ng.kg⁻¹ ou 10.000.000.000 ppt). Geólogos e geoquímicos geralmente classificam os elementos químicos em maiores (>1%), menores (0,1 - 1%) ou traço (<0,1%; expressos em mg.kg⁻¹ ou µg.kg⁻¹).

É evidente que a classificação de um determinado elemento em uma dessas três classes supracitadas dependerá diretamente do material em análise. Por exemplo, aplicando esta classificação para os elementos que compõem a crosta continental superior da terra (Figura 9), teríamos SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O e K₂O como elementos maiores, TiO₂, MnO, P₂O₅ e SO₃ como elementos menores, sendo as suas concentrações expressas em % em peso do óxido correspondente, e Ag, As, Co, Cr, Cu, além de outros, como elementos traço. Em rochas ultramáficas, as concentrações de K₂O podem alcançar valores inferiores a 1%, o que mudaria a sua classe se for aplicado o sentido estrito da classificação.

De qualquer forma, mesmo com substanciais variações nas concentrações, K₂O é ainda considerado um elemento maior, assim como TiO₂ um elemento menor, o que ressalta uma característica subjetiva adotada pelos geoquímicos nesta classificação. Além disso, Wernick (2004) ressalta que a forma de apresentação de uma análise química também influencia na classificação dos elementos quanto à concentração. Por exemplo, ao considerar uma análise química expressa na forma de % em peso de óxido contendo 0,11% de MnO, e a mesma análise expressa na forma de % em peso atômico, teríamos 0,085% ou 850 mg.kg⁻¹ de Mn, o que modificaria a classificação do analito de menor para traço. Em função dessas problemáticas, a

utilização do termo elementos menores caiu em desuso e por reconhecimento tácito da maioria dos autores, passou-se a adotar somente os termos maiores e traço.

A classificação geoquímica, também conhecida como classificação de Goldschmidt, foi desenvolvida por Victor Goldschmidt (1888–1947) ao constatar que determinados elementos químicos, apresentam, de um modo geral, comportamento geoquímico semelhante. A partir de experimentos laboratoriais de fundição de amostras naturais de meteoritos, rochas silicatadas, minerais sulfetados e escórias metalúrgicas, Goldschmidt (1923, *apud* Sarah-Jane 2016) observou a coexistência de três fases líquidas imiscíveis (metálica, sulfetada e silicatada). Verificou, ainda, que os elementos químicos ocorriam particionados entre as fases supracitadas e agrupados segundo a sua afinidade geoquímica (Figura 10). Distinguiu, com base nisso, três grandes grupos de elementos químicos: siderófilos (afinidade com o ferro), calcófilos (afinidade com o enxofre) e litófilos (afinidade com a sílica). Posteriormente, Goldschmidt (1923, *apud* Sarah-Jane 2016) adaptou sua classificação, considerando então a Terra como um sistema, e reconheceu dois novos grupos de elementos: atmófilos (elementos no estado gasoso) e biófilos (elementos presentes em processos orgânicos).

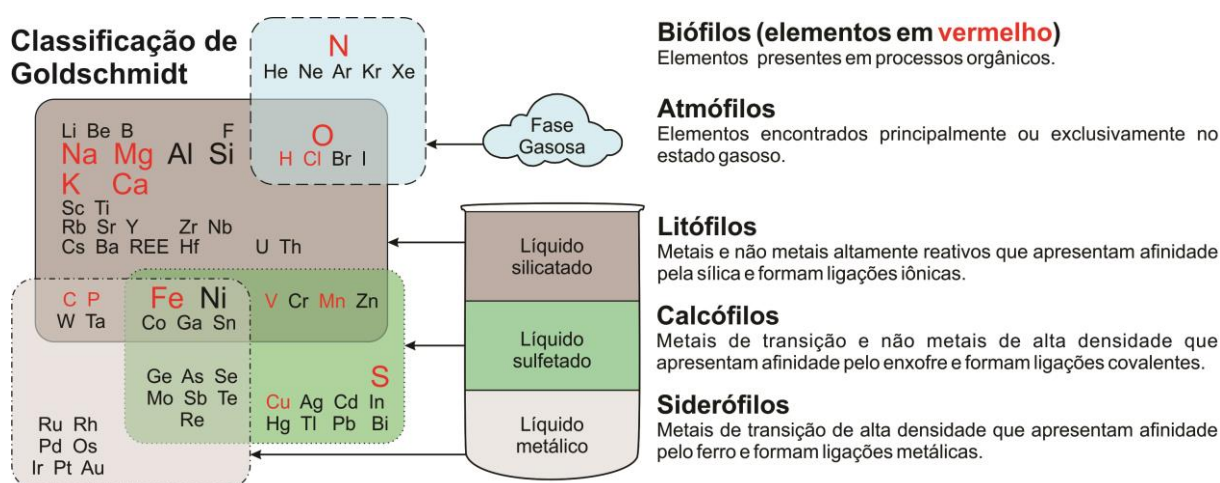


Figura 10 – Esquema ilustrativo da classificação geoquímica de Goldschmidt segundo elementos siderófilos, calcófilos, litófilos, atmófilos e biófilos.

Fonte: Elaborado pelo autor. Baseado em Goldschmidt (1923, *apud* Sarah-Jane 2016).

A Figura 10 resume o comportamento químico dos principais elementos e a sua respectiva classificação geoquímica na visão de Goldschmidt. Importante ressaltar que alguns elementos apresentam afinidade com mais de uma fase (p. ex., Fe, Ni, Ga, V, Cr, C e P), indicando variado comportamento geoquímico, sendo este dependente do meio (sistema) em que o elemento em questão se encontra. A classificação de Goldschmidt é bastante eficiente para compreender o comportamento multielementar em amostras geológicas sob a perspectiva de um sistema fechado. No entanto, a distribuição dos elementos na crosta terrestre, quando

influenciada por processos exógenos (intemperismo e erosão) e antrópicos (atividades urbanas, industriais e agrícolas), se torna mais complexa, dificultando a identificação de padrões geoquímicos naturais em função dos inúmeros processos envolvidos.

2.2.3 Elementos químicos essenciais e potencialmente tóxicos

Em meados do século XVI, o médico e alquimista suíço Paracelso¹ cunhou o princípio básico da toxicologia, “só a dose faz o veneno” (do Latim, “*sola dosis facit venenum*”), o qual implica que todas substâncias podem ser danosas aos organismos vivos quando em excesso. Esse princípio é o pilar central dos estudos farmacológicos, ao definir as concentrações máximas aceitáveis para ingestão de medicamentos. Em estudos ambientais, este conceito é igualmente válido em ensaios toxicológicos usados na determinação de concentrações de elementos e avaliação de qualidade química em diferentes meios amostrais (p. ex., águas e solos). Nestes ensaios, avalia-se a resposta da saúde de um determinado organismo em função de variações das concentrações de um conjunto de elementos químicos, partindo do princípio que tanto as altas (excesso), como as baixas (deficiência) concentrações podem desencadear efeitos adversos ao organismo em estudo (Figura 11). Sabe-se, ainda que, cada elemento apresenta uma importância distinta para a maioria dos seres vivos. De modo geral, os elementos podem ser classificados em:

- Elementos essenciais (p. ex., H, Na, K, Mg, Ca, Mo, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, C, N, O, P, S, Cl, Se e I), os quais são necessários para a manutenção das funções vitais de muitos organismos. Podem, porém, causar distúrbios severos tanto pelo excesso, quanto pela deficiência (Figura 11);
- Elementos não essenciais (p. ex., Ti e Si) são aqueles que, a princípio, não desempenham papéis fundamentais no desenvolvimento dos organismos;
- Elementos tóxicos (p. ex., Cd, Hg, Tl, Pb, Sn, Sb, As) são aqueles que, mesmo em pequenas concentrações, são nocivos à saúde.

Importante ressaltar que a curva de resposta à dose para qualquer elemento, especialmente para EPT (p. ex., Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, V e Zn), pode diferir de organismo para organismo, porém, o princípio subjacente de deficiência, concentração e toxicidade ideais permanece constante (Kabata-Pendias & Mukherjee 2007, Kabata-pendias & Pendias 2001). Por exemplo, o V é essencial para a fotossíntese de algas verdes e azuis, mas esse elemento é altamente tóxico para seres humanos. Da mesma forma, o Co é necessário na fixação de N₂ em

¹ Pseudônimo de Philippus Aureolus Theophrastus Bombastus von Hohenheim (1493-1541).

algas azul-esverdeadas e outros microorganismos, no entanto, não se sabe se é necessário em plantas superiores (Kabata-pendias & Pendias 2001).

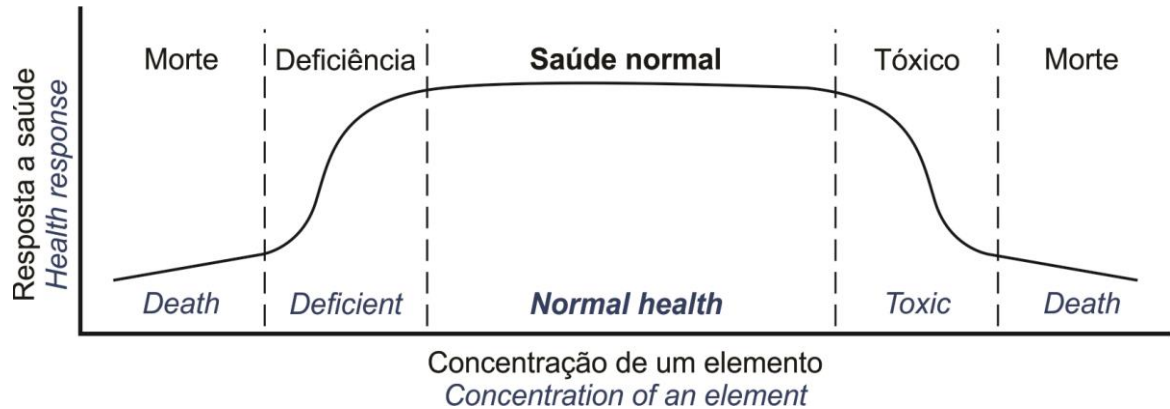


Figura 11 – Curva generalizada da resposta da saúde de organismos em relação ao aumento progressivo da concentração de um elemento.

Fonte: Modificado de Bowman *et al.* (2003).

2.2.4 Comportamento dos elementos químicos no meio ambiente

O ambiente superficial se caracteriza por baixas pressões e temperaturas, oxigênio livre em abundância e livre circulação de água, sendo muito diferente dos ambientes profundos localizados na crosta continental inferior. Os processos típicos desse ambiente (p. ex., erosão, sedimentação, diagênese, dissolução e várias reações químicas, tais como, hidrólise e oxidação) são denominados exógenos. A maioria dos processos biológicos e antrópicos se dão, em sua quase totalidade, exclusivamente nessas condições (Figura 12), sendo os últimos o principal fator de poluição geoquímica. Compreender os condicionantes ambientais que controlam o comportamento dos elementos químicos é de fundamental importância para a gestão sustentável dos recursos naturais.

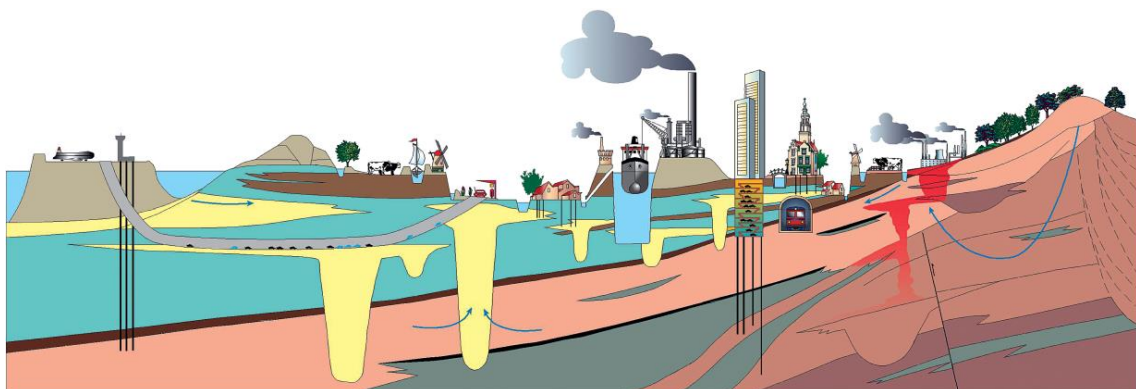


Figura 12 – Representação esquemática das várias fontes de contaminação no meio ambiente, exibindo os principais riscos urbanos associados à alta densidade populacional e à constante demanda por crescimento econômico, implicando necessidade de obras de infraestruturas. São representados também condicionantes naturais de vulnerabilidade ligados aos potenciais riscos geológicos.

Fonte: Johnson & Demetriades (2011).

Tanto a concentração como a especiação (forma de ocorrência) de um determinado elemento químico variam em função do clima, se temperado ou tropical (Figura 13), mesmo se os litotípos presentes são semelhantes. De acordo com Plant *et al.* (2000), em regiões com clima temperado frio, nota-se uma tendência de formação de solos do tipo podzol, com espessura moderada, desenvolvidos em altas latitudes (Figura 13). Nestas condições, a condutividade elétrica e a atividade dos principais cátions e ânions, também são moderadas e são comuns níveis relativamente altos de matéria orgânica que tendem a complexar e tamponar as concentrações de EPT e elementos essenciais.

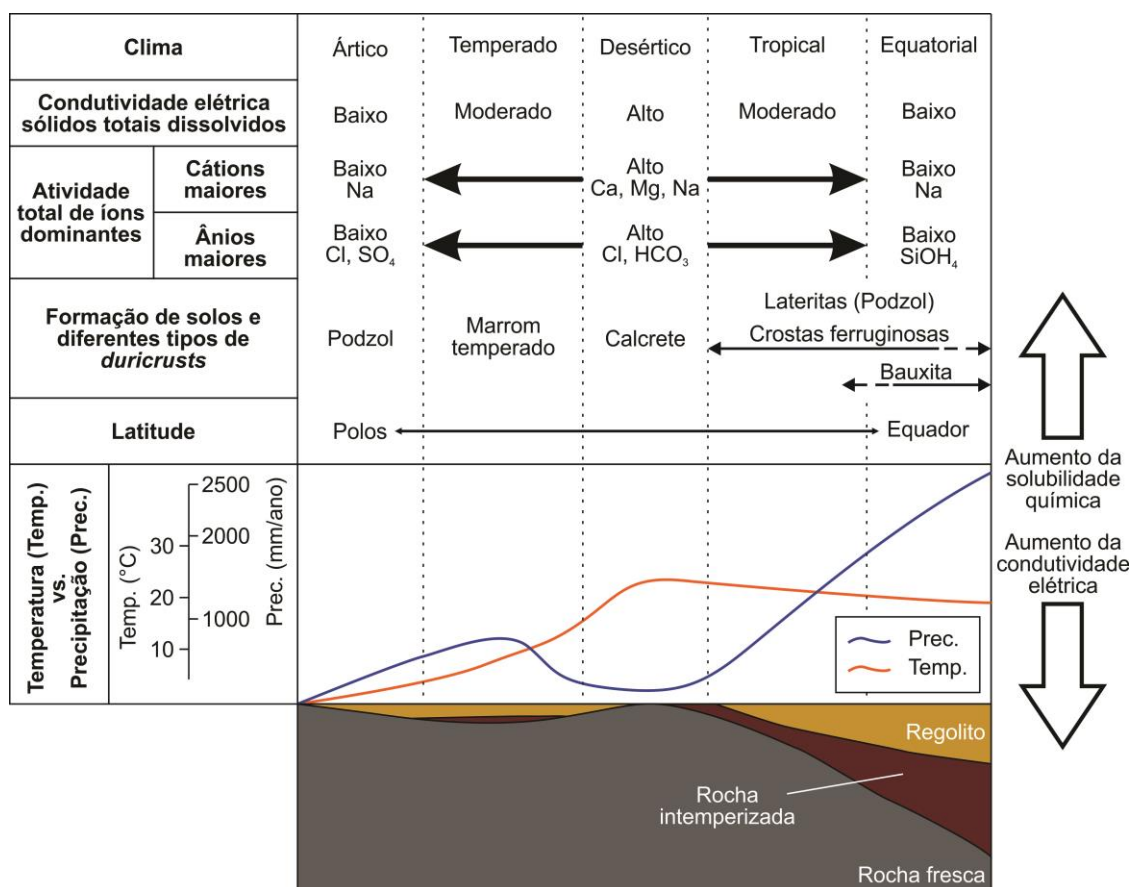


Figura 13 – Diagrama generalizado mostrando as relações entre a mudança de latitude, do polo ao Equador, e condições climáticas, química das águas e espessura dos perfis de solos com formação de crostas ferro-aluminosas. Fonte: Modificado de Plant *et al.* (2000) depois de Pédro (1985).

Em latitudes mais baixas e, particularmente, em áreas continentais de baixo relevo, os solos passaram por intensos processos de lixiviação sob várias condições climáticas, incluindo longos períodos de alta pluviosidade e temperatura (Figura 13). Os solos tropicais e semitropicais, tendem a ser mais pobres e mais frágeis do que os solos de regiões temperadas (Plant *et al.* 2000). Os perfis de intemperismo podem se estender a profundidades de mais de 150 m, com frentes de intemperismo em grande profundidade, limitando o suprimento de elementos químicos das rochas para a biosfera (Trescases 1992).

A formação de perfis lateríticos é um típico produto do intemperismo em regiões tropicais. Estes perfis apresentam enriquecimento de Fe e Al com formação de bauxita ou de crostas ferruginosas, que geralmente marcam os ambientes de canga (Plant *et al.* 2000). Nessas condições ambientais, os intensos processos de lixiviação e oxidação, que geralmente se estendem até a frente do intemperismo, resultam no empobrecimento de matéria orgânica (que é armazenada na biota e não no solo), de macronutriente (p. ex., N, P e K) importantes para a nutrição dos vegetais, e também na formação de argilominerais (especialmente caulinita; ver Figura 14) que aumentam significativamente a razão Al/Si (Anand & Paine 2002). Geralmente, esses solos são deficientes em cátions solúveis (Na^+ e Ca^{2+}) e ânions (Cl , PO_4^{3-} e NO_3), mas apresentam altos níveis de óxidos de Fe, Al, Ti, Ce e Mn. A composição mineralógica (caulinítica ou ferralítica) e química destes perfis é bastante homogênea, e, geralmente, tem pouca relação com a rocha subjacente (Nahon & Tardy 1992).

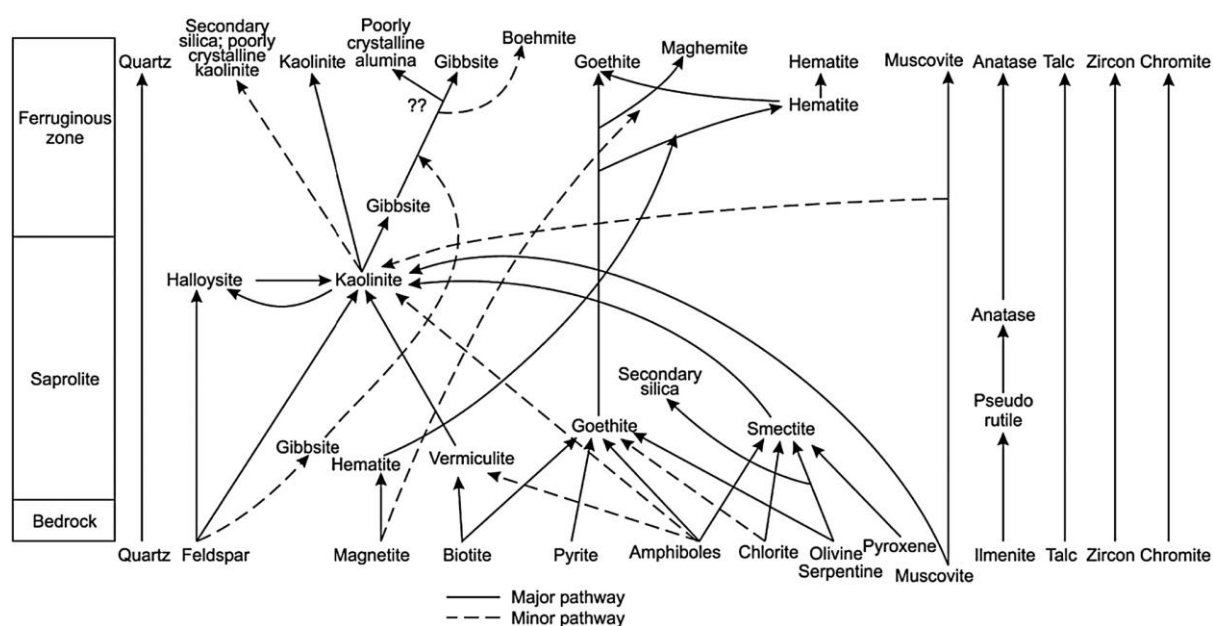


Figura 14 – Modelo generalizado das vias primárias e secundárias para a formação de minerais secundários (argilominerais e óxidos de Fe e Al) em perfis de intemperismo. Notar que alguns minerais resistentes (quartzo, anatásio, zircão e cromita) sofrem pouca ou até mesmo nenhuma modificação durante a evolução desses perfis. Fonte: Anand & Paine (2002).

Ambientes tropicais proporcionam maior possibilidade de dispersão dos elementos químicos, embora isso dependa de sua mobilidade química e da natureza do ambiente local (Kabata-pendias & Pendias 2001, Plant *et al.* 2000, Trescases 1992). Dos fatores que governam a mobilidade dos elementos em solução, talvez o potencial hidrogeniônico (pH) e o potencial de oxirredução (Eh) sejam os mais importantes (Figura 15). A química de muitos elementos no ambiente superficial pode ser avaliada por meio de diagramas de Pourbaix (Eh x pH, cf. Takeno 2005), assim como apresentado na Figura 15. No entanto, vale ressaltar que o emprego desses

diagramas deve ser criterioso, onde algumas condicionantes devem ser levadas em considerações (Andrews *et al.* 2004, Garrels & Christ 1965, Plant & Raiswell 1983,).

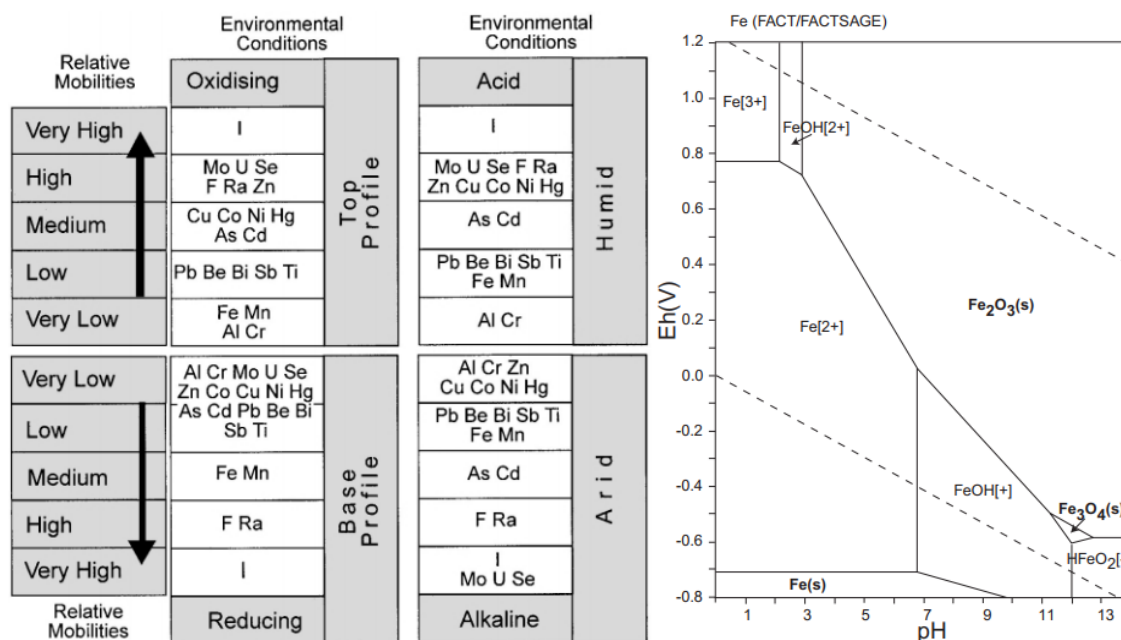


Figura 15 – O lado esquerdo da ilustração sintetiza os efeitos de mobilidade relativa dos elementos químicos em diferentes condições de superfície, considerando ambientes oxidantes vs. redutores e condição ácidas vs. alcalinas. No lado direito está apresentado o diagrama de Pourbaix (pH vs. Eh) para o Fe.
Fonte: Plant *et al.* (2000) e Takeno (2005).

O estado de oxidação dos elementos favorece a remoção por troca iônica. Uma forma eficiente para avaliar a mobilidade dos elementos é considerar o potencial iônico do elemento, definido pela relação entre sua carga iônica e seu raio iônico. Os elementos com baixo potencial iônico, como alguns elementos de transição (p. ex., Cu, Pb, Zn, Cd e Ag), são solúveis na forma de cátions. Os elementos com potencial iônico intermediário, como Ti e Sn, são imóveis em virtude de sua baixa solubilidade e sua forte tendência à adsorção em superfícies. Elementos com potenciais iônicos muito elevados, geralmente combinam-se com o oxigênio e formam oxi-ânions solúveis (p. ex., PO_4^{2-} e SO_4^{2-}).

Para os elementos maiores, é fortemente recomendado avaliar as relações de equilíbrio entre minerais e solução no ambiente superficial. Para os elementos-traço esta avaliação é muito mais complexa em função dos variados mecanismos de controle, tais como a coprecipitação, os efeitos de superfície e a interação com fases orgânicas e sólidos finos (óxidos hidratados de Fe, Mn e Al e argilominerais). Por exemplo, altas concentrações de um determinado EPT não indicam necessariamente contaminação com riscos ou danos ao ecossistema local, pois o elemento em questão pode estar ligado aos óxidos de Fe-Mn e, portanto, seus níveis de biodisponibilidade podem ser excepcionalmente baixos.

2.3 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO

O propósito dos levantamentos geoquímicos é descrever a variabilidade espacial dos elementos químicos em um determinado meio amostral e identificar os processos geoquímicos dominantes. Estes levantamentos têm sido utilizados na prospecção mineral desde meados do século XX (Fortescue 1992, Hawkes & Bloom 1956, Hawkes & Webb 1962, e referências citadas) e contribuíram para a identificação de muitos depósitos minerais. No final deste mesmo século, foi criado o projeto internacional de levantamento geoquímico global IGCP (Darnley *et al.* 1995, Darnley 1997, Darnley & Garrett 1990) para estimular a realização de um mapeamento geoquímico global, seguindo metodologia padronizada, de modo a tornar os dados de diferentes continentes e países comparáveis.

A partir desta iniciativa, importantes avanços em termos de mapeamento geoquímico foram alcançados em diferentes regiões, como, por exemplo, na Europa (Bölviken *et al.* 1996, Reimann *et al.* 2012a, 2014a, b, Salminen *et al.* 1998, 2005, 2006, Vos *et al.* 2006), China (Cheng *et al.* 2014, Xie *et al.* 1989, 1997, Xie & Cheng 2001, Xie & Yin 1993, Wang *et al.* 2015c), Austrália (Caritat 2011, Caritat *et al.* 2008, Caritat & Cooper 2016), América do Norte (Friske *et al.* 2013, Smith *et al.* 2012), Brasil (Licht, 2001, Licht *et al.*, 2006, Lins *et al.*, 2005, MINEROPAR, 2001, 2005a, 2005b). Consultar Anexo C para mais informações.

O mapeamento geoquímico demonstrou ser uma ferramenta robusta para o conhecimento do meio físico. Com o avanço da consciência ambiental e fortalecimento dos princípios de sustentabilidade, constatou-se que estes mapeamentos são também de grande relevância para diversos setores (Carranza 2008, Ferraz *et al.* 2019, Mann *et al.* 2015, Yuan *et al.* 2013), tais como: monitoramento de impactos ambientais, agropecuária, indústria florestal, geomedicina e planejamento do uso do solo. Consultar o item 2.3.7 Aplicações multipropósitos para mais informações.

A seguir será apresentado um breve resumo dos princípios básicos que permeiam os levantamentos geoquímicos, e que devem ser levados em consideração ao se planejar um novo projeto ou até mesmo na compilação de dados geoquímicos antes de qualquer tratamento estatístico e interpretações.

2.3.1 A escala do mapeamento e densidade de amostragem

Os mapeamentos geoquímicos são realizados em diferentes escalas e densidades amostrais, as quais devem ser definidas com base no alvo de investigação. De forma geral, os

levantamentos geoquímicos podem ser classificados em continental, regional ou local (Tabela 2) (Demetriades *et al.* 2015, 2018).

Tabela 2 – Classificação dos projetos de levantamento geoquímico com base na escala de mapeamento em continental, regional e local, destacando as dimensões ideais do *grid* e densidade nominal de amostragem, além dos principais padrões geoquímicos passíveis de serem detectados. As barras verticais hachuradas mostram sobreposição (cinza) entre as categorias de levantamentos geoquímicos.

Classificação do mapeamento	Escala do mapeamento	<i>Grid</i> de amostragem	Densidade nominal de amostragem	Padrões geoquímicos ^a
Continental (ou global)	1:10.000.000	100 x 100 km	1 amostra / 10.000 km ²	Padrão global
		80 x 80 km*	1 amostra / 6.400 km ²	
	1:5.000.000	≈72 x 72 km	1 amostra / 5.200 km ²	Megaprovíncia
		50 x 50 km	1 amostra / 2.500 km ²	
Regional	1:1.000.000	40 x 40 km	1 amostra / 1.600 km ²	Província geoquímica
		10 x 10 km	1 amostra / 100 km ²	
	1:250.000	5 x 5 km	1 amostra / 25 km ²	Anomalias regionais
	1:100.000	1 x 1 km	1 amostra / 1 km ²	
	1:50.000	500 x 500 m	1 amostra / 250.000 m ²	
	1:25.000 ▲	250 x 250 m	1 amostra / 62.500 m ²	
1:10.000 ▲	100 x 100 m	1 amostra / 10.000 m ²		
Local (ou detalhe)	1:5.000	50 x 50 m	1 amostra / 2.500 m ²	Anomalias locais
	1:2.500	25 x 25 m	1 amostra / 625 m ²	
	1:1.000 ■	10 x 10 m	1 amostra / 100 m ²	
	1:500 ■	5 x 5 m	1 amostra / 25 m ²	

Nota: “*” *Grid* do *Global Geochemical Reference Network* (GRN) (2019). “▲” Fase de acompanhamento na exploração mineral; “■” Fase de ultradetalhe na mineração e exploração mineral.

Fonte: Modificado de Demetriades *et al.* (2015, 2018). “a” Hosseini-Dinani *et al.* (2019) baseados em Xie e Yin (1993).

Mapeamentos em escala continental (1:10.000.000 a 1:5.000.000) geralmente apresentam densidade amostral (Tabela 2) de uma (1) amostra por 1.600 km², como executado nos Estados Unidos (Woodruff *et al.* 2015), ou de uma (1) amostra por 8.300 km², como no caso da China (Liu *et al.* 2015). O *grid* de referência geoquímica global, em inglês, *Global Geochemical Reference Network* (GRN) representa a primeira tentativa em se estabelecer uma padronização de escala de mapeamentos geoquímicos continentais, onde foram criados 19.833 células de 160x160 km cobrindo todo o globo terrestre (Darnley 1997, Darnley *et al.* 1995). Estes levantamentos continentais visam identificar processos naturais que atuam em ampla escala, da ordem de milhões de quilômetros quadrados, e possibilitam a identificação de padrões geoquímicos globais e megaprovíncias (Xie & Yin 1993).

Os mapeamentos de escala regional relatados na literatura variam drasticamente em termos de escala, de 1:10.000 até 1:1.000.000, e densidade amostral (Tabela 2). Demetriades *et al.* (2015, 2018) destacam não haver um consenso formal a respeito da amplitude de variação de escala dessa classe de mapeamento, pois alguns autores consideram a escala de 1:1.000.000

como continental, enquanto que outros incluem as escalas de 1:10.000 a 1:50.000 como sendo local ou de detalhe (Tabela 2). Projetos de escala regional possibilitam identificar expressivas anomalias e, inclusive, delinear províncias geoquímicas (Xie & Yin 1993).

Mapeamentos de escala local e de detalhe apresentam, geralmente, uma elevada densidade amostral, da ordem de dezenas a milhares de amostras por quilômetro quadrado (Tabela 2). Projetos dessa categoria são comumente utilizados na exploração mineral em fases de acompanhamento, com escala da ordem de 1:10.000, ou em fases de ultradetalhe, com escala da ordem de 1:1.000 (Tabela 2). Mapeamentos de detalhe não apresentam regras estritas de *design* amostral, que varia em função dos objetivos do projeto, e que é diretamente ligado à representatividade e características do que se pretende investigar (p. ex., veios auríferos) (Demetriades *et al.* 2015, 2018).

2.3.2 A escolha do meio amostral

A escolha do(s) meio(s) amostral(is) está diretamente ligada ao objetivo do projeto. Projetos ambientais, por exemplo, tem preferência por coleta de águas fluviais, por ser um meio de ampla representatividade e extrema susceptibilidade a alterações possibilitando, portanto, a identificação de potenciais poluentes antrópicos. Enquanto que projetos de exploração mineral priorizam a coleta de rochas em função da representatividade local e baixa susceptibilidade à alteração, com o intuito de identificar potenciais depósitos minerais. Solos e sedimentos são meios amostrais utilizados comumente para estes dois propósitos, atendendo, é claro, condições impostas para cada aplicação. Em projetos de levantamento geoquímico, é importante reconhecer a natureza de cada meio amostral e as limitações associadas a eles. Mais informações podem ser acessadas em Arioli & Andriotti (2007) e Demetriades *et al.* (2018).

Solos: É um meio amostral altamente diferenciado, sendo suas propriedades físico-químicas dependentes da composição e da associação mineral da rocha-mãe, das condições climáticas, da biocenose local, da topografia e do fator tempo. Os solos podem variar de puramente orgânicos a predominantemente minerais, com água em proporções variadas e composições químicas e mineralógicas distintas. A estruturação dos solos segundo suas camadas horizontais é uma das mais importantes características utilizadas como alvo de investigação em levantamentos geoquímicos (p. ex., horizonte B). Horizontes mais profundos (e.g. horizonte C) carregam consigo uma forte assinatura geoquímica herdada da rocha-mãe (também denominado material parental), enquanto que os níveis superficiais dos solos (p. ex., horizontes O e A) estão mais sujeitos a alterações ambientais. A representatividade de amostras

de solos é muito local e, portanto, restrita. Consequentemente, os levantamentos geoquímicos de solos exigem uma alta densidade de coleta.

Sedimentos de corrente ativo: Constituem o material de carga fino a médio (argila, silte e areia) que é transportado por cursos d'água ativos e se concentra no leito de drenagem. No momento da amostragem, esse material representa a composição média dos pontos de erosão da bacia hidrográfica a montante do local de amostragem. Este meio apresenta alta heterogeneidade composicional em função da geologia, terreno, condições climáticas e mudanças no uso e cobertura da terra da bacia hidrográfica a montante. A amostragem de materiais transportados reflete uma mistura de processos e fontes, o que pode ser desejável dependendo do objetivo do projeto. Sedimentos de corrente são comumente usados nas primeiras etapas de pesquisas geoquímicas regionais para o delineamento de áreas potencialmente mineralizadas, ou até mesmo para a identificação de fontes de contaminação antrópica. Outros materiais transportados são utilizados em projetos geoquímicos para múltiplas finalidades, tais como, sedimentos lacustres (Moraes *et al.* 2020), sedimentos marinhos (Nascimento *et al.* 2010), sedimentos de planícies de inundação (Ottesen *et al.* 1989) e depósitos de geleiras (Woodruff *et al.* 2004).

Águas: A composição das águas superficiais (fluviais e lacustres predominantemente) e subterrâneas é uma somatória das cargas de elementos solúveis e em suspensão, que dependem fortemente do efeito de diluição, influenciado pelas condições climáticas da área de estudo. Além de características climáticas, a cobertura vegetal, o relevo e a geologia representam os mais importantes fatores controladores da acidez, do potencial de oxidação e da concentração de compostos orgânicos e inorgânicos. Este meio amostral é extremamente susceptível a alterações geoquímicas, que são importantes para detectar possíveis interferências humanas. Este meio amostral não é comumente utilizado em levantamentos geoquímicos voltados à exploração mineral, contudo, quando combinado com amostragem de sedimentos de corrente ativa, configuram uma importante estratégia para o entendimento do ambiente superficial.

Rochas: A amostragem litológica é amplamente utilizada na prospecção geoquímica com o objetivo de localizar e interpretar anomalias ligadas a determinadas unidades geológicas. A coleta de blocos de rocha serve tanto para caracterização química como física de maciços rochosos, útil para várias aplicações, tais como: i) classificação geológica de rochas, minerais e/ou minérios; ii) avaliação do potencial econômico; iii) cubagem de reservas; iv) interpretação dos processos formadores de depósitos minerais. Arioli & Andriotti (2007) distinguem as principais formas de coleta de amostras de rocha: pontuais, que podem ser simples (blocos) ou compostas (lascas de punhados); lineares, que podem ser obtidas por meio de canal, testemunho

de sondagem ou pós de perfuratriz; planares, que são em camadas; e de volume, que podem ser coletadas em poços, galerias ou pilhas de estoque.

2.3.3 Critérios de amostragem

Os avanços tecnológicos computacionais proporcionam melhores formas de planejar levantamentos geoquímicos. O uso de ferramentas de geoprocessamento possibilita a criação de múltiplas estratégias de amostragem, com alocação precisa de pontos de coleta, necessária para o desenvolvimento das atividades de campo. A alocação de pontos de amostragem pode seguir critérios aleatórios ou sistemáticos (Grunsky & Caritat 2017, 2019). Amostragens aleatórias são relativamente simples, onde informações relevantes (p. ex., unidades geológicas, zonas mineralizadas, geomorfologia e uso e cobertura da terra) são utilizadas como critérios para a seleção dos pontos de coleta. De forma geral, o mapeamento geoquímico sistemático é considerado mais eficiente para registrar alterações das concentrações de elementos químicos em ambientes superficiais (Demetriades *et al.* 2018).

Para amostragem de solos e rochas, utiliza-se a estratégia de malhas (*grid*) regulares com alocação dos pontos de coleta no centro da quadrícula. De acordo com protocolos estabelecidos pelo *International Union of Geological Sciences* (IUGS) e *Commission on Global Geochemical Baselines* (CGGB) (2018), é recomendado o uso de malhas regulares, no entanto, com pontos alocados aleatoriamente em cada quadrícula (Figura 16). A dimensão das quadrículas que compõem a malha está diretamente associada a escala de mapeamento (cf. Tabela 2 e Figura 16).

Para uma amostragem sistemática de materiais transportados (p. ex., águas fluviais e sedimentos de corrente ativo), utiliza-se o critério de delimitação de microbacias de captação por ordem de drenagem do canal principal (Caritat & Cooper 2016). Neste método, microbacias são geradas a partir de modelos digitais de elevação e os pontos de coleta são estrategicamente alocados na foz da bacia hidrográfica (Figura 17). Esse ponto representa a composição média da área a montante e devem registrar a contribuição de várias fontes afetadas pelos processos de intemperismo e erosão.

Esta estratégia foi utilizada em muitos projetos de levantamento geoquímico de escala continental, como, por exemplo, na Europa (Salminen *et al.* 1998), Austrália (Caritat & Cooper 2016) e China (Wang *et al.* 2015b). Uma vantagem bastante significativa a respeito da delimitação de microbacias de captação em levantamentos geoquímicos de larga escala está na estimativa de custo-benefício do projeto (Albanese *et al.* 2007, Darnley *et al.* 1995, Darnley &

Garrett 1990, Plant *et al.* 2001.). Por outro lado, esta estratégia é complexa e requer um especialista em Sistema de Informações Geográficas (SIG) para a correta delimitação das áreas de captação (Figura 17).

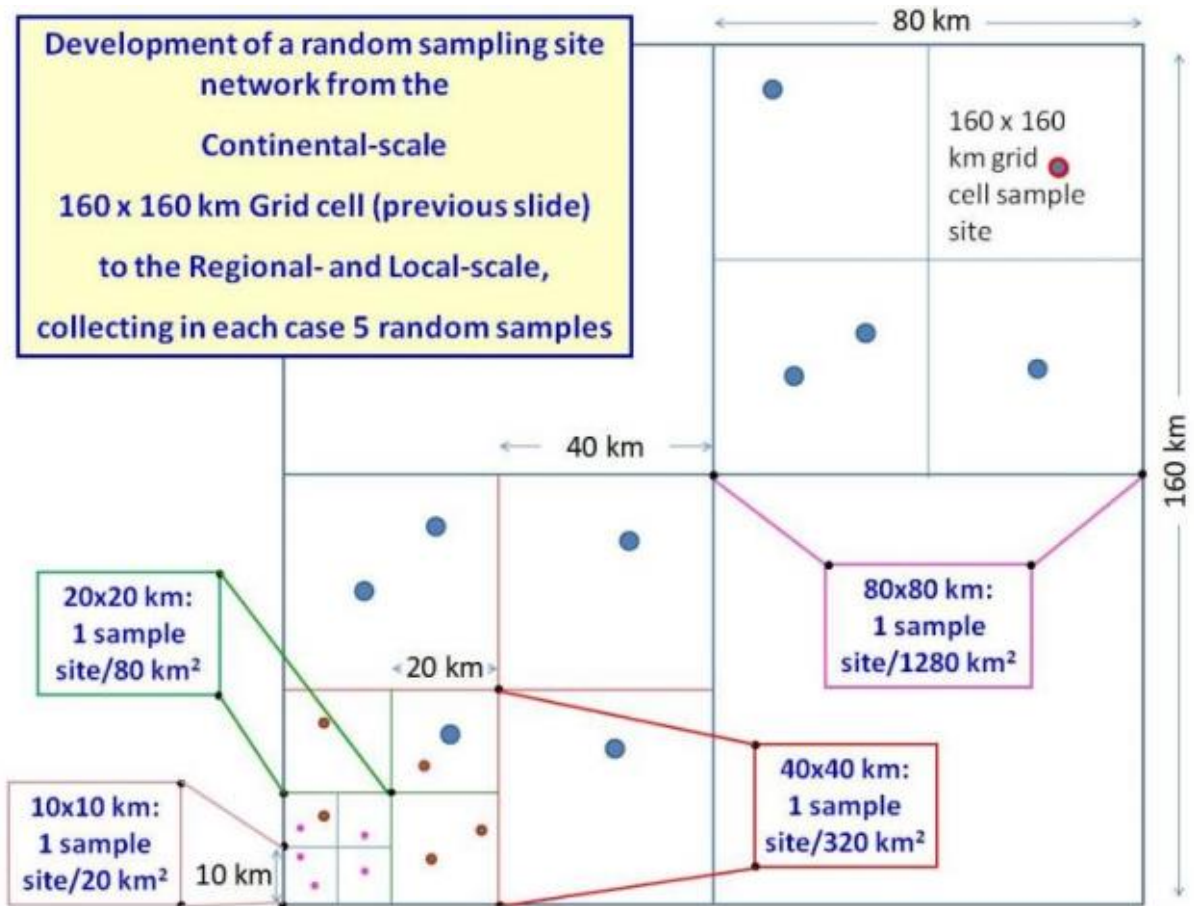


Figura 16 – Representação do *grid* de amostragem do *Global Geochemical Reference Network* (GRN). São apresentadas quadrículas de levantamentos em escalas continental (160×160 km, 80×80 km e 40×40 km) e regional (20×20 km e 10×10 km). Para cada escala são alocados 5 pontos de amostragem aleatoriamente. Fonte: Modificado de *International Union of Geological Sciences* (IUGS) e *Commission on Global Geochemical Baselines* (CGGB) (2018).

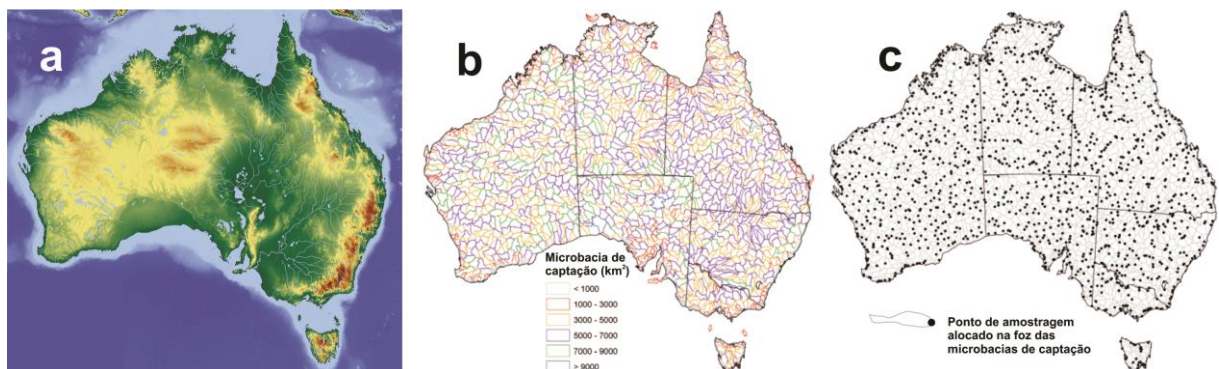


Figura 17 – Resumo das principais etapas do *National Geochemical Survey of Australia* (NGSA) para a alocação de pontos de amostragem pelo critério de microbacias. A partir de um modelo digital de elevação (a), delimita-se microbacias hidrográficas (b). Os pontos de coleta são alocados na foz das microbacias geradas (c). Fonte: Caritat & Cooper (2016).

2.3.4 A escolha da fração a ser analisada

A seleção da fração a ser analisada em amostras de solos e sedimentos é uma das mais importantes decisões em projetos de levantamento geoquímico, tendo relação direta com o objetivo do projeto. Grunsky & Caritat (2019) constataram que, em trabalhos de mapeamento geoquímico, inúmeros autores utilizam os termos fração de grãos grossos (tipicamente $>0,063$ mm e <2 mm) e fração de grão fino ($<0,063$ mm) como critério descritivo. É indispensável indicar a fração granulométrica analisada, preferencialmente segundo o sistema internacional de unidades (neste caso, mm ou μm), ao invés de mencionar uma determinada classe (p. ex., areia fina ou pelítica) do intervalo granulométrico analisado. Isso não é recomendável devido à existência de inúmeras propostas de classificação granulométrica na literatura, conforme destacado por Hillel (2008) (Figura 18a). A resolução ambiental brasileira (Brasil 2009, 2012) adota oficialmente a classificação granulométrica proposta por Wentworth (1922).

Em termos geoquímicos, o tamanho das partículas, sejam elas orgânicas ou inorgânicas (minerais), que compõem as amostras de solos e sedimentos a serem analisados é de fundamental importância para interpretação de processos geoquímicos. As principais classes granulométricas, ordenadas da fração mais grossa para a mais fina (Figura 18a), são: cascalho, areia, silte e argila. Cada uma dessas classes pode representar um material parental da formação dos solos e sedimentos (Winkelmann, 2005). Os cascalhos apresentam composição química e mineralógica variada, pois consistem de fragmentos de rocha (granitos, basaltos, arenitos, folhelhos, xistos, entre outros litotipos; ver Anexo A), geralmente transportados por processos fluviais. A composição aproximada de areias, siltes e argilas é mais restrita. Irons *et al.* (1989) apresentaram uma composição modal mineralógica hipotética para as três classes (Figura 18b): i) A fração areia consiste principalmente de quartzo e sílica amorfa, podendo conter quantidades menores de minerais primários (p. ex., feldspatos, micas, carbonatos) oriundos do material de origem; ii) A fração silte apresenta composição semelhante à da areia, no entanto, com maiores concentrações de fases secundárias de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio; iii) A fração argila consiste predominantemente de argilominerais (p. ex., caulinita, illita e montmorilonita).

As frações mais finas (silte e argila) são, geralmente, as responsáveis pela maior variedade de processos geoquímicos, embora isso dependa do material de origem e da natureza dos múltiplos processos subsequentes. Desta forma, frações $<0,063$ mm são importantes para estudos de detalhe voltados a exploração mineral. Frações $<0,150$ mm são recomendadas para mapeamentos geoquímicos de escala continental e $<0,177$ mm para mapeamentos regionais (Demetriades *et al.*, 2018, Sahoo *et al.*, 2019, 2020, Salminen *et al.*, 1998, 2005, Salomão *et*

al., 2020, Vos *et al.*, 2006). Enquanto que, as frações <2,0 mm, ditas naturais, são usualmente utilizadas em estudos ambientais (Unda-Calvo *et al.* 2019).

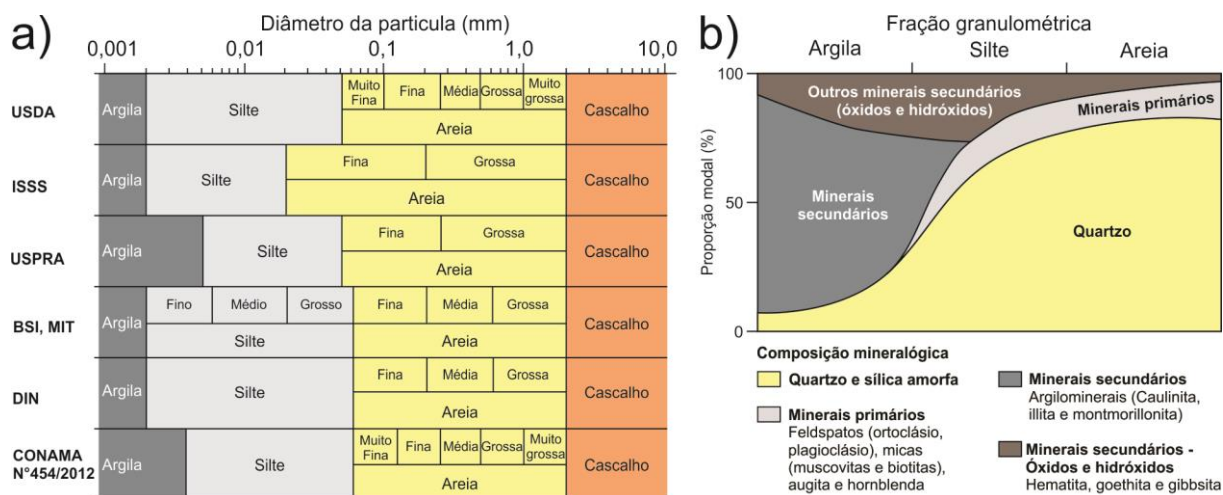


Figura 18 – Relações granulométricas de partículas nos solos e sedimentos. a) Esquema das principais classificações granulométricas de partículas em solos e sedimentos propostas pelas seguintes agências: *United States Department of Agriculture* (USDA); *International Soil Science Society* (ISSS); *United States Public Roads Administration* (USPRA); *British Standards Institute* (BSI); *Massachusetts Institute of Technology* (MIT); *German Standards* (DIN); Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 454 de 2012. b) Relação entre a composição mineralógica modal hipotética e as variações granulométricas areia, silte e argila.

Fonte: a) modificado de Hillel (2008) com adição da classificação usada pelo Brasil (2012). b) modificado de Irons *et al.* (1989).

2.3.5 A escolha do método analítico

A escolha do método analítico, que inclui o (s) método (s) de digestão da amostra e a subsequente instrumentação para determinar as concentrações multielementares, é fundamental na interpretação dos resultados de estudos geoquímicos.

2.3.5.1 Métodos de decomposição e protocolos de preparo de amostras

Os termos ‘parcial’ e ‘total’ são frequentemente usados de maneira inconsistente para descrever a eficácia (força) do método de digestão¹ em relação a matriz da amostra. Para atingir

¹ Embora o termo “digestão” seja frequentemente usado para se referir aos procedimentos de preparo de amostra que envolvem etapas de decomposição da matriz original, formalmente o mesmo corresponde a decomposição por via úmida de compostos orgânicos e inorgânicos em seus elementos constituintes com a adição de ácidos e subsequente aquecimento. Destacam-se três procedimentos usados na preparação de amostras:

- Decomposição por via seca (abertura), onde a amostra é convertida por meio de uma reação química em outra forma sólida mais solúvel, correspondendo aos métodos de fusão e de combustão.
- Dissolução (solubilização), sendo a transformação de uma amostra sólida em uma solução, geralmente aquosa, envolvendo ou não uma reação química.
- Extração, sendo um processo de separação de uma substância de uma matriz, podendo ser extração líquido-líquido, sólido-líquido e líquido-sólido.

os objetivos estabelecidos para o mapeamento geoquímico global, Darnley *et al.* (1995) recomendaram, como etapa inicial, determinar a quantidade total de cada elemento em cada amostra. Esta proposta foi fortemente influenciada por geólogos e geoquímicos de exploração, sendo inteiramente válida para estudos geológicos, mas não tão válida para investigações ambientais. Em termos práticos, existem inúmeras técnicas de decomposição de amostras que podem ser utilizadas em levantamentos geoquímicos.

Uma das mais difundidas é o ataque ácido com água régia (do latim "*acqua regia*"), composta respectivamente por uma razão de 1:3 de ácido nítrico (HNO_3) e ácido clorídrico (HCl), é relativamente forte, capaz de dissolver a maioria dos minerais de sulfeto, óxidos, ouro, platina, alguns silicatos (p. ex., olivinas), algumas micas, carbonatos, argilominerais e evaporitos. No entanto, este método fornece apenas a concentração parcial para muitos elementos, pois a digestão não é forte o suficiente para decompor completamente a maioria dos silicatos formadores de rocha e minerais pesados (zircão, wolframita, titanita e cassiterita).

Outra técnica é a digestão multiácidos (do inglês "*multi-acid digestion*" ou "*four-acid digestion*"), composta por uma combinação de quatro ácidos (HCl , HNO_3 , ácido fluorídrico - HF e ácido perclórico - H_2SO_4). É uma digestão muito forte (mais eficaz do que água régia), que dissolve a grande maioria dos minerais, exceto os mais resistentes (p. ex., monazita, zircão). Este método é bastante eficaz na quantificação de elementos de baixa concentração (traço). É especialmente útil na identificação de anomalias associadas a elementos farejadores (*pathfinder*) de depósitos minerais. No entanto, este método é ainda classificado como "quase total" por duas razões: i) Digestão parcial de minerais refratários ou resistentes (p. ex., cassiterita, wolframita, cromita, espinélio, berilo, zircão, turmalina, magnetita e barita), com implicações adversas nas concentrações de alguns elementos (p. ex., zircônio e alguns ETR pesados); ii) Possibilidade de perda de analitos (p. ex., As, Hg, Sb, Se, Tl, Ge, entre outros) por volatilização.

A quantificação total de um determinado elemento químico pode ser conduzida por diferentes procedimentos. Alguns métodos apresentam finalidades específicas, como por exemplo o método de fusão e copelação (*Fire Assay*), usado em amostras de minérios para a determinação de Au, Pd e Pt. Por outro lado, o procedimento de solubilização por meio de fusão total é o mais utilizado na quantificação total multielementar em levantamentos geoquímicos de solos, sedimentos e rochas. Neste método, uma pequena fração da amostra é misturada a um fundente (metaborato de lítio - LiBO_2 ou tetraborato de lítio - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) e aquecida a aproximadamente $950\text{ }^\circ\text{C}$ em forno mufla. Após a fusão completa da amostra e subsequente resfriamento, forma-se uma pastilha vítrea homogênea. Este material é então moído e

solubilizado em um ácido (p. ex., água régia ou HNO_3). Este método apresenta como vantagem a possibilidade de quantificação total de analitos em amostras que contêm materiais de difícil solubilização em ácidos (p. ex., minerais refratários). No entanto, este procedimento consome grandes quantidades de reagentes, comprometendo a exatidão das análises. Além disso, não é recomendado para elementos voláteis (p. ex., As, Hg, Sb e Se) em função de perdas por volatilização, formação de aerossóis, adsorção e absorção nas paredes dos recipientes de reação.

Em projetos de exploração mineral, o tipo de depósito e de cobertura regolítica são fundamentais na escolha do método de decomposição a ser utilizado. Para projetos de escala regional que buscam resultados rápidos e de baixo custo, onde a extração completa da amostra não é prioritária, o uso de água régia é satisfatório. Para análises mais detalhadas que visam mapear litologias, alterações hidrotermais e estudos mineralógicos com base na abundância dos elementos-traço, deve-se considerar o uso da digestão multiácidos, ou até mesmo fusão total com adição de fundente (Figura 19). Em contra partida, tais métodos demandam mais tempo e são substancialmente mais caros. Estas técnicas de decomposição são constantemente utilizadas como procedimentos padrões em projetos de mapeamento geoquímico (Salminen *et al.* 2006, Reimann *et al.* 2012a, 2014a, 2018a, Wang *et al.* 2015a, b, Liu *et al.* 2015).

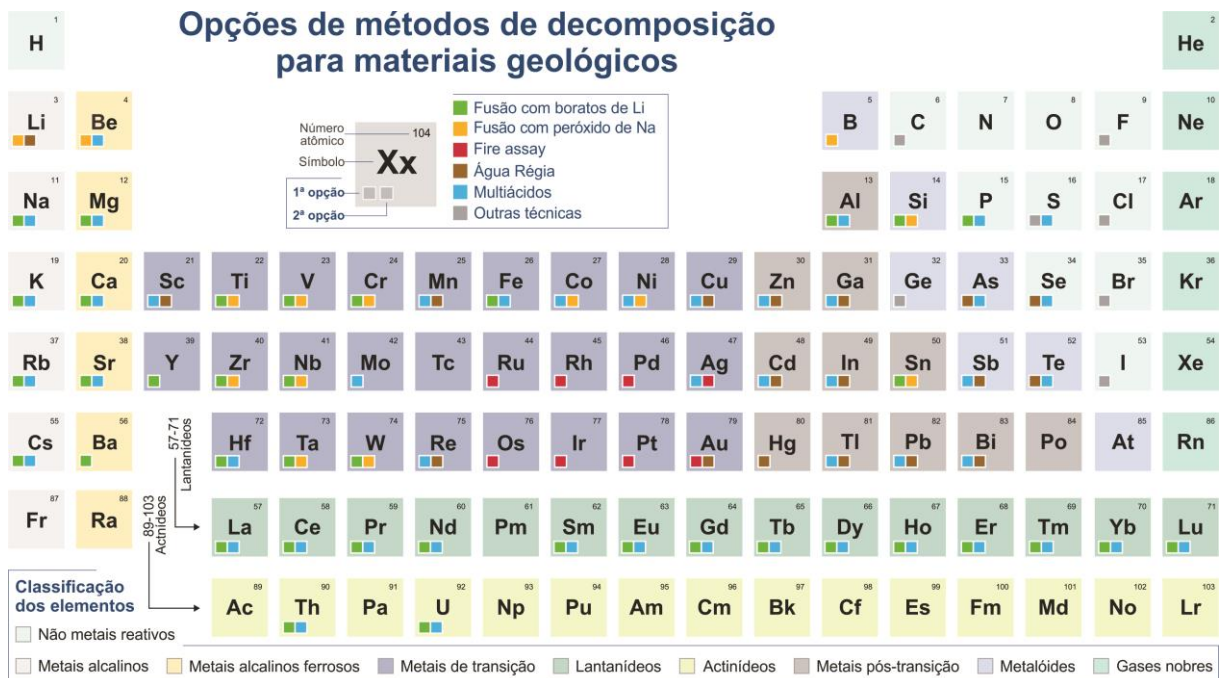


Figura 19 – Opções de métodos de decomposição de materiais geológicos (rochas, solos e sedimentos) utilizados em estudos geoquímicos. Observar que mais de um método de decomposição pode ser utilizado para a maioria dos elementos, sendo a escolha do método dependente do tipo e composição da amostra, da natureza do elemento químico e dos objetivos que se quer alcançar.

Fonte: Modificado de ALS Global (2020).

Para projetos de cunho ambiental, os métodos supracitados podem superestimar a quantidade disponível de EPT no meio. Alguns estudos (Ciminelli *et al.* 2018, Drličková *et al.* 2013, Freitas *et al.* 2015, 2016, Lopes *et al.* 2015, Mazhari *et al.* 2017) revelaram que apenas uma fração desses teores totais está realmente disponível para ingressar nos ciclos biogeoquímicos. Desta forma, os valores de teores totais podem não expressar, necessariamente, os riscos reais de contaminação. Estudos que buscam avaliar a disponibilidade de EPT precisam optar por métodos de extração (lixiviação) ácida mais fraca, com o objetivo de separar e quantificar frações que estão mais passíveis de serem liberadas no meio, por processos físicos, químicos e/ou biológicos.

Os protocolos propostos pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (USEPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) são amplamente utilizados em muitas agências ambientais, inclusive na agência ambiental brasileira (Brasil 2009, 2012). Alguns destes protocolos são utilizados para a extração e quantificação multielementar, tais como, 3051 (HNO₃ concentrado), posteriormente atualizada para 3051A (3HNO₃:1HCl) (USEPA, 2007), e 3050B (exceto para Hg) (USEPA, 1996). Além destes, a Organização Internacional de Padronização (ISO, do inglês *International Organization for Standardization*) recomenda a tradicional digestão com Água Régia como procedimento padrão de certificação (ISO 11466), que inclusive foi utilizado para avaliar a química dos solos europeus.

O método de extração de íons de metais móveis (*Mobile Metal Ion - MMI*) tem tido notável aceitação em projetos de mapeamento geoquímico (Mann *et al.*, 2015). O MMI tem a capacidade de separar íons adsorvidos do exterior das partículas e das águas intersticiais encontradas em amostras de solo. Em termos comparativos, seu poder de extração é classificado como um pouco mais forte que soluções salinas e águas deionizadas, força de extração equivalente ao ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e muito fraca em comparação com digestão com água régia (Mann 2010). Diversos extratores vêm sendo empregados com o intuito de estimar os teores biodisponíveis para estudos ambientais (Lopes *et al.*, 2015, Rodriguez *et al.*, 2018).

Muitos levantamentos geoquímicos adotam mais de um método de extração (cf. Tabela 3) com o objetivo de avaliar diferentes respostas geoquímicas (cf. Caritat *et al.* 2018, e referências citadas). Esta tendência se torna cada vez mais comum sob a perspectiva dos levantamentos geoquímicos multipropósitos (cf. 2.3.7 Aplicações multipropósitos). É evidente a importância da escolha correta do método de extração a ser empregado em qualquer estudo geoquímico, sendo de responsabilidade da equipe gestora do projeto definir o método mais adequado com base nos seus objetivos gerais e elementos químicos de interesse. Ignorar esse fato pode levar à má interpretação dos dados e, posteriormente, à postulação de hipóteses incorretas.

Tabela 3 – Resumo dos métodos de decomposição adotados nas análises químicas multielementares de três projetos geoquímicos de escala continental (*National Geochemical Survey of Australia* - NGSa, *China Geochemical Baselines* - CGB, *Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils* - GEMAS).

Elemento	NGSA	CGB	GEMAS	Elemento	NGSA	CGB	GEMAS
Ag	TOT, AR, MMI	DCA	AR, MMI	Mn	XRF, AR, MMI	XRF	XRF, AR, MMI
Al	XRF, AR, MMI	XRF	XRF, AR, MMI	Mo	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
As	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI	N		COMB	EA
Au	FA, AR, MMI	AR	AR, MMI	Na	XRF, AR	MA	XRF, AR
B	AR	DCA	AR	Nb	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
Ba	TOT, AR, MMI	XRF	XRF, AR, MMI	Nd	TOT, AR, MMI		MMI
Be	TOT, AR	MA	AR	Ni	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
Bi	TOT, AR, MMI	MA	XRF, AR, MMI	P	MMI, XRF	XRF	XRF, AR, MMI
Br		XRF	XRF	Pb	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
C		COMB	EA	Pd	FA, MMI		AR*, MMI*
Ca	XRF, AR, MMI	XRF	XRF, AR, MMI	Pr	TOT, AR, MMI		MMI
Cd	TOT, AR, MMI		AR, MMI	Pt	FA, MMI*		AR*, MMI*
Ce	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI	Rb	TOT, AR, MMI	XRF	XRF, AR, MMI
Cl	XRF	XRF	XRF	Re	AR		
Co	TOT, AR, MMI	MA	XRF, AR, MMI	S	XRF	XRF	EA, XRF, AR, MMI
Cr	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI	Sb	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
Cs	TOT, AR, MMI	MA	XRF, AR, MMI	Sc	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
Cu	TOT, AR, MMI	MA	XRF, AR, MMI	Se	AR, MMI		AR, MMI
Dy	TOT, AR, MMI		MMI	Si	XRF	XRF	XRF
Er	TOT, AR, MMI		MMI	Sm	TOT, AR, MMI		MMI
Eu	TOT, AR, MMI		MMI	Sn	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
F	ISE		XRF	Sr	TOT, AR, MMI	MA	XRF, AR, MMI
Fe	XRF, AR, MMI, TIT	XRF, MA, CAL	XRF, AR, MMI	Ta	TOT, AR*, MMI	MA	XRF, AR, MMI
Ga	TOT, AR, MMI	XRF	XRF, AR, MMI	Tb	TOT, AR, MMI		MMI
Gd	TOT, AR, MMI		MMI	Te	AR, MMI*		AR, MMI
Ge	TOT, AR	MA	AR	Th	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
Hf	TOT, AR	MA	XRF, AR	Ti	MMI, XRF	XRF	XRF, AR, MMI
Hg	AR, MMI		AR, MMI	Tl	AR, MMI	MA	AR, MMI
Ho	TOT, AR			Tm	AR		
I		AFC	XRF	U	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
In	AR	MA	AR, MMI	V	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
K	XRF, AR, MMI	XRF	XRF, AR, MMI	W	TOT, AR, MMI	MA	XRF, AR, MMI
La	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI	Y	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
Li	AR, MMI	MA	AR, MMI	Yb	TOT, AR, MMI		MMI
Lu	TOT, AR			Zn	TOT, AR, MMI		XRF, AR, MMI
Mg	XRF, AR, MMI	MA	XRF, AR, MMI	Zr	TOT, AR, MMI	XRF	XRF, AR, MMI

Nota: Espaços em branco representam elementos não analisados. AR: Água régia; CAL: valores calculados; COMB: Combustão; DCA: Arco de corrente contínua; EA: Analisador elementar; FA: *Fire Assay*; ISE: Ion Specific Electrode; MA: Digestão multiácido; MMI: Íons de metais móveis; TOT: Digestão total (fusão e digestão com HF+HNO₃); TIT: Titulação; AFC: Fusão alcalina; XRF: Fluorescência de raios-X. ‘*’ Todos os resultados abaixo do limite de detecção.

Fonte: Para a tabela completa e informações adicionais consultar Caritat *et al.* (2018) e referências citadas.

2.3.5.2 Instrumentação analítica

A correta escolha da instrumentação analítica é fundamental na obtenção de resultados precisos. Darnley *et al.* (1995) recomendam que devem ser utilizados de preferência métodos não destrutivos que permitam determinar todos os elementos, em outras palavras, que apresentem baixos limites de detecção. Este tópico não irá tratar das nuances de cada um dos métodos

de quantificação, mas sim apresentar os mais modernos utilizados em projetos de mapeamento geoquímico, que obviamente necessitam de baixos limites de detecção, alto desempenho para múltiplas análises de rotina e que, inevitavelmente, implicam custos elevados (Figura 20).

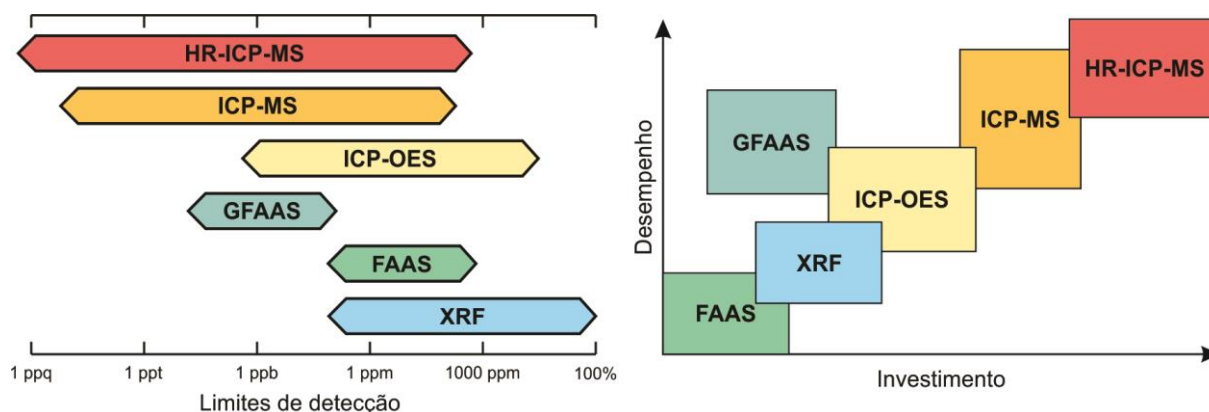


Figura 20 – Resumo técnico-operacional das principais técnicas espectroscópicas analíticas utilizadas na quantificação dos elementos químicos. A figura do lado esquerdo mostra a faixa de medição aproximada dos métodos, com ênfase no limite mínimo de detecção. A figura à direita relaciona o desempenho dos métodos e os seus respectivos custos aproximados. Os métodos incluem: ICP-MS tradicional (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry tradicional*); e o de alta resolução HR-ICP-MS (*High Resolution-ICP-MS*); ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*); GFAAS (*Graphite furnace atomic absorption spectroscopy*); FAAS (*Flame atomic absorption spectroscopy*); XRF (*X-Ray Fluorescence*).

Fonte: Modificado de Hamid (2020).

As técnicas analíticas mais utilizadas na quantificação de elementos químicos em materiais geológicos e em materiais associados são Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry*) e Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*). Nestas técnicas, a fase líquida, produto da digestão ácida, é aspirada para uma câmara e misturada com gás argônio antes de ser submetida a altas temperaturas e convertida em plasma. Posteriormente, espectros de emissão óptica são produzidos onde cada elemento possui um espectro de emissão exclusivo (ICP-OES). Alternativamente, um espectrômetro de massa é usado para separar os elementos ou moléculas com base em sua assinatura de massa exclusiva (ICP-MS). Procedimentos operacionais para análise quantitativa estão descritos detalhadamente em Olesik (1991). Desafios, soluções e novas tendências no âmbito da busca por melhores resoluções analíticas (p. ex., *High Resolution-ICP-MS*) são descritas em Pröfrock e Prange (2012).

Outros métodos de instrumentação mais antigos que são, ainda, amplamente utilizados, incluem: i) Espectrometria de absorção atômica, variando a fonte atomizadora em chama (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e forno de grafite (GFAAS, do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy*); ii) Fluorescência de raios-X (XRF,

do inglês *X-Ray Fluorescence*), dividido segundo o sistema de detecção em dispersão de comprimento de onda (WDXRF, do inglês *Wavelength Dispersive XRF*) e sistemas de energia dispersiva (EDXRF, *Energy Dispersive XRF*).

Projetos de levantamento geoquímico de escala regional, em geral, utilizam uma combinação de instrumentos analíticos (Grunsky & Caritat 2019, Reimann *et al.* 2011, Salminen *et al.* 2005, Silveira *et al.* 2011, Smith *et al.* 2014). Por exemplo, XRF é usado para a determinação dos principais óxidos formadores de minerais (p. ex., Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , SiO_2 , entre outros). Neste caso, existem vários procedimentos de preparação de amostras para análises via XRF (Ichikawa & Nakamura 2016), sendo o método escolhido em função de tipo de amostra, tempo e custo de análise, e da qualidade dos resultados. Para a quantificação de elementos-traço, rotineiramente é utilizada uma combinação de ICP-MS e ICP-OES.

2.3.6 Controle de qualidade no mapeamento geoquímico

Um componente crítico das análises químicas em levantamentos geoquímicos é o monitoramento de todos os procedimentos que levam aos resultados analíticos. As medidas de controle de qualidade, conhecidas com *Quality Assurance / Quality Control* (QA/QC), servem para garantir a credibilidade do dado analítico. Demetriades *et al.* (2018) destacam alguns procedimentos de QA/QC comumente adotados em levantamentos geoquímicos:

- i) Randomização de amostras para reduzir erros sistemáticos e para distinguir entre padrões geoquímicos genuínos e falsos.
- ii) Adotar protocolos certificados de procedimentos de amostragem e manter uma boa higienização de todos os equipamentos e utensílios utilizados em campo e no laboratório, buscando evitar contaminação cruzada entre amostras.
- iii) Coleta e análise de replicatas (duplicatas ou triplicatas) de campo (quantificar a precisão total da amostragem e analítica), bem como utilização de replicatas de laboratório, divididas em laboratório sob condições controladas (testam apenas a precisão analítica).
- iv) Adotar regularmente a coleta em campo e análise de branco, assim como de amostras de rotina. Medidas de branco permitem a detecção de contaminação introduzida em qualquer estágio do processo, desde a amostragem até a análise.
- v) Utilização de padrões e/ou materiais de referência certificados (MRC), semelhante ao material que está sendo analisado, de modo a poder comparar os resultados obtidos aos resultados analíticos certificados para a determinação da exatidão das medições.

Quando aplicados em conjunto, os procedimentos de QA/QC supracitados permitem detectar e avaliar a grande maioria dos erros ocorridos, desde a amostragem até as análises laboratoriais, e que, se não detectados, podem impactar negativamente os resultados do projeto. Dentre estes procedimentos, destaca-se o uso de coleta e análise de replicatas (geralmente duplicatas) de campo, por ser um procedimento, quase que, inerente a qualquer levantamento geoquímico. A frequência de coleta de replicatas deve obedecer a uma determinada frequência de amostragem; p. ex., uma (1) duplicata a cada 10, 20 ou 30 amostras de rotina coletadas, dependendo do tamanho e escala do levantamento geoquímico (Demetriades *et al.* 2014, 2018).

Em seguida, os resultados obtidos para cada procedimento analítico devem ser estatisticamente comparados para cada par formado por amostra de rotina e sua respectiva duplicata (Figura 21a). No entanto, além desse, têm sido amplamente recomendados procedimentos de controle de qualidade mais robustos (Demetriades *et al.* 2014, 2018, Reimann *et al.* 2009, 2011, 2012a, e referências citadas) por apresentarem resultados mais satisfatórios em comparação aos procedimentos tradicionais. Como, por exemplo, o uso de *design* analítico e de amostragem hierárquica baseados em Análise de Variância (ANOVA) não balanceado e balanceado (Figura 21), para a estimativa da variação geoquímica (amostral e analítica) e incerteza relativa de medição de replicatas.

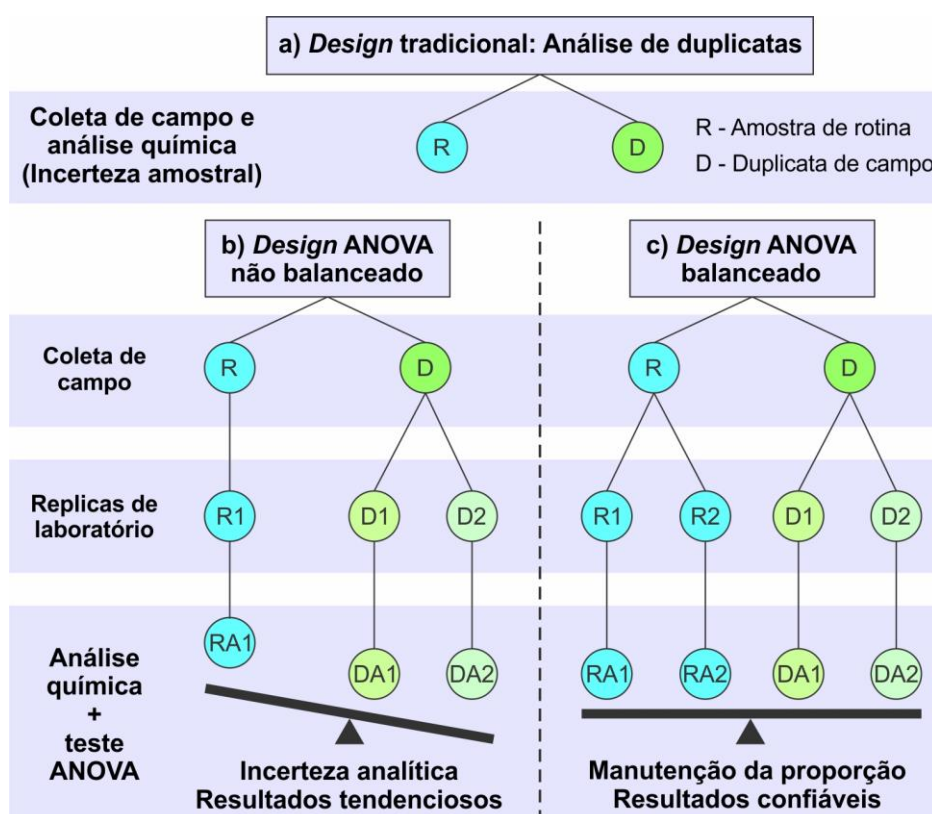


Figura 21 – Procedimentos de controle de qualidade para a avaliação de duplicatas de campo de levantamentos geoquímicos, segundo métodos tradicionais (a), *Design* ANOVA não balanceado (b) e balanceado (c).
Fonte: Modificado de Reimann *et al.* (2009).

Em um *design* ANOVA não balanceado (Figura 21a), apenas a duplicata de campo (D) é dividida, seja em campo ou em laboratório, e analisada, promovendo a desigualdade da avaliação da amostra de rotina (R) em comparação com as duas amostras D, acarretando resultados tendenciosos. Em um *design* ANOVA balanceado (Figura 21b), tanto as amostras R e D são duplicadas e analisadas. Desta forma, mantem-se proporcional as análises de variância entre as duas categorias de amostras. Os resultados da ANOVA fornecem estimativas da proporção da variabilidade total devido à “natureza” (variação geoquímica), “amostragem” (local de amostragem) e “análise” (erro analítico) (Reimann *et al.* 2011). Parte-se do pressuposto que a variabilidade técnica (amostragem e analítica) deve ser consideravelmente menor que a variabilidade regional para a construção de mapas geoquímicos confiáveis. Ramsey (1998) sugere que a variabilidade técnica não deve exceder 20% (variância analítica < 4%; variância amostral < 16 %) da variância total dos dados geoquímicos.

2.3.7 Aplicações multipropósitos

Como discutido sistematicamente neste tópico, o objetivo central do mapeamento geoquímico irá orientar o *design* metodológico do projeto, de tal forma que projetos voltados à exploração mineral terão características distintas de projetos ambientais. De qualquer forma, a especificidade do projeto não deve ser encarada como um agente limitante na análise de dados. O maior uso da informação possibilita aplicações mais amplas, abrangentes e de maior significado para a sociedade (Licht 2001). É neste contexto que o conceito de mapeamento geoquímico multipropósito constitui um forte aliado para o desenvolvimento sustentável (Figura 22), sendo de fundamental importância na investigação/solução de “problemas”, para os quais não havia sido originalmente dirigido ou planejado. Existem inúmeros exemplos de aplicações multipropósitos de dados geoquímicos, que vão desde estudos geológicos tradicionais (Carranza 2008) e zoneamento das características do solo com finalidades agrícolas (Ferraz *et al.* 2019), até a identificação de áreas contaminadas por atividades de fundição (Yuan *et al.* 2013). A seguir serão apresentados estudos de caso de aplicações multipropósitos de banco de dados geoquímicos nas áreas de geomedicina, avaliação de risco e identificação de fontes de contaminação, e estudos forense.

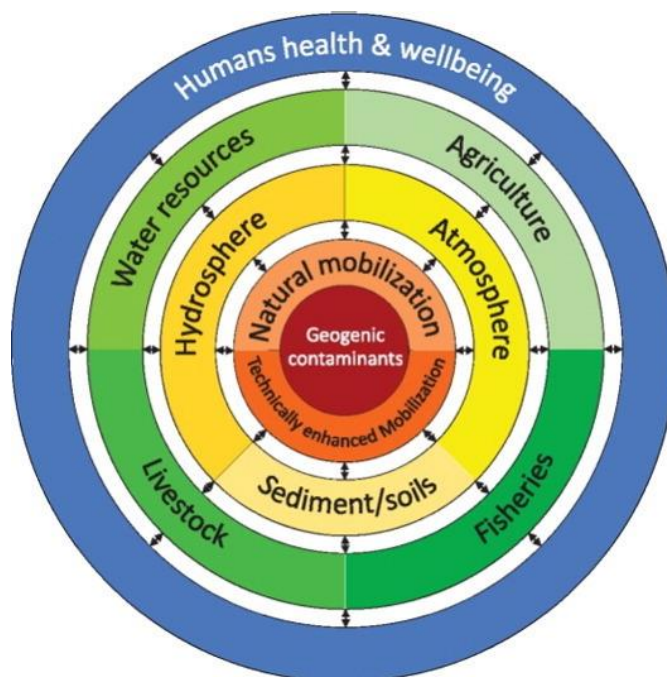


Figura 22 – Principais áreas de aplicação do mapeamento geoquímico multipropósito, sendo a identificação de contaminantes no meio ambiente o pilar central para a investigação/solução de “problemas”.
 Fonte: Bundschuh *et al.* (2017).

2.3.7.1 Geomedicina

Geomedicina é a ciência que lida com a influência de fatores naturais na distribuição geográfica de problemas na medicina humana e veterinária (Steinnes 2009). Neste contexto, estudos sobre a potencialidade de impactos nocivos à saúde humana oriundos de contaminações por EPT e substâncias tóxicas são extremamente necessários. O mapeamento geoquímico do estado do Paraná (Licht 2001, 2018, MINEROPAR, 2001, 2005a, b) representa um dos mais notáveis exemplos nacionais, responsável por impulsionar inúmeras pesquisas relacionadas a esta temática. Por exemplo, Licht (2005) relatou altas concentrações de cloreto (Cl^-) e brometo (Br^-) em águas fluviais na região de influência de produção de algodão e café no estado do Paraná, provavelmente relacionadas ao uso de agrotóxicos. Recentemente, Ibañez *et al.* (2019) revelaram que as concentrações de Cl^- em águas fluviais aumentaram significativamente de 1996 (Licht 2005, MINEROPAR, 2001) para o período entre 2008 e 2010, nas bacias hidrográficas ocidentais do estado do Paraná, e que os altos teores de Cl^- (Figura 23a) estão associados à presença de pesticidas organoclorados (diclorodifeniltricloroetano - DDT) nas águas fluviais (Figura 23b), oriundos das grandes produções agrícolas na região (Figura 23c). Avaliações mais detalhadas revelaram que casos de malformações congênitas (Figura 23d) podem estar relacionados com a presença destes agrotóxicos em águas fluviais paranaenses.

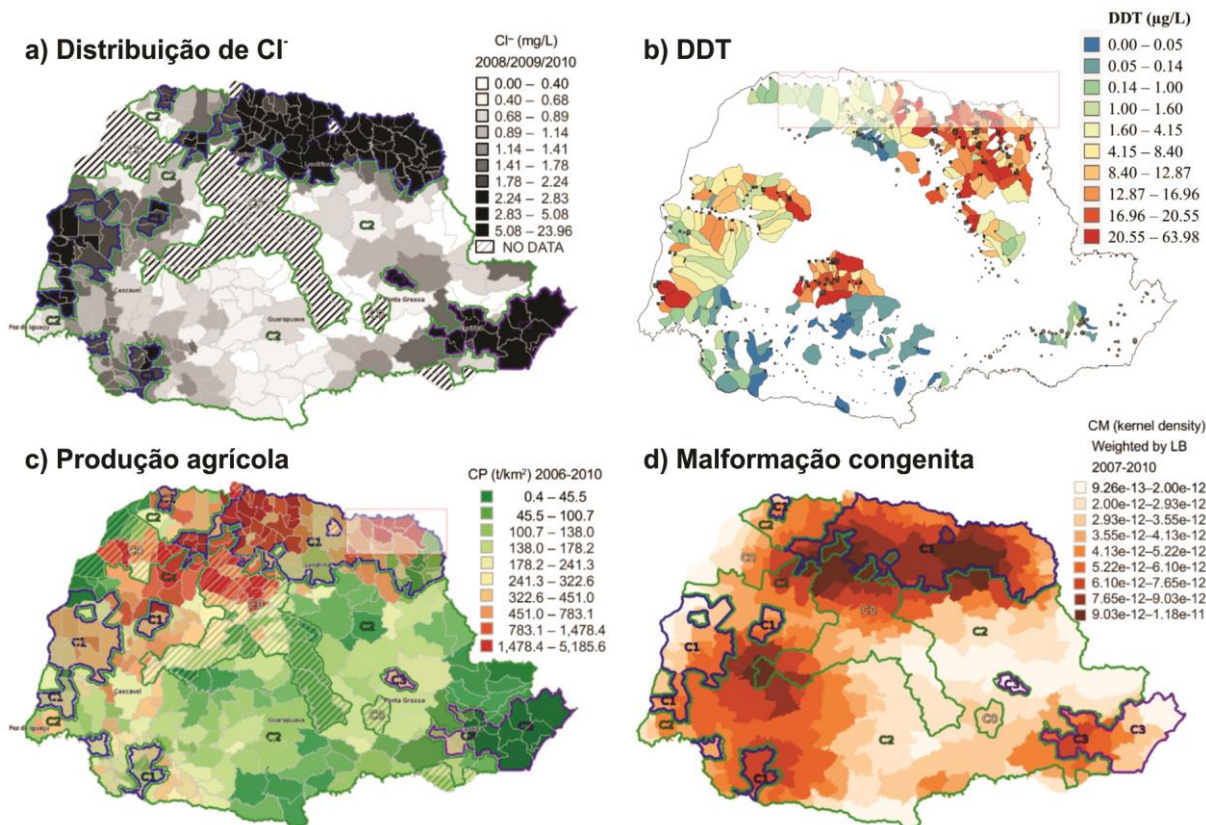


Figura 23 - Avaliação da fonte de risco de casos de malformação congênita no estado do Paraná. a) Distribuição espacial das concentrações de cloreto (Cl⁻). Sub-regiões foram classificadas de acordo com os níveis de Cl⁻ e são apresentadas nos mapas a seguir: C1 (norte e oeste) e C3 (principalmente sudeste), Cl⁻ ≥ 1,81 mg.L⁻¹ com predominância de produção agrícola; C2 (porção central e sul), Cl⁻ < 1,81 mg.L⁻¹ com predominância de produção industrial; C0 representa municípios com concentração desconhecida de Cl⁻ no ano de 2010. b) Distribuição espacial das concentrações de diclorodifeniltricloroetano (DDT). As análises de Cl⁻ e DDT foram conduzidas em amostras coletadas em 2008, 2009 e 2010. c) Produção agrícola média municipal em toneladas por quilômetro quadrado (t.km²) entre 2006 e 2010. d) Mapa de densidade ponderada de Kernel baseado na razão das médias ponderadas de incidência de malformação congênita por 1000 nascidos vivos no período de 2007 a 2010. Fonte: Modificado de Ibañez *et al.* (2019).

2.3.7.2 Gestão territorial

Grandes diferenças foram observadas nas concentrações de EPT nos solos de países europeus. Dados do projeto *Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils* (GEMAS) revelaram que há uma diferença de até seis vezes na mediana das concentrações de vários elementos químicos em 33 países da Europa, algumas exceções podendo alcançar um fator de mais de 100 vezes (Reimann *et al.* 2014a, b). Por exemplo, os menores valores de Ni são observados na Polônia, com mediana de aproximadamente 5 mg.kg⁻¹, e as mais altas concentrações em Montenegro, quase 100 mg.kg⁻¹ (Figura 24a).

A distribuição espacial das concentrações de Ni permitiu observar facilmente estas grandes variações. Os altos valores de Ni estão agrupados na porção sul da Europa, na região da Península Balcânica e na parte norte da Itália (montes Alpes e Apeninos), enquanto que as

baixas concentrações estão agrupadas na porção norte da Europa, compreendendo predominantemente a Planície Europeia Central e parte da Planície Europeia Oriental (Figura 24b). Estudos recentes sugerem que estas expressivas variações da concentração de Ni, assim como de outros elementos, entre o norte e o sul da Europa estão relacionadas a aspectos naturais, refletindo o limite do último máximo da glaciação continental (Albanese *et al.* 2015, Jordan *et al.* 2018, Salminen *et al.* 2005, Vos *et al.* 2006). Dadas essas grandes diferenças naturais, seria muito difícil, além de errôneo, definir um único valor de *background* geoquímico (cf. 2.4 *Background* geoquímico) para todo o continente europeu. Reimann *et al.* (2018a) determinaram os valores de *background* de Ni para o norte (55 mg.kg^{-1}) e para o sul (100 mg.kg^{-1}) da Europa, separadamente. Essa regionalidade é um fator importante a ser considerado nas legislações ambientais, que se propõem a estabelecer o limiar ou os níveis de qualidade ambiental para EPT.

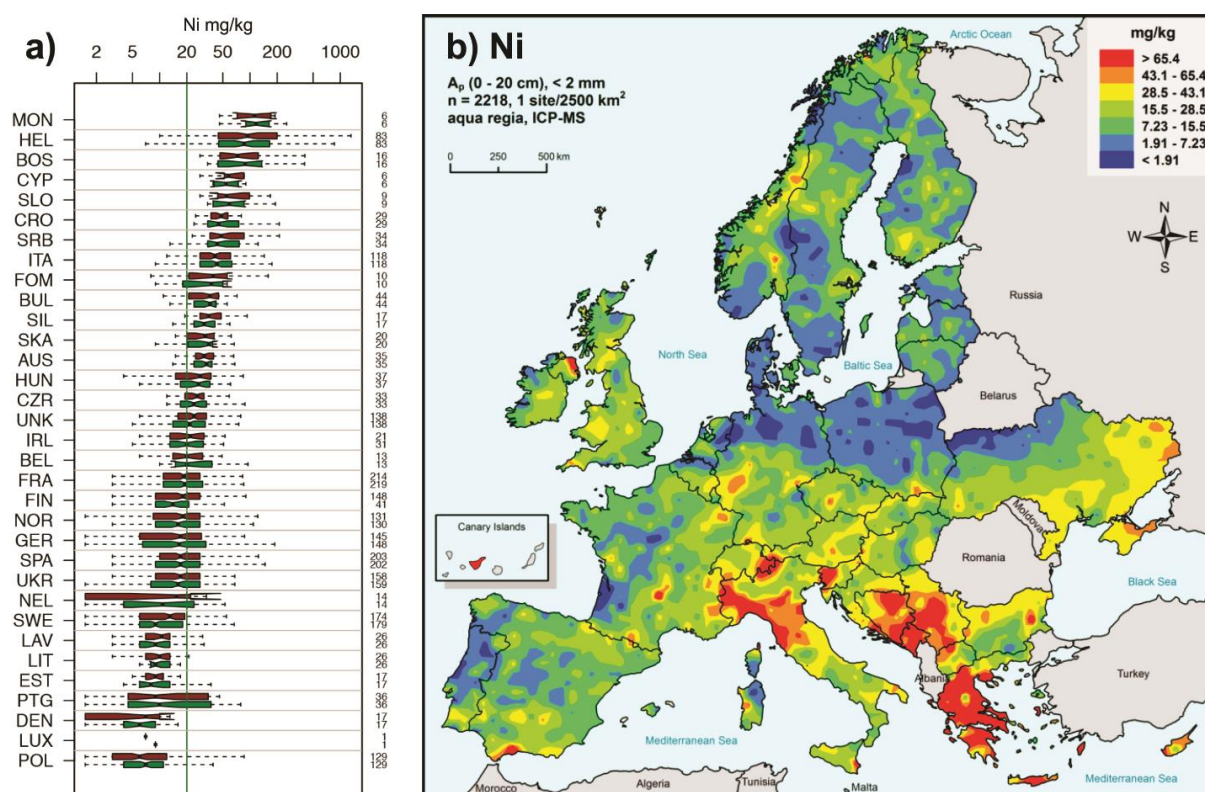


Figura 24 – Aspectos gerais a respeito dos dados geoquímicos de Ni do projeto *Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils* (GEMAS), Europa. a) *Boxplots* das concentrações de Ni em solos agrícolas (marrom) e em solos de áreas de pastagem (verde) da Europa. *Outliers* foram removidos para destacar o corpo central dos dados. Os *boxplots* estão ordenados de acordo com os valores decrescentes de mediana. A linha vertical verde representa a mediana de todos os valores obtidos em áreas de pastagem. Países: AUS: Áustria, BEL: Bélgica, BOS: Bósnia e Herzegovina, BUL: Bulgária, CRO: Croácia, CYP: Chipre, CZR: República Tcheca, DEN: Dinamarca, EST: Estônia, FIN: Finlândia, FOM: Antiga República Iugoslava da Macedônia, FRA: França, GER: Alemanha, HEL: Grécia, HUN: Hungria, IRL: República da Irlanda, ITA: Itália, LAV: Letônia, LIT: Lituânia, LUX: Luxemburgo, MON: Montenegro, NEL: Holanda, NOR: Noruega, POL: Polônia, PTG: Portugal, SIL: Suíça, SKA: Eslováquia, SLO: Eslovênia, SPA: Espanha, SRB: Sérvia, SWE: Suécia, UKR: Ucrânia, UNK: Reino Unido. b) Distribuição espacial das concentrações de Ni em solos superficiais (0-20 cm) agrícolas da Europa. Fonte: Modificado de Reimann *et al.* (2014a, b).

2.3.7.3 Avaliação de risco e identificação de fontes de contaminação

A existência de banco de dados geoquímicos multielementares permite conduzir uma avaliação de risco ambiental capaz de identificar prováveis fontes de contaminação, sejam elas antrópicas ou naturais. Os resultados do projeto GEMAS (Reimann *et al.* 2014a, b) revelaram que os solos de algumas cidades europeias (p. ex., Londres, Paris e Roterdã), e seus entornos, apresentam elevadas concentrações de Hg (Figura 25). Acentuadas concentrações de Hg em solos europeus ocorrem em função de múltiplas fontes e condicionantes (Reimann *et al.* 2014a, b), tais como: i) Antrópicas: instalação de processamento de Hg na cidade de Kiev (Figura 25); ii) Geogênicas: rochas vulcânicas na região que compreende Roma e Nápoles e grandes depósitos de Hg nas regiões de Almadén (A) na Espanha e Monte Amiata (MA) na Itália (Figura 25); iii) Condicionantes ambientais: presença de solos ricos em matéria orgânica na região da Escandinávia e na costa oeste da Escócia e Irlanda (E) (Figura 25).

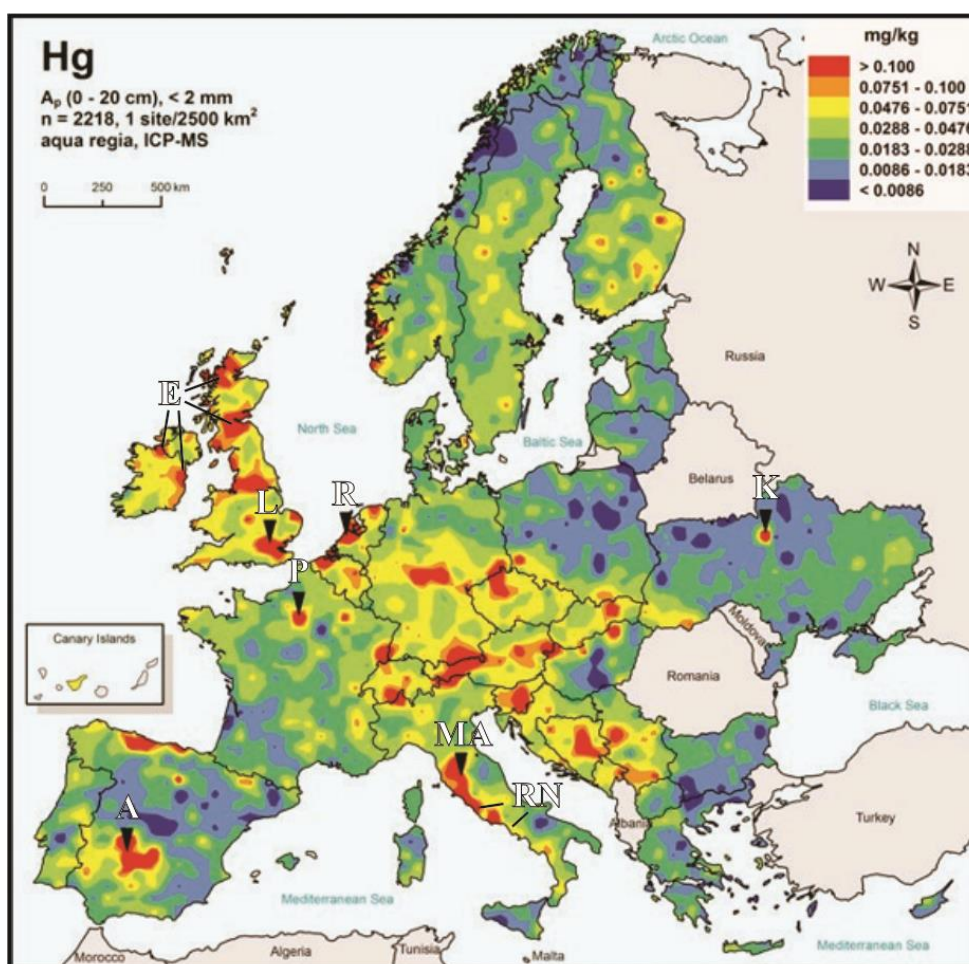


Figura 25 - Avaliação de risco e identificação de poluição antrópica com base nos dados geoquímicos de Hg em solos superficiais (0-20 cm) agrícolas do projeto *Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soils* (GEMAS) na Europa. Algumas grandes cidades são marcadas por apresentar anomalias de Hg, por exemplo, Kiev (K), Londres (L), Paris (P), Roterdã (R), assim como determinadas regiões, como as que compreendem Roma a Nápoles (RN) e Monte Amiata (MA) na Itália, Almadén (A) na Espanha, a região do sudoeste da Escandinávia e a costa oeste de Escócia e Irlanda (E).

Fonte: Modificado de Reimann *et al.* (2014a, b).

De acordo com Reimann *et al.* (2014a, b), impactos antrópicos são difíceis de serem detectados em mapeamentos geoquímicos da escala do projeto GEMAS. Outras regiões sob influência de instalações de fundições de metais e usinas a carvão da Europa permanecem invisíveis nestes mapeamentos geoquímicos de larga escala. Muitas das altas concentrações de Hg observadas nos mapas estão, na verdade, relacionadas a ocorrências minerais ou a tipos específicos de rochas. Em razão disso, os autores citados concluíram que, em escala continental, o impacto antrópico na qualidade dos solos agrícolas é surpreendentemente baixo.

2.3.7.4 Estudos forenses

Amostras de solos são usadas como um tipo de evidência em operações forenses e de inteligência policial. No entanto, os bancos de dados de composição química dos solos de uma determinada região são geralmente escassos, ou até mesmo inadequadas para tal uso. Na Austrália, *rasters* de inúmeros atributos do solo (Figura 26), de alta resolução (~90 m), obtidos pela *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation* (CSIRO) usando mineração de dados (árvores de decisão com modelos lineares particionados e krigagem), foram disponibilizados ao público em geral. Caritat *et al.* (2019) propuseram o uso da técnica *Predictive Soil Provenancing* (PSP; em português, Proveniência Preditiva de Solos) para gerar modelos preditivos da distribuição das propriedades do solo, com o objetivo de reduzir de maneira eficaz a área de proveniência das amostras de solos de investigações forenses. Estes autores mostraram através de um exemplo que a área de uma pesquisa forense foi reduzida para < 10% da área de investigação original com o auxílio deste método.

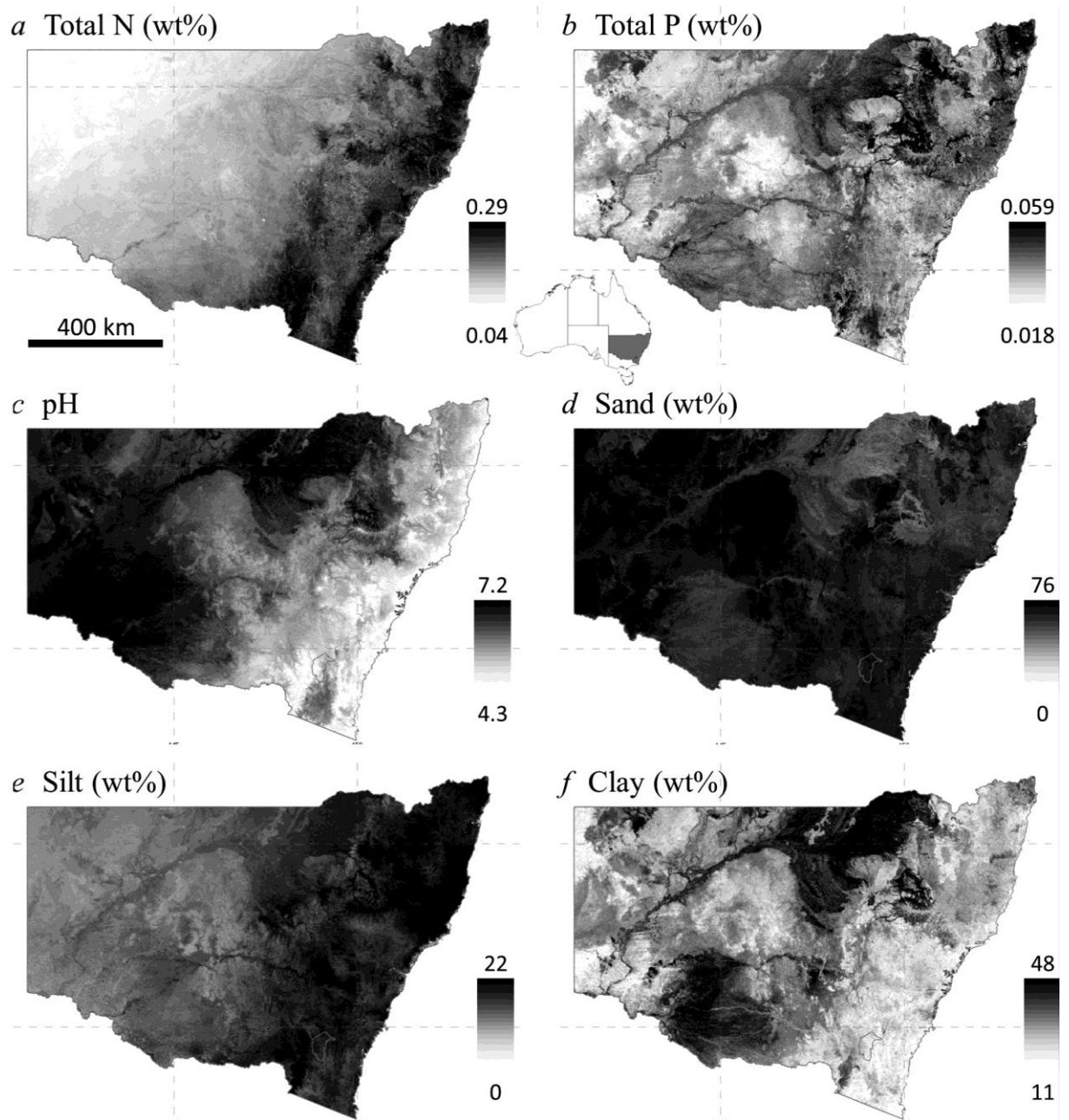


Figura 26 - *Rasters* originais de atributos dos solos (concentrações total de N e P, pH e proporção modal de areia, silte e argila) do estado de Nova Gales do Sul (área hachurada), Austrália.
Fonte: Caritat *et al.* (2019).

2.4 BACKGROUND GEOQUÍMICO

A determinação de valores de *background* geoquímico tem notável relevância e aplicação para várias áreas do conhecimento, indo desde estudos geológicos voltados à exploração mineral, área na qual este termo foi originalmente cunhado, até como guia de orientação para formuladores de políticas ambientais. Estudos de *background* se intensificaram nas últimas décadas em função do avanço da conscientização ambiental global e do fortalecimento dos princípios de sustentabilidade. Com este acentuado crescimento, importantes discussões surgiram na comunidade científica, tais como as definições imprecisas do termo e as várias propostas de procedimentos de quantificação existentes. Estas questões serão discutidas nos tópicos subsequentes.

2.4.1 Um breve histórico e termos relacionados

A conscientização sobre a necessidade de definir valores de referência se desenvolveu em meados do século XX, em resposta a uma tendência crescente por parte de muitos órgãos governamentais em introduzir legislações e regulamentos para impedir, reduzir ou reverter poluições químicas no meio ambiente. Foi neste contexto que o termo *baseline* geoquímico surgiu como balizador das concentrações ditas naturais e não naturais em áreas sob influência antrópica. Contudo, várias definições do termo *baseline* foram apresentadas (Connor *et al.* 1976, Gough & Crock 1997, Gough & Erdman 1983, Tidball *et al.* 1974, Tidball & Ebens 1976). Isso se deu em função da falta de consenso na comunidade científica, provavelmente ocasionada pela ausência de uma padronização metodológica (amostragem e analítica) para este fim.

Em meados da década de 90, foram criados projetos internacionais (p. ex., IGCP 360 e IGCP 259) com o objetivo de estimular a realização de levantamentos geoquímicos globais, seguindo uma metodologia padronizada (Darnley *et al.* 1995). Esta iniciativa proporcionou uma sólida fundação para o estabelecimento de valores de *baseline* geoquímico, usados para representar o ‘estado atual’ do ambiente, de modo que quaisquer alterações geoquímicas posteriores poderiam ser contrastadas e confrontadas com valores de referência (cf. Darnley 1997).

Estudos publicados (Gałuszka & Migaszewski 2012, Reimann *et al.* 2005, Reimann & Caritat 2005, Reimann & Garrett 2005) não apoiam o uso do termo *baseline* geoquímico em função deste dar a falsa impressão da existência de um único limite de concentração (‘linha de base’ horizontal), onde, na verdade, há uma gama de valores que definem um intervalo de valores característico de uma determinada região. Além disso, estes autores destacam a impossibilidade de se definir um único limite que separe as concentrações naturais das não naturais,

sob influência antrópica, em um ambiente heterogêneo. Em função destas inúmeras críticas, o termo *baseline* caiu em desuso, no entanto, ainda é utilizado erroneamente como sinônimo de *background* (Gałuszka & Migaszewski 2012, Nieto *et al.* 2005, Reimann & Garrett 2005).

O termo *background* geoquímico foi originalmente introduzido na prospecção geoquímica para diferenciar a abundância de um elemento químico em zonas de mineralização e rochas adjacentes (Hawkes & Webb 1962). Tais estudos buscam identificar regiões com altos valores de *background* como potenciais alvos prospectivos. Este termo passou a fazer parte fundamental dos estudos ambientais.

Do ponto de vista geoquímico, o *background* seria equivalente a ‘ausência de valores anômalos’ (Matschullat *et al.* 2000). Vários estudos discutem o uso deste termo no campo das ciências ambientais (Gałuszka 2007, Gałuszka & Migaszewski 2012, Reimann & Caritat 2005, Reimann & Garrett 2005). Todavia, uma inspeção mais cuidadosa sobre o termo *background* geoquímico revela não haver uma definição ou acordo claro sobre seu uso. Gałuszka (2007) destacou as diferentes variações no termo *background* utilizadas na literatura e os seus respectivos significados (Tabela 4).

Tabela 4 - Diferentes variações no termo *background* utilizadas na literatura e os seus respectivos significados.

Termos relacionados	Descrição / Fonte
Background Ambiental	“As concentrações de substâncias inorgânicas naturais e substâncias inorgânicas antropogênicas ubíquas no ambiente, representativas da região circundante ao local e não atribuíveis a uma fonte identificável” (Kentucky Energy & Environment Cabinet 2004).
Background Antropogênico	“Concentrações normais observadas em uma região que são resultado de atividades humanas, mas que não estão associadas a uma atividade específica de contaminação”. “Produtos químicos presentes no ambiente devido a atividades humanas que não estão relacionadas a fontes pontuais específicas ou liberações no local” (Naval Facilities Engineering Command - NAVFAC 2002, Portier 2001).
Background Areal	“As concentrações de substâncias perigosas que estão constantemente presentes no ambiente, nas proximidades de um local, que são resultado de atividades antrópicas” (Washington State Department of Ecology 2013).
Background Natural	“A quantidade de substâncias que ocorrem naturalmente no meio ambiente, excluindo aquelas de fontes antropogênicas”. “A concentração de substância perigosa constantemente presente no ambiente que não foi influenciada por atividades humanas localizadas” (Kentucky Energy & Environment Cabinet 2004, Washington State Department of Ecology 2013).
Background de Ocorrência Natural	“Concentrações ambientais de produtos químicos presentes no ambiente que não foram influenciadas pela atividade humana” (NAVFAC, 2002).
Background Pedogeoquímico	“Concentrações naturais de elementos nos solos” (Baize & Sterckeman 2001).
Background Pré-industrial	“... às vezes é usado quando os dados são provenientes de materiais datados e coletados de uma área de estudo antes de uma suposta atividade ‘pré-industrial’” (Reimann & Garrett 2005).
Background Mineralizado	“Em áreas mineralizadas, as concentrações locais de <i>background</i> de elementos metálicos e metaloides em sedimentos de corrente, derivadas do intemperismo e dispersão da mineralização metalífera, geralmente são mais altas que o <i>background</i> regional” (Palumbo-Roe <i>et al.</i> 2016).

Fonte: Modificado de Gałuszka (2007).

Apesar destas inúmeras variações, Matschullat *et al.* (2000) apresentam uma definição geral, amplamente aceita na comunidade científica, como:

“Medida relativa para distinguir as concentrações de ocorrência natural no meio, de um determinado elemento, ou composto químico, e as concentrações dos mesmos analitos sob influência de atividades antrópicas.” (Matschullat *et al.* 2000).

Gałaszka (2007) propõe uma definição que contemple diferentes aspectos do meio físico, além de pontuar propostas metodológicas para a determinação dos valores de *background* (cf. 2.4.2 Métodos de quantificação do *background*):

“Concentração ‘natural’ teórica de uma substância química em uma amostra ambiental específica (ou meio), considerando as variáveis temporais e espaciais da área investigada, que pode ser determinada por métodos diretos, indiretos e integrados.” (Gałaszka 2007).

Apesar de não ser explicitamente citado nas definições acima, diversos autores (Gałaszka 2007, Gałaszka *et al.* 2014, Gałaszka & Migaszewski 2012, Matschullat *et al.* 2000, Reimann *et al.* 2005, Reimann & Caritat 2005, 2017) reconhecem o *background* geoquímico como um intervalo de concentração (Figura 27), ao invés de um único valor, como geralmente é apresentado, correspondente ao limite superior do *background*, também conhecido como *threshold*. No entanto, poucos estudos utilizam e alguns até mesmo discordam, do uso do limite inferior do *background*, talvez em função da sua baixa relevância e/ou de sua não comprovada eficácia.

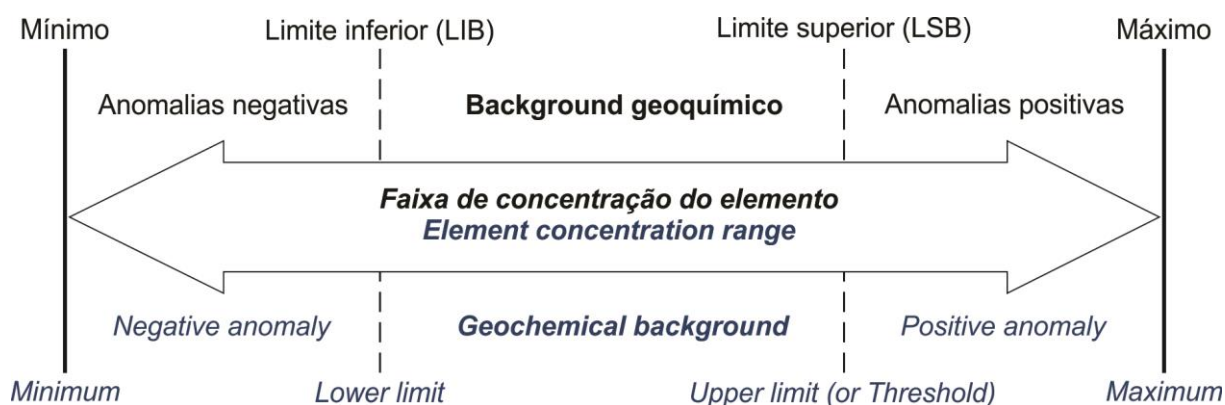


Figura 27 – Representação simplificada do intervalo de concentração do *background* geoquímico, delimitado entre os limites inferior (LIB) e superior (LSB, também conhecido como *threshold*), em relação à faixa de concentração de um elemento específico presente em um determinado meio amostral, ressaltando as suas anomalias geoquímicas negativas e positivas.

Fonte: Modificado de Gosar *et al.* (2019) após Gałaszka *et al.* (2014).

Por outro lado, estas propostas conceituais não contemplam, as condições específicas de realização das análises (p. ex., fração analisada, preparação de amostras, técnicas de digestão e instrumentação analítica). Johnson & Demetriades (2011) ressaltam tais condições como um importante aspecto conceitual, além de destacarem a variabilidade natural do *background*, que deveria se expresso na forma de uma ‘superfície flutuante’:

“Concentração normal de um elemento em um tipo específico de amostra não mineralizada, determinada por uma técnica analítica específica; é uma superfície flutuante ao invés de um determinado valor.” (Johnson & Demetriades 2011).

Um exemplo de como um destes aspectos analíticos influencia nos resultados obtidos está apresentado na Figura 28. A escolha do método de digestão / extração (cf. 2.3.5.1 Métodos de decomposição e protocolos de preparo de amostras) influencia diretamente na resposta analítica esperada com reflexo direto na determinação do *background* geoquímico. A capacidade extrativa da digestão multiácidos ou da digestão com água régia é comparativamente maior do que EDTA ou MMI o que, conseqüentemente, resultaria em concentrações de *background* mais elevadas para um mesmo conjunto de amostras.

É de fundamental importância destacar que esta evolução conceitual se deu em função dos constantes avanços tecnocientíficos observados nas últimas décadas. Tais avanços reforçam a necessidade de promover, cada vez mais, estudos associados a esta temática com o objetivo de estabelecer protocolos uniformes de determinação de valores de *background*.

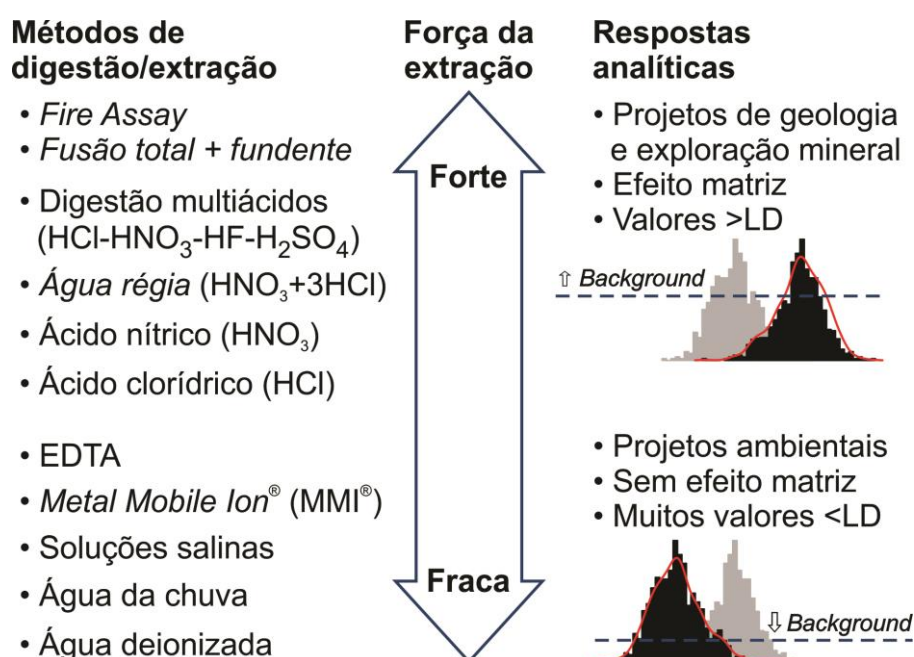


Figura 28 – Diferentes métodos de digestão/extração ordenados segundo as suas respectivas forças de extração em materiais naturais (solos e sedimentos) e a resposta analítica, destacando o efeito esperado nos valores de *background* geoquímico.

Fonte: Baseado em Caritat (2011) e Mann (2010).

2.4.2 Métodos de quantificação do *background*

Vários estudos foram conduzidos com o objetivo de aprimorar ou até mesmo propor novos métodos de determinação de valores de *background* geoquímico (Gałuszka 2007, Matschullat *et al.* 2000, Mrvić *et al.* 2011, Reimann & Garrett 2005, Reimann *et al.* 2005, Zhang *et al.* 2011). Estes métodos variam substancialmente, tanto em termo de processamento dos dados como de resultados (Matschullat *et al.* 2000, Reimann & Garrett 2005). Fica clara a falta de consenso entre os geoquímicos sobre o método a adotar na determinação desses valores. Gałuszka (2007) destaca três abordagens comumente utilizadas na determinação dos valores de *background* (Tabela 5): diretos, indiretos e integrados.

Tabela 5 - Diferentes abordagens para a avaliação do *background* geoquímico destacando as técnicas utilizadas, a representatividade dos valores obtidos e as condições para utilização de cada abordagem.

Abordagem	Técnicas	Representatividade do valor de <i>background</i>	Condições
Direto (geoquímico)	Aspectos históricos e contemporâneos.	Local - Valores fixos (média ou mediana).	Amostras coletadas em regiões isoladas sem influência antrópica.
Indireto (estatístico)	Técnicas usadas para eliminar os valores extremos: Análise de frequência estatística; Análise espacial.	Regional - Intervalo de valores.	Grande conjunto de dados; Requer conhecimento especializado.
Integrado	-	Regional - Limite superior do intervalo de valores.	Os mesmos pré-requisitos das abordagens diretas e indiretas.

Fonte: Baseado em Gałuszka & Migaszewski (2012) e Gałuszka (2007).

Os métodos diretos, também chamados de métodos geoquímicos, usam os valores fixos (p. ex., média ou mediana) obtidos levando em conta aspectos históricos (análise de amostras coletadas antes de uma atividade antrópica específica; p. ex., precursora a um período pré-industrial) e contemporâneos (amostras coletadas em áreas isoladas). Alguns exemplos de amostragem da abordagem direta são: análise química de sedimentos (sedimentos profundos, marinhos, terraços aluviais e rios, entre outros) e horizontes de solos datados por isótopos, núcleos glaciais (perfis de sondagem de gelo), plantas de herbários e anéis de árvores. Uma vantagem dessa abordagem é que os resultados representam os dados reais de medição e não estão sujeitos a nenhum processamento (Gałuszka 2007). Por outro lado, alguns aspectos negativos podem ser destacados. Matschullat *et al.* (2000) consideram esta abordagem pouco atraente em função da subjetividade de seleção de amostras, altos custos, alta carga de trabalho de laboratório e necessidade de conhecimento especializado. Reimann & Caritat (2005)

destacam que para sedimentos de fundo sem a graduação de profundidade ou horizontes profundos dos solos, o empobrecimento em muitos elementos químicos resulta de suas propriedades naturais, não da ausência de poluição antrópica. Além disso, eles consideram que a escolha de áreas isoladas como critério de amostragem é questionável, em função da incerteza quanto à argumentação de que estas áreas estão de fato “livres” de contaminação antrópica.

Os métodos indiretos, também chamados de métodos estatísticos, usam técnicas gráficas e computacionais para eliminar os *outliers* da distribuição dos resultados das análises químicas. Historicamente, a avaliação do *background* geoquímico foi amplamente conduzida pela fórmula clássica média ± 2 *desvio padrão (Faixa normal de distribuição), hoje em desuso (Reimann *et al.* 2005). De qualquer forma, esta fórmula ainda é utilizada como etapa inicial importante antes da aplicação de técnicas estatísticas mais robustas (p. ex., teste de 4σ -*outlier* - 4σ , técnica iterativa 2σ - 12σ , distribuição de função calculada - DFC). Segundo Gałuszka (2007), a abordagem indireta pode ser conduzida por duas vias:

- i. Análise de frequência estatística visando a eliminação de *outliers* da distribuição original dos dados, por meio de inúmeras técnicas estatísticas (cf. Matschullat *et al.* 2000), tais como: técnicas de regressão linear e análise modal, 4σ , 12σ , DFC, Mediana ± 2 *Desvio Absoluto da Mediana (mMAD), *Tukey Inner Fence* (TIF), técnicas baseadas em valores de percentis e curva de probabilidade cumulativa (CPC).
- ii. Análise espacial com o objetivo de visualizar os dados geoquímicos, colocando em evidência o contraste entre as anomalias geoquímicas existentes e as concentrações de *background* regional e favorecendo a delimitação de compartimentos baseados na variação do *background*.

Um recurso que pode ser uma vantagem, mas que, para alguns pesquisadores, pode parecer uma desvantagem, é a grande variedade de técnicas estatísticas disponíveis para a determinação do *background* geoquímico (cf. Matschullat *et al.* 2000). A abordagem estatística é, sem dúvida, a metodologia mais robusta, clara e precisa em comparação com as técnicas da abordagem direta. Em contrapartida, alguns aspectos negativos da abordagem indireta podem ser destacados. Dentre esses, Reimann & Caritat (2005) mencionam que: os processos naturais não são totalmente apreciados; os critérios de qualidade analítica, na maioria dos casos, não são considerados na interpretação dos resultados; e o contexto geoquímico é, de modo geral, voltado ao uso tradicional de exploração e prospecção mineral. Também é questionável se a influência antrópica sempre causa enriquecimento de uma dada substância no ambiente, pois

sabe-se que alguns poluentes podem ser remobilizados dos solos por atividades antrópicas, provocando, assim, o empobrecimento neste meio amostral (Bäckström *et al.* 2004, Norrström 2005).

O método integrado combina os dois métodos discutidos anteriormente, o que significa que as amostras são coletadas em áreas isoladas e os resultados submetidos a cálculos estatísticos. Gałuszka (2007) destaca que a vantagem mais importante do método integrado é a facilidade no processamento dos dados, uma vez que as amostras coletadas em áreas relativamente isoladas não contêm muitos valores extremos e expressam variabilidade geoquímica natural. Esta afirmação não se aplica para regiões com ocorrência de mineralização, visto que a própria natureza geoquímica da região mineralizada favorece a ocorrência de valores anômalos, mesmo em condições isoladas de amostragem. Exemplos como este são citados na literatura (Palumbo-Roe *et al.* 2016, Sahoo *et al.* 2019, 2020b, Salomão *et al.* 2019a, b).

Como mencionado anteriormente, algumas técnicas estatísticas são pouco utilizadas ou até mesmo consideradas desatualizadas. A seguir serão descritos os principais métodos estatísticos utilizados na literatura atual (Ander *et al.* 2013, Nakić *et al.* 2007, Reimann & Caritat 2005, 2017, Reimann *et al.* 2018a, Sahoo *et al.* 2020b, Salomão *et al.* 2018, 2019a) para a determinação dos valores de *background* geoquímico.

2.4.2.1 Tukey's Inner Fence (TIF) e Median \pm 2*Median Absolute Deviation (mMAD)

Um requisito para o uso das técnicas TIF e mMAD é que, para um dado conjunto de dados, o elemento deve seguir uma distribuição normal (Reimann *et al.* 2008, 2018a). Portanto, para usar esses métodos, os dados devem ser previamente transformados para a escala logarítmica comum (Log_{10}). Em seguida, os limites superior e inferior são calculados. O valor resultante é então transformado de volta para a escala original, em mg.kg^{-1} ou %p/p, com a utilização de potência de base 10 elevada aos valores dos limites obtidos. Desta forma, o intervalo de *background* é estabelecido.

O método TIF, originalmente baseado em Tukey (1977), é fortemente recomendado por Matschullat *et al.* (2000) e Reimann *et al.* (2005). Segundo Reimann *et al.* (2005, 2018a), o método TIF depende apenas da distribuição dos dados e permite a definição de valores de *background*, mesmo que nenhum valor anômalo esteja presente, sendo que nestes casos, *threshold* > máximo. O intervalo entre os quartis (*hinges*) superior (Q_3) e inferior (Q_1) do *boxplot* contêm 50% dos dados. Sendo a cerca interna (*Inner Fence*) determinada pela amplitude interquartil ($\text{AIQ} = Q_3 - Q_1$) estendida a 1,5 vezes, e os *whiskers*, também conhecidos

como “bigodes”, superior e inferior definidos como a observação mais distante dentro da cerca interna de cada extremidade da caixa. O limite superior (LSB ou *threshold*) e o limite inferior (LIB) do *background*, com base no método TIF, são calculados seguindo as equações apresentadas na Figura 29.

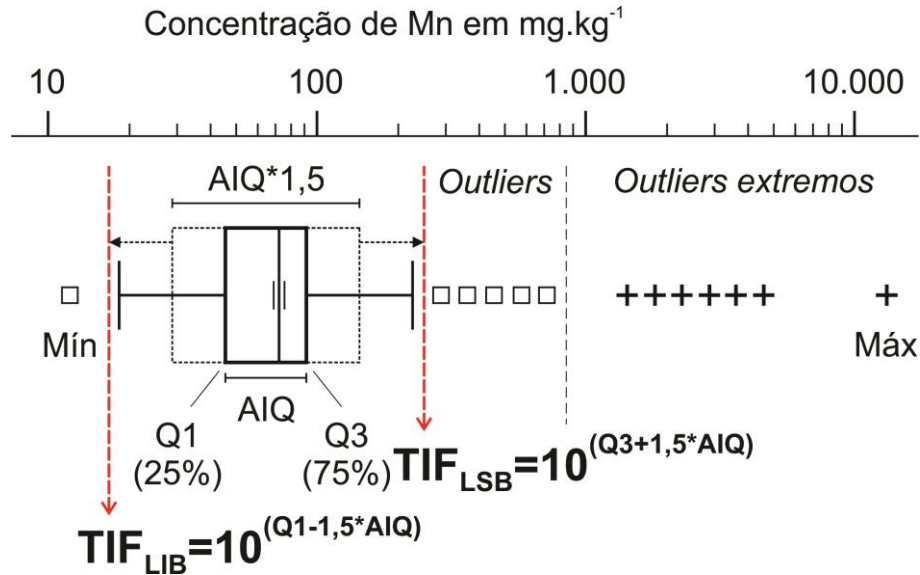


Figura 29 - Representação *boxplot* da técnica Tukey's Inner Fence (TIF) para a determinação dos limites superior (LSB) e inferior (LIB) do *background*. Q3 = terceiro quartil; Q1 = primeiro quartil; AIQ = Amplitude interquartil. Fonte: Elaborado pelo autor. Baseado em Reimann *et al.* (2005) e Rodrigues *et al.* (2013).

O mMAD é considerado o método mais adequado para determinar valores de *background* geoquímico (Reimann *et al.* 2005). Nessa abordagem, o desvio absoluto da mediana (*median absolute deviation* - MAD), calculado com uma constante de 1,48, leva a uma estimativa consistente do desvio padrão (Reimann *et al.* 2018a). Em seguida, o resultado é transformado de volta a escala de concentração original:

$$MAD_{(y)} = 1.48 \cdot \text{mediana}_i |y_i - \text{mediana}_j(y_j)| \therefore mMAD = 10^{(\text{mediana}_{(y)} \pm 2 \cdot [MAD_y])} \quad (1)$$

Reimann *et al.* (2005) sugerem que a técnica $\text{média} \pm 2\sigma$, hoje em desuso, pode ser substituída pelo mMAD, por se tratar de uma técnica mais robusta que minimiza os efeitos de *outliers*. Estes autores constataram que os valores derivados da técnica $\text{média} \pm 2\sigma$ não tem validade estatística quando o número de *outliers* é consideravelmente grande em comparação com o espaço amostral. A técnica TIF é mais informativa se o número real de *outliers* for inferior a 10%, e se a proporção de *outliers* for superior a 15%, apenas o método mMAD terá um desempenho adequado. A Figura 30 mostra uma comparação na capacidade de identificar *outliers* entre os métodos $\text{média} \pm 2\sigma$, mMAD e TIF para dados com uma distribuição simulada log-

normal apresentada em Reimann *et al.* (2005). Note que a técnica mMAD apresenta maior capacidade de detectar outliers, em comparação com as demais técnicas, independentemente do número de amostras (Figura 30a). Além disso, o mMAD também apresenta melhor desempenho na capacidade de detectar outliers com a simulação de aumento progressivo destes (Figura 30b).

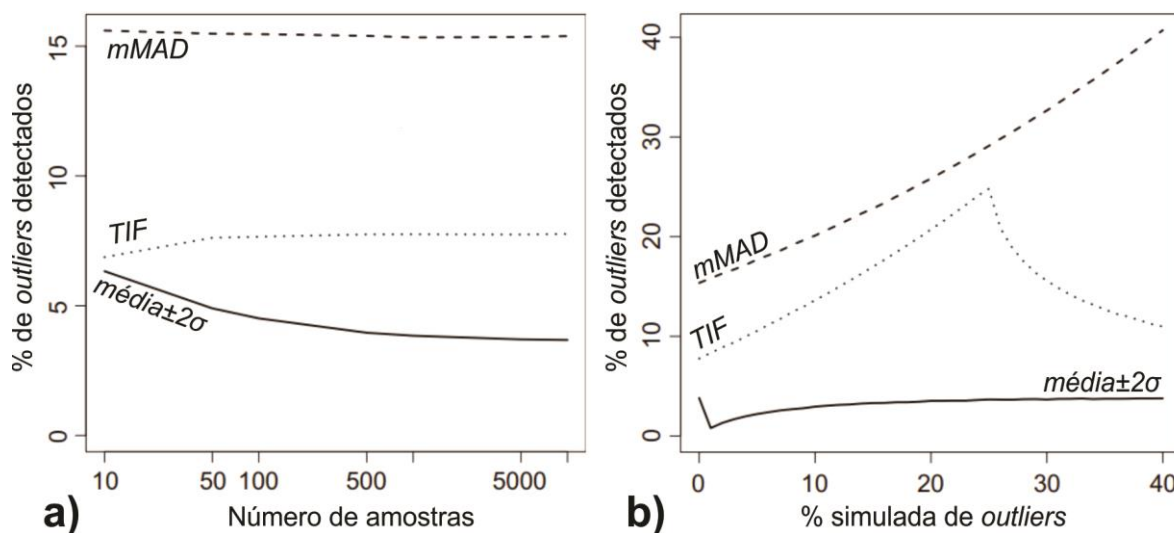


Figura 30 - Comparação entre os métodos $mMAD$, TIF e $média\pm 2\sigma$ na capacidade de identificar outliers. a) Relação entre a variação do espaço amostral ($n = 10$ a 10.000) e porcentagem média de outliers detectados com base em dados simulados com uma distribuição log-normal. b) Relação entre a capacidade de detectar outliers com a progressiva inclusão de outliers em conjunto de dados simulados com distribuição log-normal ($média=10$; $variância=1$; $n=500$). As porcentagens calculadas são baseadas em 1.000 repetições da simulação.

Fonte: Modificado de Reimann *et al.* (2005).

2.4.2.2 Técnica Iterativa- 2σ ($I2\sigma$) e Função de Distribuição Calculada (FDC)

Por muitos anos, as técnicas estatísticas $I2\sigma$ e FDC foram recomendadas para a determinação de valores de referência. No entanto, a dificuldade em processar os dados de forma correta fez com que estas técnicas fossem deixadas de lado (Matschullat *et al.* 2000). O *freeware Excel VB Background*[®], desenvolvido por Nakić *et al.* (2007), consiste em algoritmos que automatizam o processamento de dados geoquímicos para a determinação do *background* por esses métodos. A Figura 31 exhibe as principais etapas usadas na estrutura Macro do programa para o cálculo do *background* segundo os métodos $I2\sigma$ e FDC (cf. Nakić *et al.* 2007).

As únicas informações necessárias para o início do processamento dos dados e quantificação do *background* são os resultados analíticos de um determinado elemento químico e o *Bin* (intervalo de classes) do mesmo conjunto de dados. Nakić *et al.* (2007) afirmam que o valor de *Bin* pode ser escolhido arbitrariamente, dependendo apenas da distribuição do elemento químico sob análise. No entanto, alguns estudos estatísticos sugerem equações matemáticas capazes de fornecer valores apropriados para o intervalo de classes. Um exemplo

disso é o cálculo de número k de intervalos para cada conjunto de observações com n valores utilizando a tradicional equação de Sturge (k). O *Bin* é obtido pela divisão do valor da amplitude do conjunto de dados pelo número de intervalos k :

$$k = 1 + 3.322 \cdot (\log_{10}n) \quad \therefore \quad Bin = \frac{Max - Min}{k} \quad (2)$$

Após o cálculo do *background*, os resultados obtidos por ambos os métodos são verificados por meio do teste de Lilliefors (1967), para um nível de significância de $\alpha = 0,5$. Este procedimento é utilizado para testar a adequação do ajuste dos dados considerados como representativos do *background* a uma distribuição normal.

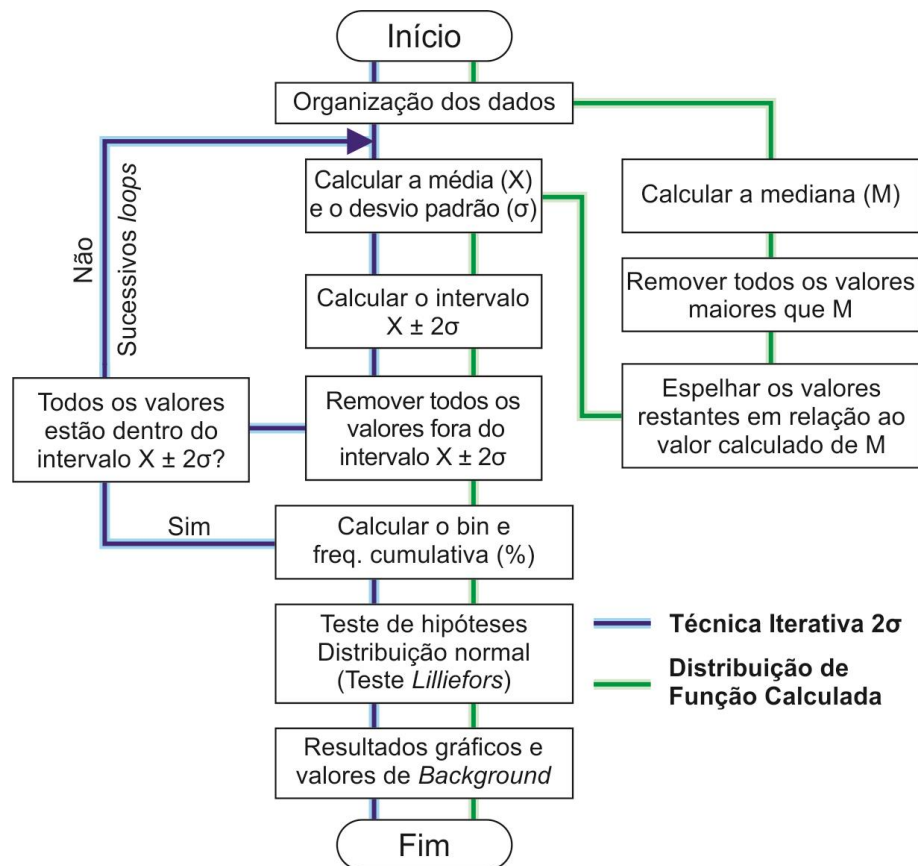


Figura 31 – Fluxograma das etapas codificadas no *freeware* Excel VB Background® para o cálculo dos valores de *background* geoquímico pelos métodos Técnica Iterativa 2σ e Distribuição de Função Calculada. Fonte: Modificado de Nakić *et al.* (2007).

Importante destacar que os dois métodos apresentam critérios centrais distintos. Enquanto o método $I2\sigma$ utiliza sucessivos *loops* para a remoção de dados fora do intervalo $média \pm 2 \cdot \sigma$, neste caso, direcionando o *background* para a moda da distribuição (Matschullat

et al. 2000, Nakić *et al.* 2007, 2010), a técnica FDC utiliza como critério central a mediana da série de dados, com a premissa de que os valores entre o mínimo e a mediana estão livres de influência antrópica que, por sua vez, tendem a causar enriquecimentos no ambiente natural gerando assimetria positiva em uma curva normal (Matschullat *et al.* 2000, Nakić *et al.* 2007). No entanto, esta premissa é completamente questionável em função da impossibilidade de afirmar que influências antrópicas irão provocar enriquecimento superior a mediana da distribuição. Além disso, alguns fatores antrópicos podem provocar o empobrecimento de alguns elementos no meio (Bäckström *et al.* 2004, Norrström 2005), o que certamente iria influenciar os valores entre o mínimo e a mediana, contradizendo a premissa da técnica FDC.

2.4.2.3 Técnicas baseadas em percentis e curva de probabilidade cumulativa (CPC)

O método mais simplista para derivar valores de *background* é o de técnicas baseadas em valores de percentis. Esta abordagem foi detalhadamente discutida em Ander *et al.* (2013) e vem sendo utilizada em inúmeros trabalhos mais para a definição de valores guias, do que de valores de *background* propriamente ditos (Reimann & Caritat 2005, 2017, Reimann *et al.* 2018a, Sahoo *et al.* 2020b, Salomão *et al.* 2018, 2019a). A Figura 32a mostra a relação entre uma distribuição normal hipotética e valores de percentis associados. Alguns pesquisadores sugerem o uso dos percentis 90° (P90), 95° (P95) e 98° (P98) para a definição de *threshold* (cf. Ander *et al.* 2013). O P98 e o P95 consideram que, respectivamente, 2% e 5% das amostras são *outliers*. Os resultados obtidos a partir das técnicas P98 e P95 se aproximam dos valores obtidos pelo método clássico $média \pm 2\sigma$ para uma distribuição normal e log-normal, respectivamente (Barnett & Lewis 1994, Reimann *et al.* 2005, Reimann & Caritat 2017). O P90 e o percentil 75° (P75) foram sugeridos pelo Brasil (2009) como diretrizes para o cálculo de Valor de Referência de Qualidade - VRQ¹. No entanto, as abordagens baseadas em percentis não apresentam uma justificativa científica válida para considerar obrigatoriamente uma porcentagem fixa, variável de 2, 5 ou 10%, das amostras como *outliers* (Reimann *et al.* 2018a, Salomão *et al.* 2020a). No Reino Unido, o P95 foi utilizado com a técnica CPC na identificação de concentrações contrastantes com a variação natural do *background* (Ander *et al.* 2013, Cave *et al.* 2012, Johnson *et al.* 2012).

O método CPC foi originalmente baseado na técnica estatística de Lepeltier (1969), tendo como base a avaliação gráfica de probabilidade acumulada em escala logarítmica (Figura

¹ Valor de Referência de Qualidade (VRQ): “Valor de Referência de Qualidade-VRQ: é a concentração de determinada substância que define a qualidade natural do solo, sendo determinado com base em interpretação estatística de análises físico-químicas de amostras de diversos tipos de solos” (Brasil 2009).

32b, c). Este método foi inicialmente utilizado para fins de exploração mineral, no entanto, ele é igualmente válido para estudos de *background* geoquímico (Matschullat *et al.* 2000). Este método baseia-se na suposição de que os elementos químicos comumente apresentam distribuição assimétrica positiva, seguindo uma distribuição log-normal. Desta forma, desvios da distribuição dos dados em gráficos de probabilidade cumulativa poderiam indicar a separação de populações. Segundo Matschullat *et al.* (2000), o valor de *background* corresponderia à faixa de distribuição da função de probabilidade não “perturbada”. A delimitação desta faixa se dá pela identificação de mudanças no ângulo de inflexão da reta e/ou quebra na progressão dos dados. Reimann *et al.* (2005) recomendam o uso de gráficos bilogárítmicos para elementos que apresentem coeficiente de variação elevado (>100%). Este método, apesar de ser robusto, apresenta algumas limitações (Matschullat *et al.* 2000, Reimann *et al.* 2005, Reimann & Caritat 2017): i) não é recomendado para pequenos conjuntos de dados ($n < 50$); ii) exige avaliação de um especialista; iii) Envolve apreciável dose de subjetividade (Figura 32b, c).

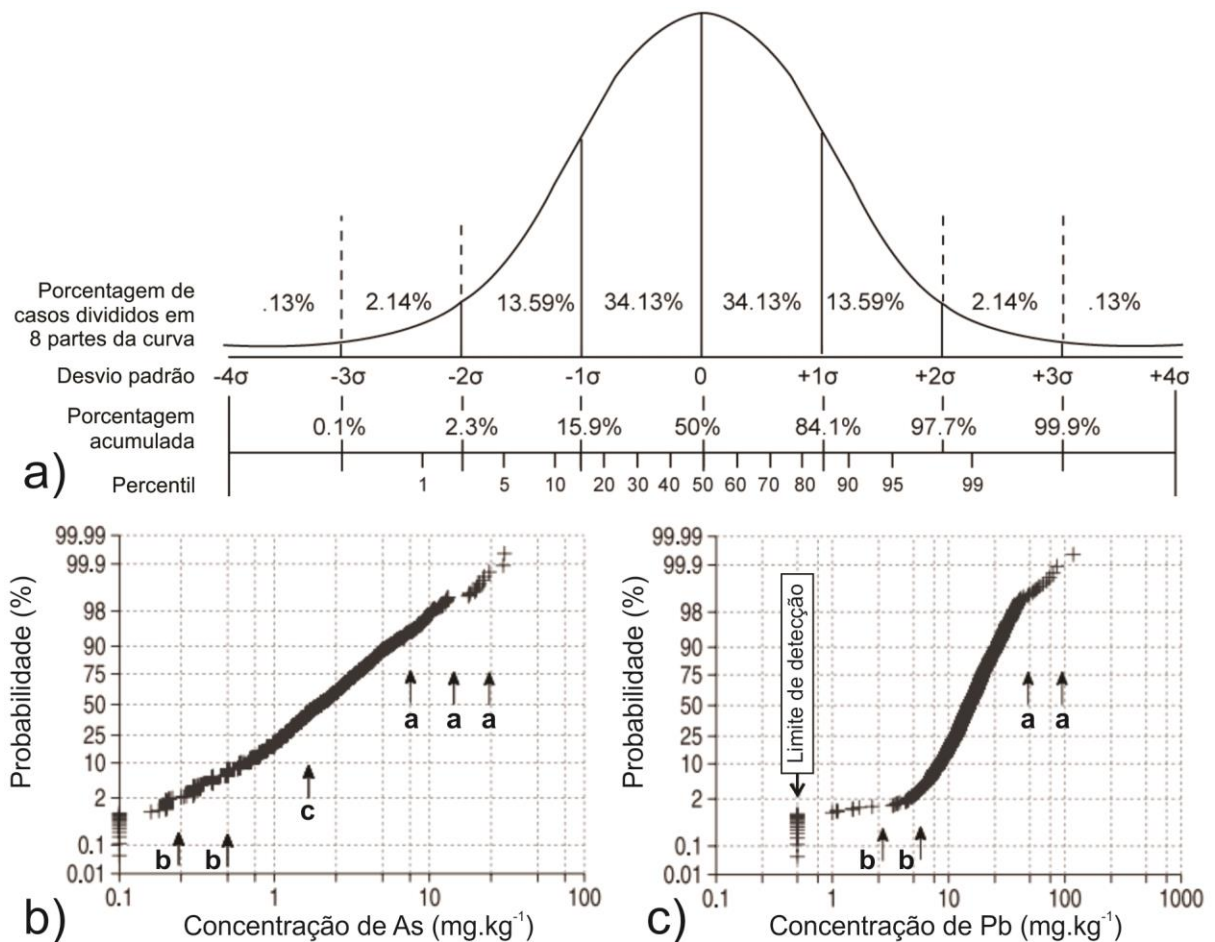


Figura 32 – Representação da relação entre uma curva de distribuição normal e valores de desvio padrão, percentagem acumulada e percentis (a). Gráficos de probabilidade cumulativa das concentrações de As (b) e Pb (c) em solos superficiais do projeto *Baltic Soil Survey* (BSS). As setas ‘a’, ‘b’ e ‘c’ marcam alguns possíveis limites sugeridos pelos autores, sejam eles superior ou inferior do *background*, ou até mesmo por subpopulações. Fonte: a) modificado de Koch e Link (2002). b e c) modificado de Reimann *et al.* (2005).

2.5 ANÁLISE DE DADOS GEOQUÍMICOS

Os avanços tecnológicos aliados à modernização de *softwares* capazes de executar equações matemáticas para um grande conjunto de dados (*Big Data*) favorecem a utilização de técnicas estatísticas cada vez mais robustas na análise de dados. Entretanto, trabalhar com banco de dados geoquímico requer o estabelecimento de algumas premissas importantes que, se desconsideradas, podem levar à má interpretação dos dados (Aitchison *et al.* 2000, Buccianti & Grunsky 2014, Reimann *et al.* 2002, 2008). Nos tópicos subsequentes serão descritas as principais etapas de preparação do banco de dados necessárias para a quase totalidade das análises estatísticas, os conceitos gerais e premissas que regem a análise estatística de dados geoquímicos composicionais, as principais técnicas (geo)estatísticas multivariadas usadas na identificação de padrões geoquímicos e, por fim, os principais métodos de cartografia geoquímica.

2.5.1 O efeito de escala

Um banco de dados geoquímico consiste em uma combinação de elementos maiores, menores e traço, que naturalmente apresentam diferentes faixas de concentração (cf. 2.2.2 A tabela periódica e a classificação dos elementos químicos). Por exemplo, 32 mg.kg⁻¹ de Ni indicam que em 1.000.000 de gramas da amostra analisada existem 32 gramas de Ni. Desta forma, para alterar o intervalo dos dados dever-se-á multiplicar ou dividir todos os valores por uma constante com o objetivo de padronizar as unidades dos elementos a serem inseridos em uma análise estatística robusta. Ao multiplicar os valores originalmente expressos em % peso por 10.000, muda-se a unidade para mg.kg⁻¹, modificando conseqüentemente a escala de observação sem alterar a distribuição do elemento químico (Reimann *et al.* 2008). No entanto, os elementos maiores dominariam completamente os resultados de várias técnicas multivariadas (cf. 2.5.4 Técnicas estatísticas) em função dos elevados valores obtidos, caso nenhuma mudança fosse feita. Em razão disso, as variáveis precisam ser levadas a uma escala comparável, por meio de transformações matemáticas.

2.5.2 Técnicas de substituição e imputação para dados censurados

Um problema comum na análise de dados geoquímicos é a existência de dados censurados, que correspondem a resultados abaixo do limite de detecção inferior (LDI), ou,

raramente, acima do limite de detecção superior (LDS) do método analítico. Na prática, é o LDI que mais influencia negativamente nas análises estatísticas. Além disso, são geralmente os elementos de grande interesse que contêm o maior número de valores abaixo do LDI (p. ex., Au, B, Cd, S e Sb). Em contrapartida, em projetos de geoquímica ambiental e estudos aplicados, o LDS é altamente relevante quando referente a análises químicas de amostras de minério ou de outros meios amostrais em áreas contaminadas.

A escolha dos procedimentos analíticos visando fornecer limites de detecção adequados é uma das considerações mais importantes no planejamento de qualquer estudo geoquímico. Diferentes técnicas analíticas terão distintos limites para o mesmo elemento, assim como diferentes laboratórios podem apresentar distintos limites para o mesmo elemento, usando a mesma técnica analítica (Eggen *et al.* 2019). Existe também uma forte influência do modelo do instrumento utilizado, do técnico de laboratório responsável por executar as análises e da relação sólido-líquido em função do método de dissolução da amostra (Reimann *et al.* 2008).

É questionável a inclusão de elementos que apresentam apreciável quantidade de valores abaixo do LDI em análises estatísticas robustas, pois uma proporção considerável de todos os dados com um valor idêntico pode influenciar seriamente uma estimativa de correlação. Reimann *et al.* (2008) compilaram algumas estratégias utilizadas para lidar com este tipo de dado:

- i. Excluir as variáveis ou todas as amostras que conttenham ‘<LDI’ do banco de dados.
- ii. Marcar todas as observações ‘<LDI’ como ausentes.
- iii. Substituir todos os valores ‘<LDI’ e ‘>LDS’ por $LDI/2$ e $3*LDS/2$, respectivamente, para cada uma das variáveis independentes.
- iv. Predição dos valores entre $[0, LDI]$ por meio de técnicas de imputação.

Por razões óbvias, as duas primeiras estratégias devem ser evitadas ao máximo. Já a estratégia de substituir os valores ‘<LDI’ por $LDI/2$ (Figura 33b) e ‘>LDS’ por $3*LDS/2$, também conhecida como técnica de substituição simples (Keith *et al.* 1983), ainda que imperfeita, é considerada uma solução prática para muitas aplicações (Reimann & Caritat 2017, Reimann *et al.* 2018b, a, Sahoo *et al.* 2020a, b, Salomão *et al.* 2019a, b). Helsel e Hirsch (1992) e Helsel (2005) fornecem uma descrição detalhada dos problemas envolvidos e possíveis soluções (Figura 33b). Estudos recentes (Aitchison *et al.* 2000, Albaladejo *et al.* 2007, Chen *et al.* 2018, Martín-Fernández *et al.* 2012, Palarea-Hron *et al.* 2010, Templ *et al.* 2016) sugerem o uso de técnicas modernas de imputação de dados baseadas em modelagem e regressão para a substituição dos valores não detectados ou ausentes no banco de dados (Figura 33c).

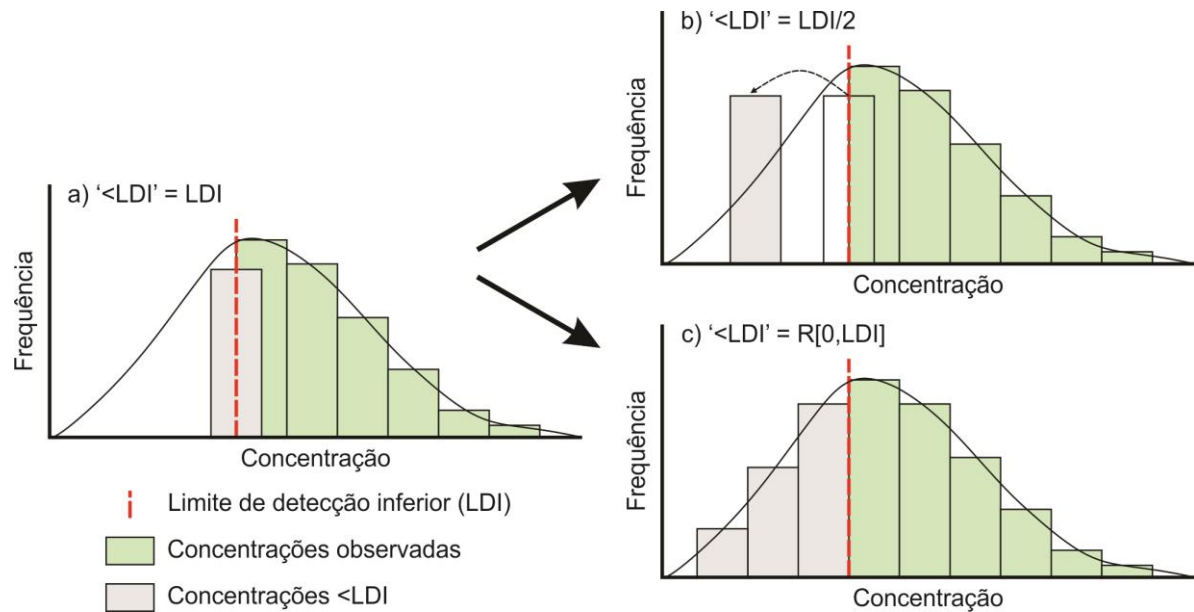


Figura 33 – Histogramas exemplificando: a) uma distribuição log-normal padrão com a presença de dados censurados; b) o efeito da substituição simples (p. ex., ' $\langle \text{LDI} \rangle$ ' por $\text{LDI}/2$); c) representação de métodos robustos de imputação na substituição dos valores ' $\langle \text{LDI} \rangle$ ' por valores $R[0, \text{LDI}]$.
 Fonte: Baseado em Keith *et al.* (1983), Helsel e Hirsch (1992) e Helsel (2005).

2.5.3 Transformação dos dados

As transformações de dados são operações matemáticas relativamente simples, frequentemente necessárias para análise de dados multivariados. Existem várias razões para realizar transformações, tais como: i) aproximação de uma distribuição normal; ii) alguns métodos estatísticos exigem comparabilidade da variância e/ou média; iii) para buscar representações gráficas que abranjam o mesmo intervalo de dados. As transformações podem condicionar os dados para que eles atendam melhor a esses requisitos.

2.5.3.1 Transformações não lineares

Existem várias técnicas de transformações não lineares relatadas na literatura (Reimann *et al.* 2008), tais como: transformações logarítmicas simples (p. ex., logaritmo comum – Log_{10} , logaritmo neperiano - Ln), raiz quadrada, potência fracionada, *Box-Cox*, *Logit* e *Z-score*. De forma geral estas transformações reduzem as variáveis para uma escala de medida semelhante e sem dimensão, preservando suas curvas de distribuição e comportamento estatístico. No entanto, estas transformações não são suficientes para análises estatísticas multivariadas robustas, por não eliminarem o efeito de fechamento, o que pode resultar no aparecimento de “correlações espúrias” (do inglês “*spurious correlations*”) no conjunto de dados (Filzmoser *et al.* 2010, Reimann *et al.* 2012b). Desta forma, utilizar transformações matemáticas capazes de lidar com sistemas numericamente fechados é o mais adequado.

2.5.3.2 Transformações por razões logarítmicas para sistemas numericamente fechados

Dados geoquímicos são composicionais por natureza. Como visto no tópico 2.2.2 A tabela periódica e a classificação dos elementos químicos, os elementos químicos são apresentados em diferentes formas e suas concentrações expressas sob diferentes notações, associadas diretamente à abundância do elemento no meio analisado. De acordo com Grunsky & Caritat (2017, 2019), existem duas limitações notáveis em relação ao uso de dados geoquímicos na forma de percentagens: i) Os dados são restritos ao espaço numérico positivo e devem somar uma constante de 100%; ii) Quando um valor (proporção) muda, os valores de um ou mais dos outros constituintes também devem mudar para manter a soma constante (100% ou 1.000.000 mg.kg⁻¹). Desta forma, dados geoquímicos são classificados como composições regionalizadas, que obedecem à seguinte definição matemática (3):

$$\vec{Z}_{(u)} = [Z_{1(u)}, Z_{2(u)}, \dots, Z_{D(u)}]; \left\{ \begin{array}{l} Z_{i(u)} \geq 0; i = 1, 2, \dots, D, \quad u \in A \\ \sum_{i=1}^D Z_{i(u)} = m \end{array} \right. \quad (3)$$

onde ' $Z_{i(u)}$ ' representa o i -ésimo componente medido em um local ' u ' dentro da área de estudo ' A ' e ' m ' é a soma constante.

Dados composicionais são essencialmente multivariados, ou seja, cada componente representa a contribuição relativa de algumas partes que formam um todo (Pawlowsky-Glahn & Olea 2004). O problema da “soma constante” (também conhecida como “efeito de fechamento”, do inglês “*closure effect*”) leva a medidas estatísticas não confiáveis, comprometendo as análises multivariadas (Grunsky & Caritat 2017, 2019). O uso de razões logarítmicas (do inglês “*log-ratio*”) minimiza o efeito de fechamento, além de reduzir a ocorrência de correlações espúrias, tornando o tratamento estatístico mais favorável a interpretações (Pawlowsky-Glahn & Egozcue 2016, Pawlowsky-Glahn & Olea 2004, Tolosana-Delgado 2005).

O uso de transformações por razões logarítmicas se faz necessário pela necessidade de definir/calcular o momento (p. ex., variância e covariância) de variáveis aleatórias, úteis para caracterizar distribuições de probabilidade e para avaliar corretamente comportamentos multivariados (Aitchison 1986, Egozcue *et al.* 2003). Existem vários tipos de transformações de razão logarítmica relevantes para estudos geoquímicos: *pairwise log-ratio* (pwlr, razão logarítmica em pares), *additive log-ratio* (alr, razão logarítmica aditiva) e *centered log-ratio* (clr, razão logarítmica centrada) propostas por Aitchison (1986) e *isometric log-ratio* (ilr, razão logarítmica isométrica), proposta por Egozcue *et al.* (2003).

Todas as transformações por razão logarítmica apresentadas acima são isomórficas e garantem invariância de escala e coerência subcomposicional, as duas principais propriedades para dados composicionais (Egozcue *et al.* 2003, Galletti & Maratea 2016a). Estas transformações apresentam vantagens e desvantagens amplamente discutidas na literatura (Boente *et al.* 2018, McKinley *et al.* 2016). Por natureza, estas transformações são combinações lineares dos componentes em escala logarítmica com coeficientes somados a zero:

$$\xi_{(u)} = \sum_{i=1}^D \alpha_i \ln(Z_{i(u)}); \sum_{i=1}^D \alpha_i = 0; \alpha_i \in \mathbb{R} \quad (4)$$

A transformação *pwlr* é definida segundo a equação abaixo:

$$pwlr(\vec{Z}_{(u)}) = \begin{bmatrix} 0 & \ln\left(\frac{Z_{1(u)}}{Z_{2(u)}}\right) & \cdots & \ln\left(\frac{Z_{1(u)}}{Z_{D(u)}}\right) \\ \ln\left(\frac{Z_{2(u)}}{Z_{1(u)}}\right) & 0 & \cdots & \ln\left(\frac{Z_{2(u)}}{Z_{D(u)}}\right) \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ \ln\left(\frac{Z_{D(u)}}{Z_{1(u)}}\right) & \ln\left(\frac{Z_{D(u)}}{Z_{2(u)}}\right) & 0 & 0 \end{bmatrix} = [\xi_{ij(u)}; i < j = 1, 2, \dots, D] \quad (5)$$

A transformação *alr* é definida como o logaritmo da razão de todas as partes sobre um valor fixo:

$$alr_{(\vec{Z}_{(u)})} = \log\left(\frac{Z_{1(u)}}{Z_{D(u)}}, \frac{Z_{2(u)}}{Z_{D(u)}}, \dots, \frac{Z_{D-1(u)}}{Z_{D(u)}}\right) \quad (6)$$

P Para uma composição de D partes, tem-se $(D - 1)$ componentes. Além disso, esta transformação é assimétrica, devido à escolha arbitrária do denominador (p. ex., mudando o denominador, a transformação em si e seu mapeamento também mudam), porém não é uma transformação isométrica, o que significa que as distâncias não são preservadas (Buccianti & Grunsky 2014). Um dado é projetado no espaço euclidiano simples e sua interpretação deve ser feita em termos de coordenadas oblíquas não ortogonais, o que dificulta sua análise. Galletti & Maratea (2016b) concluíram que a transformação *alr* é, na realidade, mal condicionada, além de amplificar os erros relativos, em alguns casos por um fator inerente ao cálculo.

A transformação clr é por definição o logaritmo da razão de cada parte sobre a média geométrica de todas as partes, obtidas por meio da seguinte equação:

$$clr_{(\vec{z}_{(u)})} = \ln \left(\frac{\vec{z}_{(u)}}{\sqrt[D]{\prod_{i=1}^D z_{i(u)}}} \right) \quad (7)$$

Diferentemente da alr, a transformação clr é simétrica e o número de componentes é igual ao número de partes D . Como os componentes reais D no espaço euclidiano somam zero, os dados transformados via clr são projetados em um subespaço \mathbb{R}^D , também conhecido como hiperplano, produzindo uma matriz de covariância singular. Notavelmente, clr é uma transformação isométrica, o que significa que as distâncias são preservadas, mesmo se os dados projetados estiverem dentro de um subespaço dimensional $D - 1$. Entretanto, clr não fornece uma base ortonormal, o que dificulta as interpretações dos dados transformados, e faz com que não seja muito recomendada para modelagem paramétrica (Buccianti & Grunsky 2014).

A transformação ilr foi proposta com a premissa de trabalhar com bases ortonormais e suas coordenadas correspondentes. A transformação ilr é definida segundo a seguinte equação:

$$ilr(\vec{z}_{(u)}) = V \cdot clr(\vec{z}_{(u)}) \quad (8)$$

onde V representa a matriz $D \times (D - 1)$ cujas colunas são vetores ortogonais em pares, com cada somatória igual a zero. A transformação ilr mapeia uma base ortonormal do simplex de base canônica $\mathbb{R}^{(D-1)}$, preservando distâncias e ângulos no espaço euclidiano. As bases ortonormais permitem uma fácil interpretação dos componentes como coordenadas em relação aos eixos ortogonais, mesmo que não sejam fáceis de derivar.

As coordenadas ilr dos elementos do simplex permitem um tratamento eficaz e prático dos dados composicionais (Egozcue *et al.* 2003). As transformações clássicas clr e alr foram utilizadas de maneira semelhante para analisar dados composicionais sem partes zero, sendo estas funções bijetivas, permitindo assim a representação de composições no espaço real. No entanto, a transformação clr, que é isométrica, permanece restrita a um subespaço e a transformação alr, levando a uma representação livre de restrições, não é isométrica. A única dificuldade no uso da transformação ilr é a seleção da base de referência ortonormal.

2.5.4 Técnicas estatísticas uni e multivariadas

As principais técnicas estatísticas multivariadas usadas na identificação de padrões geoquímicos são: Análises de correlação, análise de regressão, análise de agrupamento, análise fatorial e análise de componentes principais. Estas não são as únicas técnicas estatísticas usadas para avaliar o comportamento multielementar, no entanto, incontestavelmente, são as mais utilizadas na análise de dados geoquímicos.

2.5.4.1 Análises de correlação, regressões e testes estatísticos

O objetivo da análise de correlação é estimar a relação entre qualquer par de variáveis. Três métodos clássicos são amplamente utilizados para a determinação do coeficiente de correlação (cf. Reimann *et al.* 2008; e referências citadas): Pearson, Spearman e Kendall. Esses métodos resultam em um número entre -1 e +1 que expressa a relação entre as duas variáveis, ± 1 representa uma relação muito forte (1:1) e 0 indica que não existe uma relação sistemática entre as duas variáveis (Figura 34). Alguns coeficientes de correlação podem indicar uma falsa relação entre as variáveis, sendo estes considerados não significativos (Figura 34). Para determinar se a correlação é significativa, compara-se o p_{valor} ao nível de significância ($\alpha = 0,05$). A correlação é estatisticamente significativa se $p_{\text{valor}} \leq \alpha$; caso contrário, não é possível concluir que a correlação é diferente de 0. As relações entre duas variáveis são melhor visualizadas em um gráfico de dispersão, pois, ao se trabalhar com muitas variáveis, matrizes de correlação podem eficientemente resumir os vários coeficientes de correlação obtidos (Figura 34).

Na análise de regressão, modelam-se as relações entre uma variável de interesse e outras variáveis medidas. Um modelo matemático pode ser usado para prever valores para a variável de interesse, usando as informações de outras variáveis. A Figura 35a mostra um gráfico de dispersão das concentrações de Cu em musgos (variável independente) usadas para prever as concentrações de Ni em musgos (variável dependente) em um modelo de regressão linear para os dados do Projeto Kola (Reimann & Caritat 2005), realizado no extremo norte da Europa. Neste mesmo exemplo, os resíduos (desvios entre os valores medidos e os estimados da variável de interesse) gerados desta regressão foram submetidos a uma avaliação espacial (Figura 35b), de modo a identificar diferentes padrões de desvios no conjunto de dados.

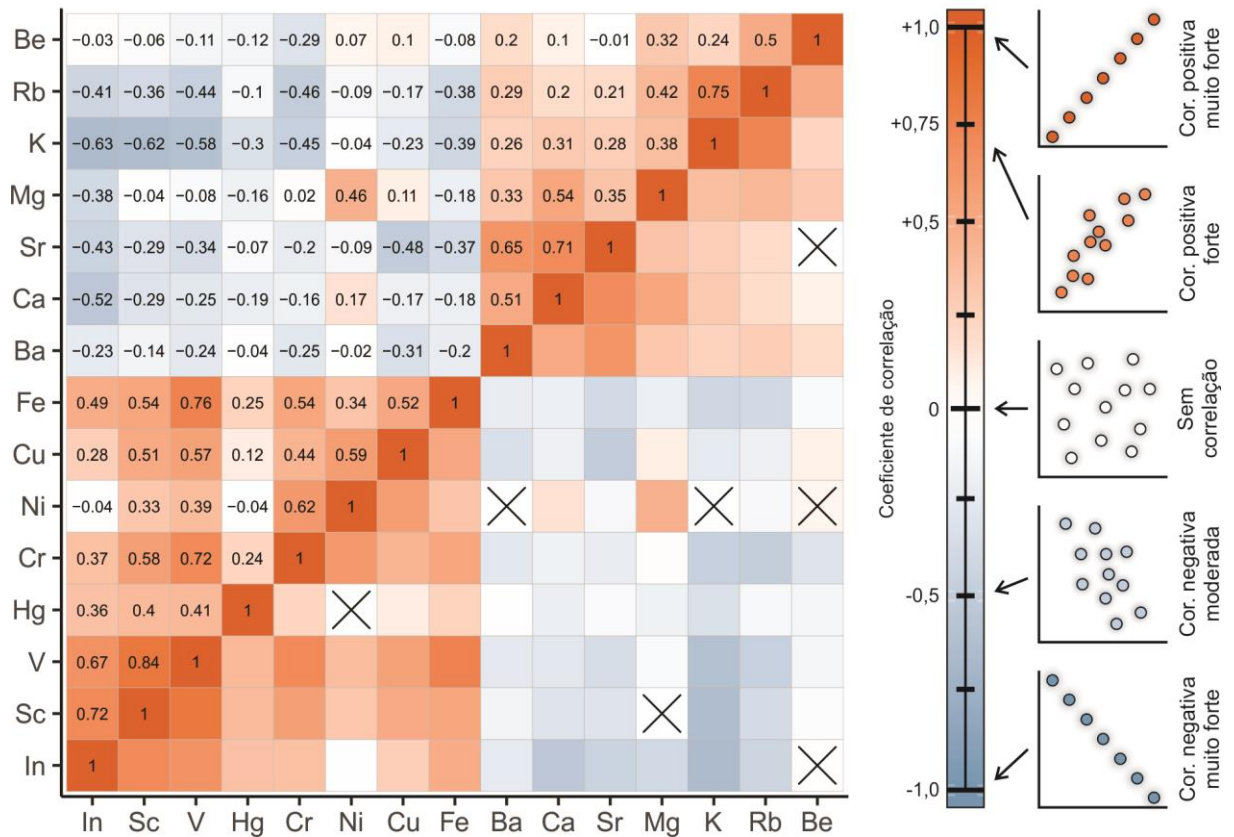


Figura 34 - No lado esquerdo está apresentado uma matriz de correlação de Spearman para 15 elementos químicos em sedimentos de corrente usando dados transformados pela razão logarítmica centrada. 'X' representa correlações não significativas para α igual a 0,05. No lado direito consta uma escala graduada bicolor, as tonalidades de laranja representam as correlações positivas, enquanto que as azuis as correlações negativas. Uma representação hipotética de dispersão entre duas variáveis ilustra uma aproximação a um determinado valor de coeficiente de correlação. Fonte: Elaborado pelo autor.

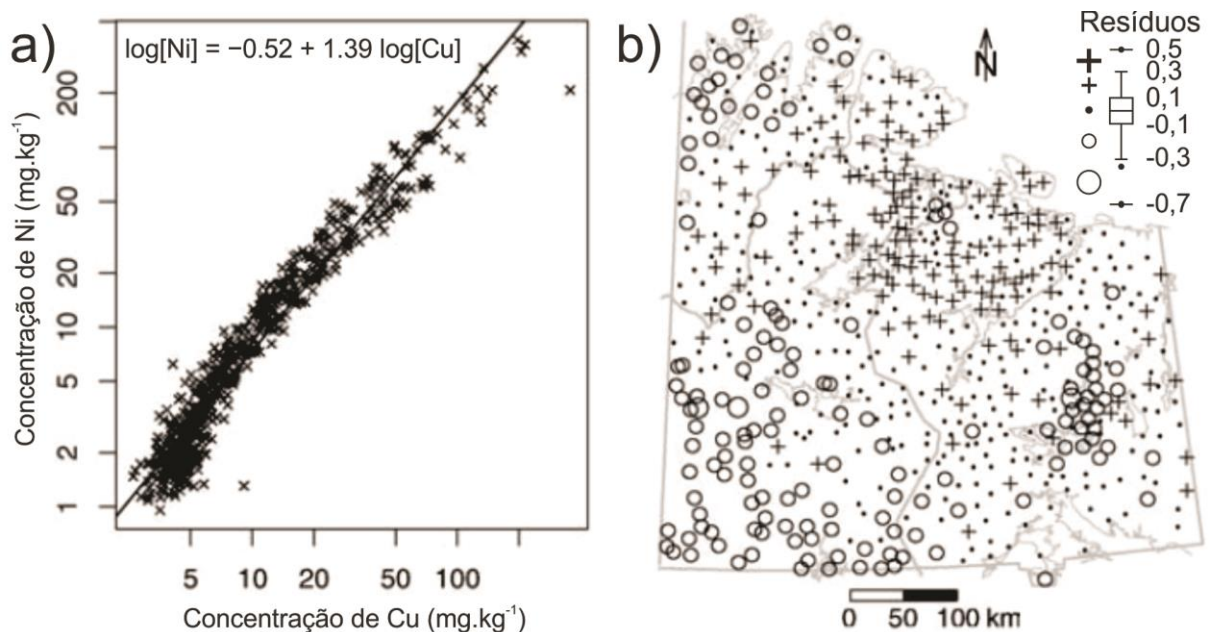


Figura 35 – Relação entre as concentrações de Cu e Ni em amostras de musgo do Projeto Kola, desenvolvido em região da Finlândia, Noruega e Rússia. a) Gráfico de dispersão com as concentrações de Cu (variável independente) usadas para prever as concentrações de Ni (variável dependente) em um modelo de regressão linear. b) Mapa dos resíduos gerados no modelo linear. Fonte: Modificado de Reimann *et al.* (2002).

Por fim, é importante ressaltar que uma avaliação simples e generalista entre duas variáveis pode não ser muito conclusiva, uma vez que várias subpopulações podem estar ocultas no conjunto de dados. De forma geral, existe uma tendência ao uso de regressões lineares por uma questão de simplicidade e interpretabilidade. No entanto, outros tipos de regressão (p. ex., regressões quadráticas, exponenciais, múltiplas e mínimos quadrados), ou até mesmo modelos mais robustos (Modelos Lineares Generalizados - GLM, Modelos Aditivos Generalizados – GAM e Modelos Aditivos Generalizados Mistos - GLMM) podem ser utilizados, desde que preservem a qualidade dos dados e os pré-requisitos estatísticos e matemáticos do método em questão. A escolha correta dos testes estatísticos (Figura 36), é fundamental para a obtenção de resultados confiáveis e para o estabelecimento de uma correta e sistemática metodologia de análise de dados.

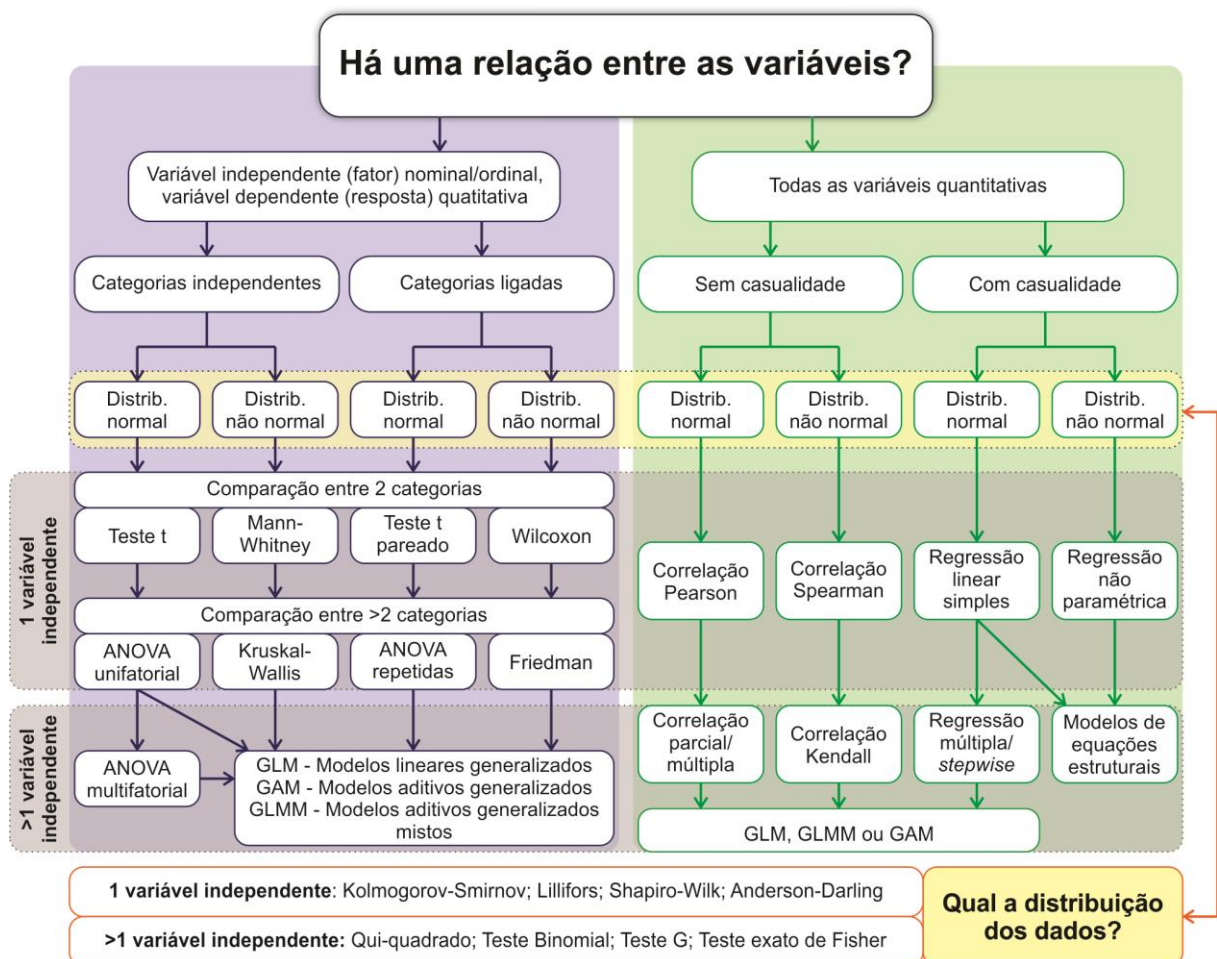


Figura 36 – Road map dos principais testes estatísticos utilizados para avaliar a relação entre variáveis com distribuição normal (estatística paramétrica) e não-normal (estatística não-paramétrica).

Fonte: Elaborado pelo autor. Baseado em Mello (2012) e Zar (2010).

2.5.4.2 Análise de agrupamento

Análise de agrupamento representa um conjunto de técnicas multivariadas utilizadas na classificação de valores de uma matriz de dados em grupos, também chamados de *clusters*. Existem vários métodos de classificação amplamente utilizados em estudos geoquímicos, destacam-se: Hierárquico, *K-Means*, *Model-based clustering (Mclust)* e lógica fuzzy. Não há um consenso na comunidade científica sobre qual destes métodos é o ‘melhor’. No entanto, como regra geral, é de fundamental importância compreender como o método funciona e quais requisitos precisam ser atendidos antes de executar uma análise de agrupamento, além, é claro, de compreender a natureza do dado que será colocado a teste.

Como exemplo, o método hierárquico, assim como os demais métodos, apresentam duas formas de aplicação, cujos resultados são geralmente expressos na forma de dendrogramas: i) Modo R, quando se deseja agrupar variáveis (elementos) de comportamento semelhante (Figura 37a); ii) Modo Q, quando se deseja explorar as similaridades entre os objetos (amostras) de estudo (Figura 37b).

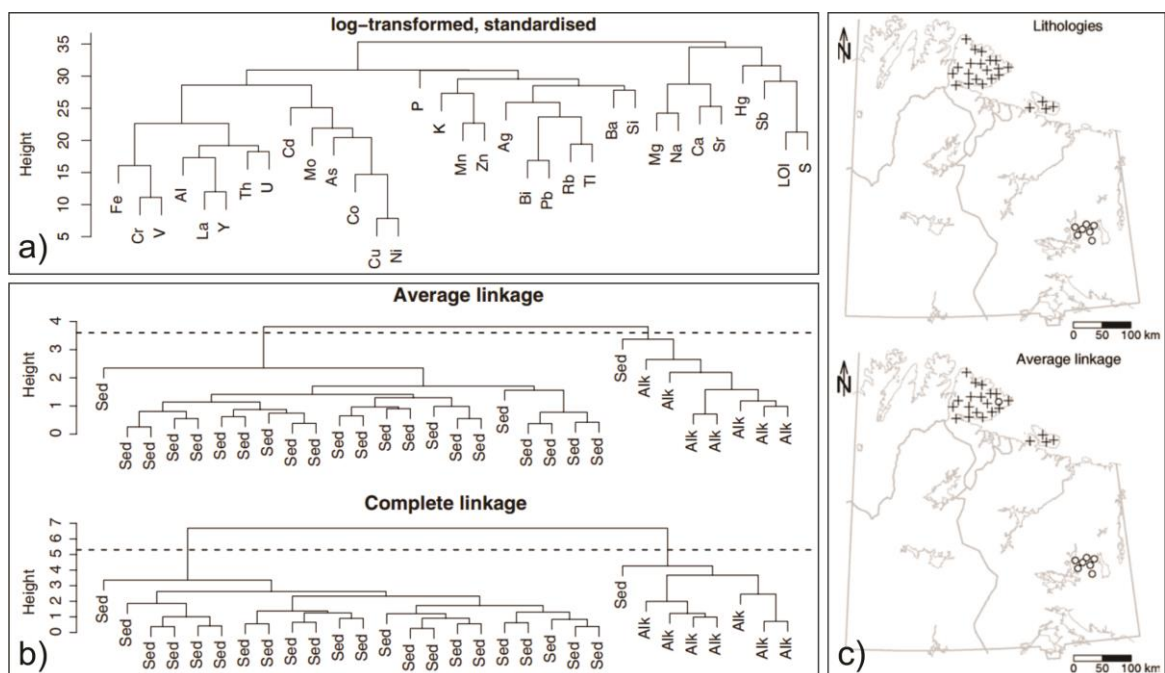


Figura 37 – Uso de análise de agrupamento em dados geoquímicos de solos do projeto Kola, desenvolvido nas regiões da Finlândia, Noruega e Rússia. Todas as análises foram conduzidas com dados log transformados e padronizados. a) Dendrograma obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico (*average linkage*) de variáveis (Modo R), usando resultados de 32 elementos selecionados e perda ao fogo (*Loss on ignition – LOI*), de todo banco de dados; b) Dendrograma obtido a partir da análise de agrupamento hierárquico por diferentes métodos de ligação (*average linkage* e *complete linkage*) para 30 amostras (Modo Q), usando as concentrações de Al, Ca, K e Na; c) O mapa superior representa a classificação das amostras com base na litologia subjacente: rochas alcalinas (círculos, representados no dendrograma pela sigla Alk); rochas sedimentares caledonianas (cruzes, representados no dendrograma pela sigla Sed). O mapa inferior representa a distribuição espacial do agrupamento hierárquico (*complete linkage*) para as mesmas 30 amostras.

Fonte: Modificado de Reimann *et al.* (2008).

O método hierárquico permite ajustar diferentes parâmetros, visando alcançar resultados mais satisfatórios, como, por exemplo, o método de cálculo das distâncias (Euclidiana, *Manhattan* ou *Gower*) e de ligação (*ward*, *single linkage*, *complete linkage*, *average linkage*, *median* ou *centroid*). A escolha desses parâmetros influencia diretamente nos resultados obtidos (Figura 37b). Além da visualização gráfica tradicional, é possível avaliar possíveis efeitos (respostas) espaciais nos *clusters* com o auxílio de técnicas de geoprocessamento (Figura 37c). Avaliar a distribuição espacial dos agrupamentos é, geralmente, mais eficiente do que a avaliação gráfica de dendrogramas, principalmente em casos com grandes quantidades de amostras, como é o caso de levantamentos geoquímicos. O exemplo apresentado na Figura 37 mostra como o uso de análise de agrupamento em dados geoquímicos de solos do projeto Kola, desenvolvido em região da Finlândia, Noruega e Rússia, permitiu agrupar 30 amostras em duas classes, diretamente relacionadas com a litologia subjacente em rochas alcalinas e rochas sedimentares caledonianas, apenas com as concentrações de Al, Ca, K e Na.

2.5.4.3 Análise fatorial e análise de componentes principais

A análise fatorial (AF) e a análise de componentes principais (ACP) são métodos estatísticos multivariados que analisam um grande conjunto de dados (p. ex., 40-50 elementos) com o objetivo de reduzir a um número relativamente menor de dimensões (3-4 ‘fatores’ para AF e ‘componentes’ para ACP). Estas novas dimensões permitem identificar estruturas e padrões ocultos no banco de dados. Atualmente, várias pesquisas vêm sendo conduzidas com o objetivo de avaliar o comportamento multielementar em diferentes meios amostrais utilizando AF (Larizzatti *et al.* 2018, Reimann *et al.* 2002, Yuan *et al.* 2013) e ACP (Filzmoser *et al.* 2009, Li & Feng 2012, McKinley *et al.* 2016, Sahoo *et al.* 2020b). Entretanto, estes métodos estatísticos não devem ser tratados como iguais, como tem sido constatado em muitos trabalhos científicos (Reimann *et al.* 2002, 2008), uma vez que o racional teórico e os pressupostos para o uso dos métodos são diferentes (Santos *et al.* 2019).

A ACP é conceitualmente mais simples do que a AF, pois resume ou agrega conjuntos de variáveis correlacionadas em um método de análise exploratória descritiva (Schneeweiss & Mathes 1995). Por outro lado, a AF é um método mais complexo, no sentido de que os fatores refletem as causas das variáveis observadas. Dessa forma, essa análise assume uma característica do modelo multivariado, calculando as cargas fatoriais para as variáveis (do inglês, *Loadings*) e cargas amostrais (do inglês, *Scores*) para o conjunto de amostras inseridas no modelo (Tabachnick & Fidell 2007).

Uma das principais diferenças entre AF e ACP em termos matemáticos está na variabilidade explicada do modelo gerado. Na ACP, a variação total dos dados é levada em consideração nos cálculos, em outras palavras, as variáveis são ‘forçadas’ ao modelo gerado. Por outro lado, a AF permite que os ‘fatores’ não expliquem a variabilidade total dos dados. Neste caso, variáveis incomuns (p. ex., um elemento químico) são desprezadas por receberem menor peso (valor de comunalidade) em um determinado fator (p. ex., uma associação geoquímica específica). Na prática, isso significa que a AF é mais adequada para detectar estruturas comuns nos dados.

Outra diferença marcante entre estes métodos está nas etapas e critérios de processamento dos dados (Figura 38). Enquanto que a ACP é um método mais simples, a AF apresenta uma série de etapas que precisam ser seguidas criteriosamente: i) Testes estatísticos usados para certificar o aceite do modelo gerado (p. ex., Kaiser-Meyer-Olkin – KMO e Bartlett); ii) a escolha do método de extração (p. ex., fatores principais e máxima verossimilhança); iii) a determinação dos números de fatores (p. ex., variância acumulada, fatores com autovalores maiores que 1 e avaliação do gráfico de Cattell); iv) a escolha do método de rotação (p. ex., Varimax, Promax, Oblimax e Quartimin); v) Avaliação prévia dos dados obtidos com possibilidade de remoção de variáveis. Todas essas etapas são de fundamental importância para a obtenção de resultados confiáveis. A escolha correta desses parâmetros dependerá do objetivo do estudo e da natureza dos dados colocados em teste (Johnson & Wichern 2007, Liu *et al.* 2016, Reimann *et al.* 2002, 2008, Santos *et al.* 2019, Tabachnick & Fidell 2007).

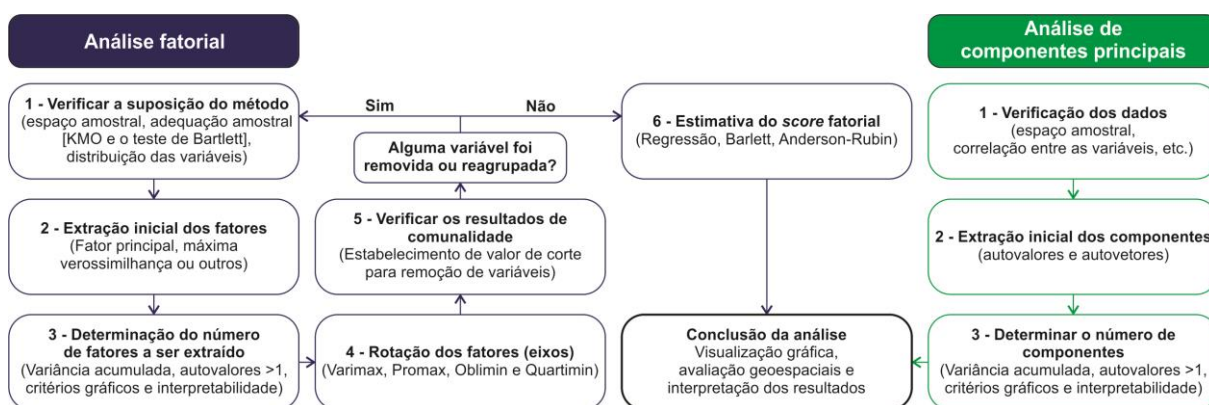


Figura 38 – Fluxograma comparativo das etapas de processamento dos dados para a análise fatorial e para a análise de componentes principais.

Fonte: Modificado de Santos *et al.* (2019).

2.5.5 Cartografia de dados geoquímicos

A cartografia de dados geoquímicos é uma das mais importantes estratégias usadas na determinação de padrões espaciais na distribuição dos elementos, assim como na identificação

de concentrações anômalas. Diferentes técnicas cartográficas, voltadas especificamente para dados geoquímicos, vem sendo sugeridas ao longo dos anos (Lancianese & Dinelli 2015, Reimann 2005). Destacam-se: i) Representação por pontos e símbolos (Figura 39a); ii) Representação por microbacias de captação (Figura 39b); e, iii) Técnica de interpolação pelo inverso da potência das distâncias (*Inverse Distance Weighting* - IDW) (Figura 39c).

Os mapas de pontos, quando confeccionados com símbolos e intervalos de classe relevantes, podem fornecer informações espaciais relevantes. Para este método, costuma-se utilizar métodos de análise exploratória dos dados para a definição dos intervalos de classe, tais como os quartis do *boxplot* (Figura 39a), quebras naturais em gráficos de probabilidade e histogramas. Uma vantagem da representação pontual está na manutenção da composição química no exato ponto de coleta. Entretanto, esta representação para dados geoquímicos de águas e sedimentos fluviais proporciona a existência de verdadeiros “vazios” nos mapas, representado pela área a montante do ponto de amostragem. Esta limitação é contornada pela utilização da representação por microbacias (Figura 39b), onde, ao invés de classificar o ponto de coleta, classifica-se a área de captação deste ponto com base em uma paleta de cores.

De modo geral, as técnicas de interpolação geram modelos da distribuição espacial de uma variável (elemento químico) em uma determinada área, com o objetivo de estimar valores desconhecidos para regiões não amostradas. Estes modelos são gerados a partir de códigos matemáticos que seguem métodos determinísticos (p. ex., IDW, funções de bases radiais e funções polinomiais) ou geoestatísticos (p. ex., Krigagem e Cokrigagem). Dentre as opções supracitadas, a técnica de interpolação IDW vem sendo amplamente recomendada para espacialização de dados geoquímicos (cf. Cheng *et al.* 2014, Dinelli 2015, Lima *et al.* 2003, Lancianese & McKinley *et al.* 2016).

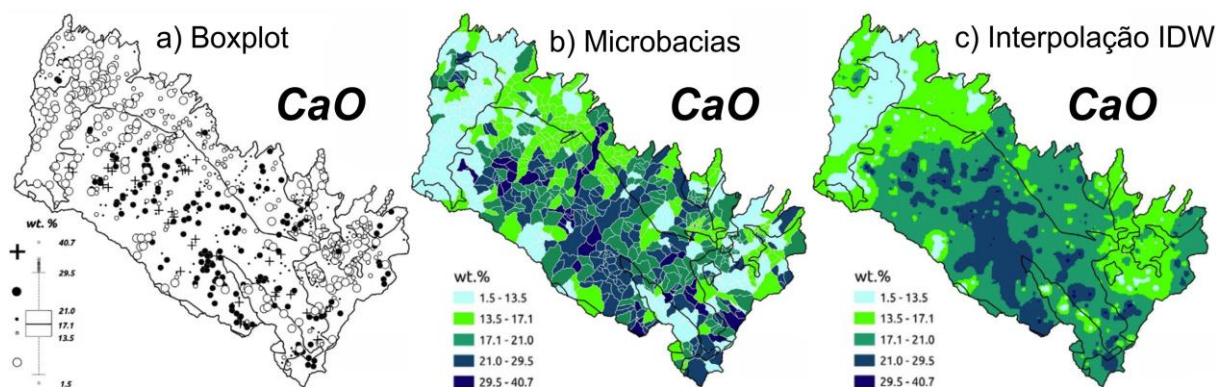


Figura 39 – Diferentes formas de representação espacial de dados geoquímicos, tendo como exemplo os dados de CaO (%) em sedimentos de corrente da região da Emilia-Romagna, norte da Itália. a) Representação por pontos e símbolos seguindo a classificação dos valores do *boxplot*. b) Representação por microbacias ou áreas de captação. c) Representação por interpolação segundo o método *Inverse Distance Weighting* (IDW). Foi utilizado o mesmo intervalo de classes, obtido via análise exploratória dos dados, para as três representações.

Fonte: Modificado de Lancianese & Dinelli (2015).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Diferentes estratégias foram utilizadas para alcançar os objetivos estabelecidos nesta pesquisa, destacam-se: i) consultas bibliográficas com o objetivo de compor a fundamentação teórica deste estudo; ii) compilação do banco de dados geoquímicos multielementares na área da BHRI; iii) processamento dos dados geoquímicos e análises estatísticas (uni e multivariadas) utilizadas; iv) aplicação de vários métodos modernos na determinação de *Background* geoquímico; e, por fim, v) construção do ambiente virtual de sistema de informação geográfica (SIG) e das principais técnicas cartográficas. Estes itens serão detalhadamente descritos nos tópicos subsequentes.

3.1 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

O levantamento bibliográfico da presente pesquisa de doutorado teve como base publicações nacionais e internacionais com fator de impacto expressivo. Foram consultados artigos científicos, livros, dissertações, teses e mapas de diversos tipos, que direta ou indiretamente abordavam temas relevantes para esta pesquisa. As referências utilizadas neste trabalho foram adquiridas em plataformas *online* e banco de dados de pesquisa para descoberta e acesso a artigos de periódicos, tais como: periódicos CAPES, Google Acadêmico, IEEE Xplore, Springer, Elsevier, GeoScienceWorld, entre outros. A lista de referências bibliográficas e as citações e texto foram gerenciadas no *software* Mendeley Desktop[®].

3.2 ORIGEM DOS DADOS GEOQUÍMICOS

Os dados geoquímicos de sedimentos de corrente utilizados nesta pesquisa resultam principalmente do projeto BGI do ITV, conduzido na totalidade da BHRI, alvo de interesse do presente estudo. Além deste, foram utilizados dados geoquímicos de dois projetos da CPRM em regiões análogas, sendo eles, Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil (APRMEB) e Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil (MPMB). A Tabela 6 apresenta um resumo das principais características dos três projetos supracitados. Importante ressaltar que estes levantamentos geoquímicos apresentam notável similaridade com relação aos procedimentos de coleta, preparação de amostras e análises químicas, importantes para efeitos de comparação. Estas características serão descritas a seguir e estão apresentadas em Souza-Filho *et al.* (2020) e Salomão *et al.* (2020a) para o projeto BGI, e em CPRM (2012, 2013, 2019) e Salomão *et al.* (2019b) para os projetos da CPRM.

Tabela 6 - Resumo das principais características dos projetos de levantamento geoquímico conduzidos na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI), que compõem o banco de dados de sedimentos de corrente da presente pesquisa: i) *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI), conduzido pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV); ii) Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil (APRMEB); e, iii) Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil (MPMD), ambos conduzidos pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM). Consultar a Figura 40 para a área de abrangência dos projetos.

Características	Levantamentos geoquímicos de sedimentos de corrente conduzidos na região da BHRI		
	BGI - ITV	APRMEB - CPRM	MPMB - CPRM
i. Fonte das informações	Souza-Filho <i>et al.</i> (2020) e Salomão <i>et al.</i> (2020a)	CPRM (2012) e Salomão <i>et al.</i> (2019a, b)	CPRM (2013) e Salomão <i>et al.</i> (2019b)
ii. Área de abrangência	Totalidade da BHRI (41.342 km ²)	Região de Carajás Oriental (RCO = 2.720 km ²)	Região de Sapucaia (RS = 20.000 km ²)
iii. Ano da etapa de coleta	2017	2011	2012
iv. Critérios para a alocação dos pontos de amostragem	Amostragem sistemática: Pontos previamente alocados na foz de microbacias de drenagem de 3° a 4° ordem, com área média de 100 km ² .	Amostragem por julgamento: Pontos previamente alocados com base em informações cruzadas entre geologia, topografia, metalogenia e mapas geoquímicos regionais.	
v. Quantidade de amostras	761 amostras +27 duplicatas	185 amostras + 25 duplicatas	Total: 1270 amostras + 106 duplicatas Na BHRI: 504 amostras +47 duplicatas
vi. Escala do mapeamento	1:1.000.000		1:250.000
vii. Densidade de amostragem	1 amostra / 100 km ²		1 amostra / 25 km ²
viii. Preparação das amostras e seleção da fração alvo	Todas as amostras passaram por etapas de secagem em estufa a 60 °C, desagregação, quarteamo, peneiramento e sucessivas etapas de pesagem. Aproximadamente 50 g da fração alvo <0,177 mm foi separada e armazenada em sacos de polietileno para posterior envio aos laboratórios da ALS Brasil LTDA.		
ix. Controle de qualidade - Duplicatas de campo	Uma (1) duplicata para cada 20 amostras coletadas (~5% do conjunto de dados)	Uma (1) duplicata para cada 8 amostras coletadas (~10% do conjunto de dados)	
x. Análise química	Elementos maiores ¹ / Metablorato de lítio + XRF Elementos maiores e traço ² / Água régia + ICP-OES e ICP-MS	Elementos maiores e traço ² / Água régia + ICP-OES e ICP-MS Au, Pd e Pt / <i>Fire Assay</i> + ICP-MS	
xi. Análise mineralógica	Difração de Raios-X, método do pó		Análise modal de concentrado de bateia
xii. Meios amostrais adicionais	Solos superficiais (0-20 cm); Solos profundos (30-50 cm); Águas fluviiais nos períodos chuvoso e seco.		Solos (horizonte B); concentrado de bateia

Instrumentação analítica: ICP-OES = Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente; ICP-MS = Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente; XRF = Fluorescência de Raios-X.

¹ Elementos maiores: Al₂O₃, BaO, CaO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, MgO, MnO, Na₂O, P₂O₅, SO₃, SiO₂, SrO e TiO₂.

² Elementos maiores e traço: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn e Zr.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.1 Design dos projetos e estratégias de amostragem

O projeto BGI-ITV foi construído com base em uma robusta estrutura computacional associada a um SIG integrado, que teve como objetivo automatizar procedimentos de armazenamento, triagem e validação de dados, além de fornecer suporte nas atividades de campo (Salomão *et al.* 2020a). Os pontos de coleta de sedimentos de corrente foram previamente programados com base na delimitação de 920 microbacias de 2^a a 3^a ordem, com área variando entre 50 e 100 km², geradas a partir de modelos digitais de elevação (Souza-Filho *et al.* 2020). Em cada microbacia gerada, foi definido apenas um ponto de coleta, posicionado a jusante da área de captação, próximo da foz (p. ex., Figura 40a.1). Nem todos os pontos planejados puderam ser visitados em função de severas limitações de acesso. Do total previsto, 761 microbacias, sendo 27 em duplicata, puderam ser amostradas (Figura 40).

Os dados geoquímicos de sedimentos de corrente da CPRM utilizados nesta pesquisa são de acesso livre e podem ser encontrados na plataforma institucional *online* GeoSGB (<http://geosgb.cprm.gov.br/>). Estes dados foram recuperados de dois levantamentos geoquímicos regionais, escala 1:250.000, conduzidos pelo Serviço Geológico do Brasil na região de Carajás, sendo eles:

- i. **Projeto APRMEB** (CPRM, 2012) conduzido em 2011 na região intitulada Carajás Oriental (RCO, ~2.720 km²), abrangendo parte das áreas municipais de Parauapebas, Curionópolis e Canaã dos Carajás (Figura 40b);
- ii. **Projeto MPMB** (CPRM, 2013) conduzido em 2012 na região intitulada Sapucaia (RS, ~21.000 km²), abrangendo parte da área dos municípios de Canaã dos Carajás, Água Azul do Norte, Sapucaia, Xinguara, Rio Maria e Bannach (Figura 40b).

Somente as amostras situadas dentro da BHRI (Figura 40b) foram utilizadas nesta pesquisa. Na porção centro-sul da BHRI (Figura 40b) foram visitados 689 pontos, sendo 72 em duplicata, totalizando 761 amostras de sedimentos de corrente. Os pontos de coleta foram previamente programados com base em informações cruzadas entre geologia, topografia, metalogenia e mapas geoquímicos regionais de levantamentos pretéritos.

Importante ressaltar que a densidade nominal de amostragem dos projetos da CPRM (1 amostra / 25 km²) é consideravelmente maior em comparação ao projeto BGI-ITV (1 amostra / 100 km²) (cf. Tabela 6), acarretando na presença de várias amostras para uma única microbacia de captação do projeto BGI (Figura 40b.1). Obviamente, tais diferenças ocorrem em função do objetivo do levantamento geoquímico e dos critérios de seleção de pontos de amostragem, o que não inviabiliza a comparação direta entre os dados geoquímicos dos projetos supracitados.

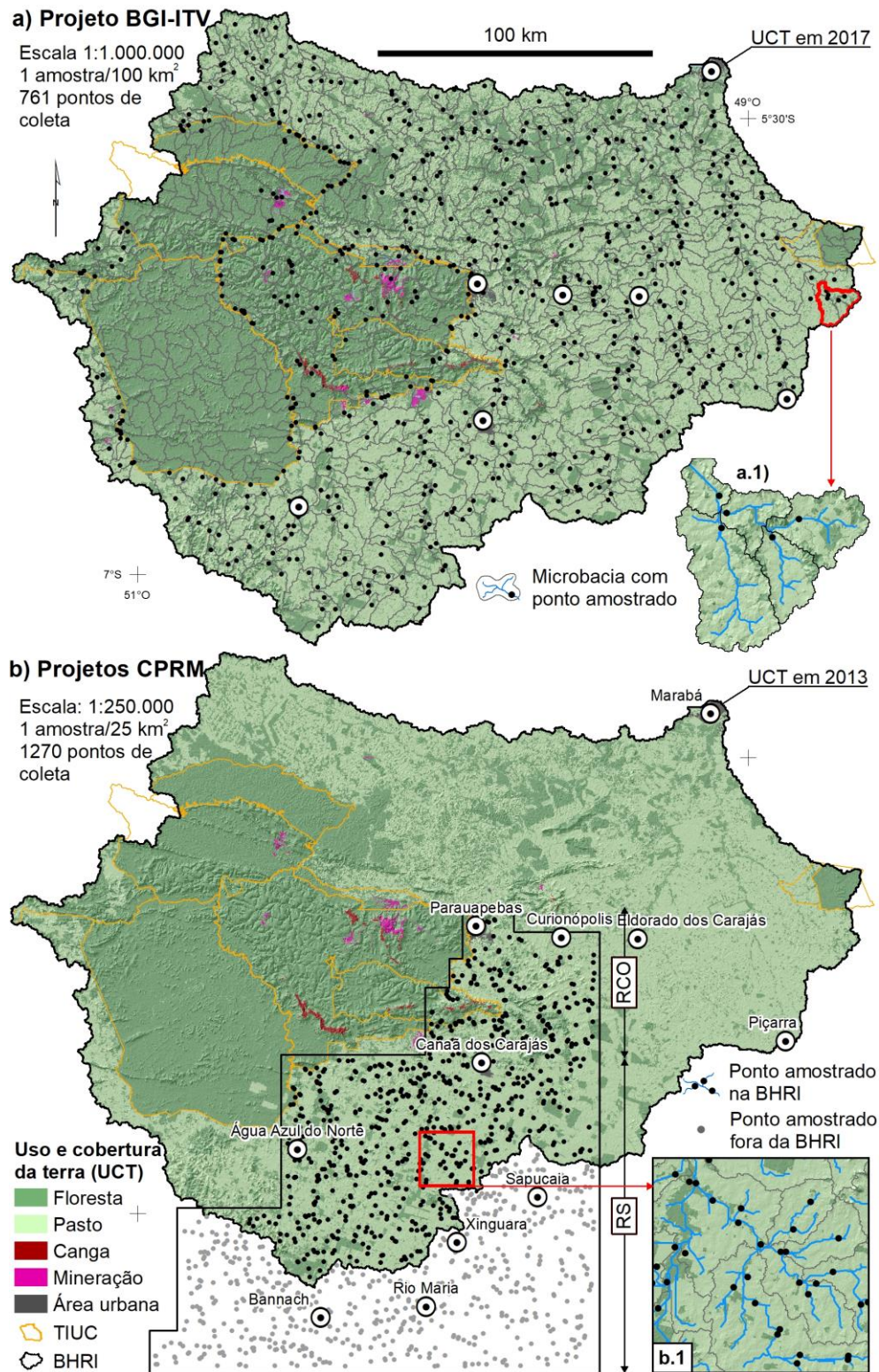


Figura 40 - Mapas de amostragem dos projetos de levantamento geoquímico executados na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI): (a) *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI), conduzido pelo Instituto Tecnológico Vale (ITV) em 2017, e (b) projetos da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) executados nas regiões de Carajás Oriental (RCO) e de Sapucaia (RS) em 2011 e 2012, respectivamente. Estes mapas estão acompanhados da camada de uso e cobertura da terra nos anos de 2017 e 2013, destacando o mosaico de Terras Indígenas e Unidades de Conservação (TIUC). Algumas características destes levantamentos são apresentadas (p. ex., escala, frequência de amostragem e quantidade de pontos de coleta), além de uma representação esquemática da estratégia de amostragem por microbacia (a.1) e por seleção multicritérios (b.1). As microbacias delimitadas em b.1 são, na verdade, do projeto BGI-ITV, e servem apenas como guia comparativo da densidade amostral. Fonte: Elaborado pelo autor. Camadas de uso e cobertura da terra em 2018 e 2013 (Souza-Filho *et al.* 2016, 2018).

3.2.2 Procedimentos de coleta e preparação de amostras

Os projetos de levantamento geoquímico de sedimentos de corrente, responsáveis por compor o banco de dados da presente pesquisa, empregaram protocolos de coleta e preparação de amostras equivalentes. O detalhamento destas etapas está descrito em Souza-Filho *et al.* (2020) e Salomão *et al.* (2020a) para o projeto BGI-ITV, e em CPRM (2012, 2013, 2019) e Salomão *et al.* (2019b) para os projetos conduzidos pela CPRM. Um resumo das principais etapas, procedimentos de controle de qualidade adotados na amostragem e seleção da fração alvo para análise química é apresentado a seguir:

- i. As coletas de amostras brutas de sedimentos de corrente foram realizadas em cursos d'água de sedimentação ativa, nos níveis superficiais de 0 a 10 cm de profundidade, e de preferência no meio do canal para minimizar efeitos de desmoronamento das margens.
- ii. Para cada ponto de amostragem (incluindo duplicatas de campo) um total de aproximadamente 3 kg de sedimentos de corrente foi coletado e armazenado em sacos plásticos com um cartão de identificação próprio para a tabulação dos dados coletados em campo e estruturação do banco de dados.
- iii. Todas as amostras coletadas foram fotografadas e descritas em campo. Informações complementares (p. ex., coordenadas geográficas, hora e data da coleta, ocorrência de afloramentos e condições climáticas) foram registradas.
- iv. Todos os equipamentos de amostragem foram lavados com água corrente do próprio ponto de coleta, antes e após uma nova amostragem.
- v. Em laboratório, todas as amostras passaram por etapas de secagem em estufa a 60 °C, desagregação, quarteamento, peneiramento e sucessivas etapas de pesagem. Aproximadamente 50 g da fração alvo <0,177 mm foi separada e armazenada em sacos de polietileno para posterior envio aos laboratórios da ALS Brasil LTDA para análises químicas.

3.2.3 Análise química

Tanto o projeto BGqI-ITV (cf. Souza-Filho *et al.* 2020) (Figura 40a) como os projetos da CPRM (2012, 2013) (Figura 40b) adotaram metodologia analítica equivalente, sendo todas as análises químicas conduzidas pela ALS Brasil LTDA. A seguir, os métodos de pré-processamento das amostras e de análise química serão descritos seguidos dos códigos de protocolo de análise da ALS Global (2020).

Em laboratórios da ALS Brasil LTDA, as amostras (fração <0,177 mm de sedimentos de corrente) passaram por um criterioso processo de controle de qualidade (LOG-27, LOG-QC, PUL-QC e WSH-22), seguido de uma etapa de pulverização e peneiramento, de modo que pelo menos 85% da amostra passe pela malha <0,075 mm (PUL-31). Em seguida, as amostras foram submetidas a digestão com água régia assistida por micro-ondas e as concentrações de 51 elementos químicos (Figura 41) foram determinadas via ICP-OES e ICP-MS (ME-MS41). Importante destacar que este procedimento analítico é utilizado como protocolo padrão internacional em projetos de mapeamento geoquímico (cf. Liu *et al.* 2015, Reimann *et al.* 2012a, 2014a, 2018a, Salminen *et al.* 2006, Wang *et al.* 2015a, b).

Análises químicas adicionais foram conduzidas, no entanto, estes dados não foram utilizados na presente pesquisa de doutorado. No BGI-ITV foram determinadas as concentrações totais de elementos maiores e menores na forma de óxidos (Al_2O_3 , BaO , CaO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , MnO , Na_2O , P_2O_5 , SO_3 , SiO_2 , SrO e TiO_2) pelo método de fusão com metaborato de lítio e quantificação via XRF (ME-XRF26; Figura 41), além da quantificação de materiais voláteis por calcinação a 1000°C (perda ao fogo) (AO-GRA05). Enquanto que, nos projetos da CPRM foram determinadas as concentrações totais de Au, Pd e Pt por *Fire Assay* com quantificação via ICP-MS (PGM-MS23L; Figura 41).

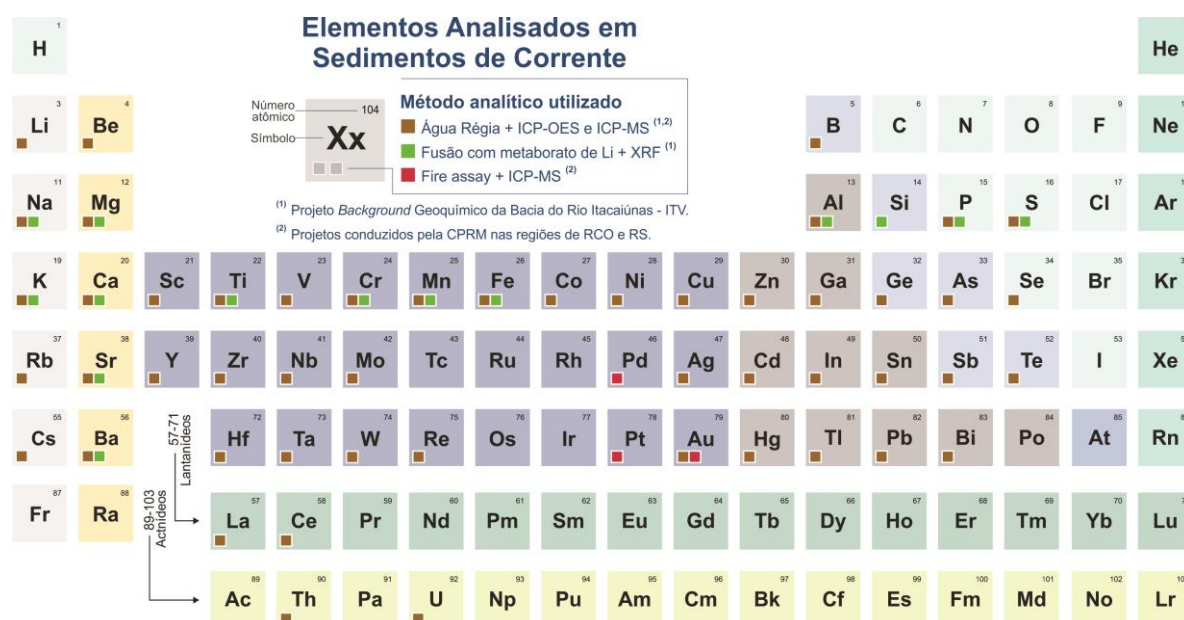


Figura 41 - Tabela periódica destacando os elementos químicos analisados em sedimentos de corrente na fração <0,177 mm, pelos métodos: i) digestão com água régia e quantificação via Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) e Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), utilizada tanto no projeto *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI) – Instituto Tecnológico Vale (ITV), como nos projetos da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM); ii) Fusão com metaborato de Li e quantificação via Fluorescência de Raio-X (XRF), utilizado somente no BGI-ITV; e *Fire Assay* com quantificação via ICP-MS, utilizado somente nos projetos da CPRM.

Fonte: Modificado de ALS Global (2020) e baseado em Souza Filho (2020).

3.3 PROCESSAMENTO DOS DADOS GEOQUÍMICOS E ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os procedimentos aqui descritos fazem parte de um protocolo para análise de dados geoquímicos amplamente aceito e recomendado por vários autores (Caritat *et al.* 2001, Caritat & Cooper 2016, Reimann & Caritat 2017, Reimann *et al.* 2008, 2018a). Em primeiro lugar, os elementos maiores (p. ex., Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S e Ti) foram convertidos para mg.kg^{-1} , visando suprimir o efeito de escala no banco de dados. Em seguida, as concentrações <LDI e >LDS foram substituídas por $\text{LDI}/2$ e $\text{LDS} \cdot 1.5$, respectivamente. Quando necessário foi aplicado a transformação logarítmica comum (Log_{10}) e, para análises estatísticas multivariadas, transformações por razões logarítmicas, visando minimizar o efeito de ‘fechamento’ na análise dos dados (Filzmoser *et al.* 2010, Reimann *et al.* 2012b). Neste caso, a transformação clr foi escolhida por ser uma função predominante em estudos geoquímicos (Boente *et al.* 2018, Caritat & Mann 2019, Grunsky & Caritat 2019, Pawlowsky *et al.* 1995, Talebi *et al.* 2019).

Após as etapas iniciais descritas acima, os conjuntos de dados (dados brutos, Log_{10} e clr transformados) foram então submetidos à análise estatística descritiva para obtenção de diversos parâmetros (p. ex., amplitude, médias, desvio padrão, desvio absoluto da mediana, mediana, e coeficiente de variação). A normalidade dos dados foi testada pelos métodos Lilliefors e/ou Shapiro-Wilk, revelando distribuição não normal para a quase totalidade dos elementos analisados. De modo geral, dados geoquímicos exibem uma distribuição assimétrica positiva em função da presença de *outliers* (Tukey 1977), independentemente de serem estes de origem natural ou antrópica (Aitchison 1986, Reimann *et al.* 2012b). Por essa razão, foi adotado os princípios estatísticos não paramétricos para a análise exploratória de dados que incluem, por exemplo, os testes de hipótese de Kruskal-Wallis, Wilcoxon e Mann-Whitney (cf. Figura 36).

Foram gerados *boxplots*, histogramas, gráficos de probabilidade e gráficos de dispersão para os elementos químicos analisados e demais variáveis investigadas neste estudo. Além destes, utilizou-se técnicas estatísticas multivariadas, tais como: matrizes de correlação, preferencialmente de Spearman, análise de agrupamento (hierárquico, *K-Means* e *Mclust*) e análise fatorial. O detalhamento destes métodos, assim como a escolha dos parâmetros utilizados para cada um destes, está apresentado nos artigos incorporados (Salomão *et al.* 2019b, 2020a, b) na presente tese (cf. 4 RESULTADOS).

Todas as análises estatísticas foram conduzidas no *software* livre RStudio (RStudio Team 2020) com ambiente de desenvolvimento integrado R (R Core Team 2013), utilizando-se de uma combinação de pacotes (*packages*) estatísticos (Epskamp *et al.* 2018, Filzmoser 2015, Galili *et al.* 2018, Gross & Ligges 2015, Raiche & Magis 2010, Templ *et al.* 2011).

3.4 DETERMINAÇÃO DOS VALORES DE *BACKGROUND* GEOQUÍMICO

Os valores de *background* foram determinados seguindo os principais métodos destacados na literatura (Ander *et al.* 2013, Nakić *et al.* 2007, Reimann *et al.* 2018a, Reimann & Caritat 2005, 2017, Sahoo *et al.* 2020b, Salomão *et al.* 2018, 2019a, Zoran *et al.* 2013): mMAD, TIF, $I2\sigma$, DFC e técnicas baseadas em valores de percentis (p. ex., 75°, 90°, 95° e 98°). O cálculo dos valores de *background* foi conduzido por uma série de *scripts* no *software* livre Rstudio (RStudio Team 2020), com exceção para os métodos $I2\sigma$ e DFC, onde foi adotado o *freeware Excel VB Background*[®] (Nakić *et al.* 2007). Análises geoestatísticas auxiliaram a distinguir diferentes tipos de população no conjunto de dados, permitindo categorizar diferentes domínios e tipos de *background* (ambiental, antrópico, natural e mineralizado) (Gałuszka 2007, Palumbo-Roe *et al.* 2016). As concentrações de *background* geoquímico foram comparadas em diagramas de distribuição de probabilidade cumulativa (Ander *et al.* 2013, Cave *et al.* 2012, Johnson *et al.* 2012), onde foram apresentados e discutidos os principais elementos de interesse econômico e ambiental.

3.5 CONSTRUÇÃO DO AMBIENTE SIG E CARTOGRAFIA GEOQUÍMICA

Informações relacionadas ao espaço geográfico foram coletadas e armazenadas em um SIG. Todos os dados vetoriais (*shapefile*) e matriciais (*raster*) foram adequadamente classificados ou convertidos para o sistema de referência geográfico (*datum*) WGS 84 (*World Geodetic System*) (aka WGS 1984, EPSG:4326) com o objetivo de padronizar os sistemas de referência das diferentes fontes utilizadas. Um resumo dos principais dados que compõem o SIG deste projeto está apresentado na Tabela 7.

Diferentes técnicas cartográficas foram utilizadas com o intuito de avaliar a distribuição geoquímica elementar em sedimentos de corrente, dentre elas, destacam-se: i) Representação por pontos e símbolos seguindo classificação por análise exploratória; ii) Representação por microbacias ou áreas de captação (cf. Lancianese & Dinelli 2015); e por iii) técnicas de interpolação espacial, utilizando-se algoritmos clássicos de inverso da potência das distâncias (*Inverse Distance Weighting* - IDW) (cf. Cheng *et al.* 2014, Lima *et al.* 2003).

Para a gestão do ambiente SIG, tratamento dos dados e criação de mapas temáticos foram utilizados os *softwares* ArcGIS 10.4 (Esri 2016) e Quantum GIS (QGIS Development Team 2009).

Tabela 7 – Resumo dos dados vetoriais e matriciais que compõem o sistema de informação geográfica da presente tese. Os dados são de livre acesso, com exceção dos dados geoquímicos do Instituto Tecnológico Vale (ITV), e podem ser obtidos nas fontes endereçadas.

Dados vetoriais e matriciais	Fonte
Dados geoquímicos do projeto Background Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas - ITV	Dados de acesso restrito concedidos para a realização do presente projeto de doutorado.
Dados geoquímicos da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM)	Plataforma GeoSGB – CPRM (CPRM, 2012, 2013).
Localização de núcleos urbanos, estradas, drenagem e geologia	Plataforma GeoSGB – CPRM (Vasquez <i>et al.</i> 2008).
Anomalias radiométricas	Plataforma GeoSGB – CPRM (Correa 2019).
Terras indígenas	Fundação Nacional do Índio (FUNAI, 2019).
Unidades de conservação	Cadastro Nacional de Unidades de Conservação - CNUC e Ministério do Meio Ambiente - MMA (2019).
Camadas de uso e cobertura da terra	Souza-Filho <i>et al.</i> (2015, 2016, 2018).
Mapeamento de solos e de aptidão agrícola das áreas alteradas do Pará	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) Amazônia Oriental e Embrapa Solos (2016).
Informações socioeconômicas georreferenciadas	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010). Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento – PNUD, Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada – IPEA & Fundação João Pinheiro (2013)
Modelos digitais de elevação e imagens de satélite de múltiplos sensores (p. ex., Landsat-8, Sentinel 1 e 2, ...)	Plataforma <i>Earth-Explorer</i> do <i>United States Geological Survey</i> (USGS, Serviço Geológico dos Estados Unidos) e plataforma <i>Google Earth Engine</i> .

Fonte: Elaborado pelo autor.

4 RESULTADOS

4.1 ARTIGO I - GEOCHEMICAL MAPPING AND BACKGROUND CONCENTRATIONS OF IRON AND POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS IN ACTIVE STREAM SEDIMENTS FROM CARAJÁS, BRAZIL – IMPLICATION FOR RISK ASSESSMENT

Journal of South American Earth Sciences 92 (2019) 151–166

Contents lists available at ScienceDirect




Journal of South American Earth Sciences

journal homepage: www.elsevier.com/locate/james

Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil – implication for risk assessment

Gabriel Negreiros Salomão^{a,b,*}, Marco Aurélio Figueiredo^a, Roberto Dall'Agnol^{a,b}, Prafulla K. Sahoo^a, Carlos A. de Medeiros Filho^c, Marlene F. da Costa^d, Rômulo Simões Angélica^b

^a Instituto Tecnológico Vale, Rua Boaventura da Silva, 955, Belém, 66055-090, PA, Brazil
^b Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1, Belém, 66075-110, PA, Brazil
^c VALE S.A. - Exploração Mineral, Rua Grajaú, 63, Carajás, 68515-000 Parauapebas, PA, Brazil
^d Gerência de Meio Ambiente - Minas de Carajás, Departamento de Ferrosos Norte, Estrada Raymundo Mascarenhas, S/N Mina de N4, 68516-000, Parauapebas, Pará, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
 Geochemical mapping
 Background determination
 Stream sediments
 Potentially toxic elements
 Carajás mineral province
 Amazon

ABSTRACT

The Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM - Geological Survey of Brazil) has conducted geochemical surveys in the south-central region of the Itacaiúnas River watershed (IRW) in the Carajás region. The surveyed area covers 9,650 km² and the data obtained by CPRM is the basis for the present study. A total of 833 active stream sediment samples, including 144 duplicates were collected. The < 0.177 mm fraction of all samples was digested by aqua regia and 53 elements were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). From the results made available by CPRM, 14 elements, including Fe and some potentially toxic elements (PTEs, namely Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, and Zn) are used in our study to define the geochemical signature of stream sediments in the area. A multivariate statistics was employed to evaluate major associations among elements and GIS techniques to derive interpolated geochemical distribution maps. Geochemical background values were calculated by multiple statistical methods, and based on that a preliminary environmental risk assessment was undertaken. Strong evidence of natural control in the spatial distribution of studied elements were observed. Large differences in the spatial distribution of many elements are observed between the central and southern region of the IRW and are related to contrasts in local geological settings. Background values were established in three different sets of geochemical sample locations, one for the whole study area, a second and third for the Central and Southern regions of the IRW, respectively. These background values were compared to existing stream sediment guideline values for (eco)toxicological effects of the same elements. Each applied statistical method to derive background values yielded different results. This difference is mainly influenced by the central criterion of the statistical method (median, mean, 75th, 95th, 98th percentiles). The Median ± 2*(Median Absolute Deviation) furnished the most consistent and realistic results. Six environmental indicators were calculated to evaluate potential areas of risk. The results indicated that active stream sediments of the study area are generally uncontaminated. Occasionally local natural contamination sources were identified in the area of the recently created Ferruginous Fields National Park (FFNP). Moreover, there is no clear impact of the changes in land use and land cover, as well as mining activities (e.g. Sossego copper mine), on the geochemistry of stream sediments. At the sampling scale, the variation in the background concentrations of all investigated elements in the stream sediment samples is apparently much larger than any anthropogenic impact.

1. Introduction

The relevance of geochemical mapping for environmental studies, particularly in discriminating potential sources of contribution, either

anthropogenic pollution and natural (geogenic) sources is demonstrated (Albanese et al., 2007; Darnley and Garrett, 1990; Darnley et al., 1995; Gałuszka, 2007; Plant et al., 2001; Reimann and Caritat, 2017, 2005; Yuan et al., 2013). Geochemical maps are important tools for

* Corresponding author. Instituto Tecnológico Vale, Rua Boaventura da Silva, 955, Belém, 66055-090, PA, Brazil.
 E-mail addresses: gabriel.salomao@pq.itv.org, salomao.gn@gmail.com (G.N. Salomão).

<https://doi.org/10.1016/j.james.2019.03.014>
 Received 11 December 2018; Received in revised form 19 February 2019; Accepted 12 March 2019
 Available online 16 March 2019
 0895-9811/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

territorial management, particularly in planning strategies remediation of polluted areas (Guan et al., 2014; Rezaei et al., 2015; Thornton et al., 2008), and also for agriculture, forestry, geomedical and animal health studies (Cheng et al., 2014; Costa et al., 2015; Ripin et al., 2014; Yuan et al., 2013). Additionally, geochemical maps are extremely useful for the definition of background values for chemical elements based on geochemical homologous zones. The concept of background and the methods to derive its values are still a matter of discussion (Cheng et al., 2014; Gahuszka, 2007; Gahuszka and Migaszewski, 2012; Matschullat et al., 2000; Mrvic et al., 2010; Mrvic et al., 2011; Reimann et al., 2018, 2005; Reimann and Caritat, 2017; Reimann and Garrett, 2005; Yuan et al., 2013; Zhang et al., 2011). However, it is generally accepted that the geochemical (or natural) background corresponds to the concentration of chemical elements in a determined environment that is not influenced by anthropogenic activities (NFESC, 2002; Reimann and Garrett, 2005). Moreover, spatial and temporal variables of the area under investigation must be considered (Gahuszka, 2007). Anthropogenic influence in the environment cannot be defined only using statistical tools and the relevance in this context of geochemical mapping at an appropriate scale was also recognized (Reimann and Garrett, 2005). In Brazil, regional geochemical surveys were carried out in different regions by several state-owned company and private institutions (Salomão et al., 2018; Licht, 2018; and references therein). In the last years, the Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM - Brazilian Geological Survey) has executed several projects, some of them located in the Carajás Mineral Province (CMP) in the Canaã dos Carajás region (CPRM, 2013, 2012), in the Itacaiúnas River Watershed (IRW). The CMP is one of the largest mining provinces of the world and

comprises some of the most important active mines in the Amazon region, including Fe, Mn, Cu, and Ni deposits. Because of the increase of economic activity in the last decades, the region has experienced accelerated expansion of human occupation, resulting in drastic effects on the land cover and land use (Souza-Filho et al., 2016).

The purpose of this study is to determine geochemical background values, to elaborate geochemical maps and to define spatial patterns of distribution for Fe and potentially toxic elements (PTEs: Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, and Zn) in order to identify anomalous values and to evaluate the geogenic or anthropogenic influence in their origin. The present work is linked to a large geochemical mapping project currently being executed by the Instituto Tecnológico Vale (ITV) in the whole IRW (Fig. 1). The geochemical dataset employed in the present study was retrieved from two geochemical surveys (CPRM, 2013, 2012) carried out on a 24,000 km² area located in the Canaã dos Carajás region, southeast Pará State. However, only samples located within the IRW area were used for this study.

2. The study area

The study area is located in the context of the CMP, at approximately 700 km southward of Belém, the capital city of Pará State in north Brazil. The study area is entirely situated in the IRW, covering an area of approximately 9,650 km² at the central-south region of the IRW. The study area is adjacent to the east and south by the Serra dos Carajás, a plateau that is partially located at the protected areas of Carajás and Tapirapé-Aquiri National Forests and Ferruginous Fields National Park (FFNP) (Fig. 1). The study area encompasses the towns of

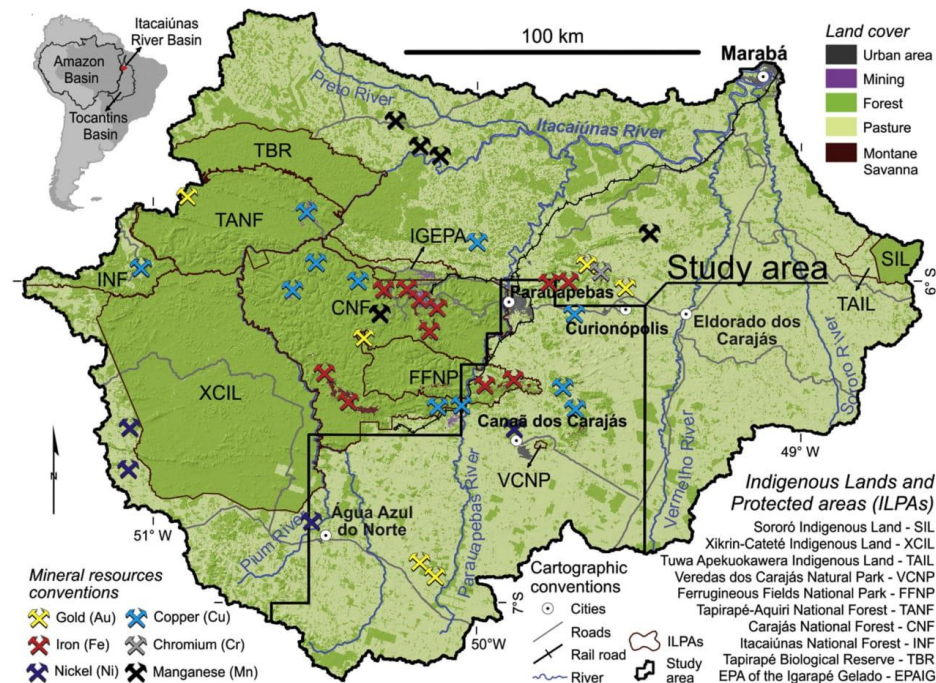


Fig. 1. Location of the study area in the southeast of Pará State of Brazil (PA), showing: the area covered by the Itacaiúnas River watershed with the location of main cities and towns, mines, indigenous lands and environmental protected areas - ILPAs (A); and a land cover and land use map of the studied area in 2013 (Souza-Filho et al., 2016, modified).

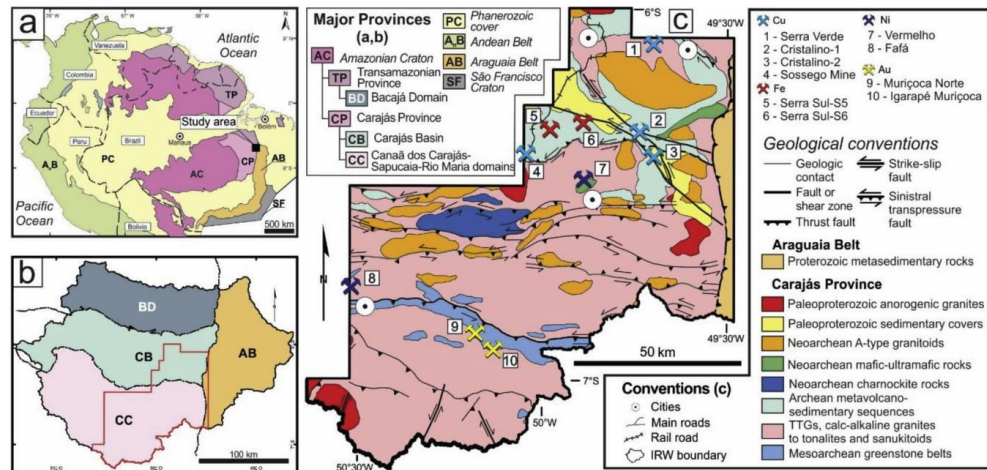


Fig. 2. Geological setting. A) Major Provinces of the Amazonian Craton in Northern South America (Santos et al., 2000, simplified). B) Simplified geological provinces or domains of the Carajás Province in the Itacaiúnas river watershed, showing in red the limits of the study area. C) Simplified geological map of the study area (Vasquez et al., 2008, modified; and references therein). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Parauapebas, Curionópolis, Canaã dos Carajás and Água Azul do Norte.

The regional territory of the IRW, including the study area, was originally covered by the Amazon rainforest but in the year of 2013, the region was dominated by pastures with ca. 27% of remainder tropical rainforest, and subordinate montane savanna, and minor urban and mining areas (Souza-Filho et al., 2016). The region has presented an accelerated human occupation over the last decades. It has a monsoon climate (Alvares et al., 2013) with a rainy season (November to April) with precipitation average of approximately 1,550 mm, and a comparatively dry season (May to October) with precipitation average of approximately 350 mm (Silva Júnior et al., 2017). The relief of the region is marked by two main geomorphological units. First, a large plateau located in the central-west region of IRW, which corresponds to the Serra dos Carajás and has an altitude range of 400–900 m. (Fig. 2a). In contrast, the second geomorphological unit comprises adjacent lower lands, ranging mostly from 80 to 300 m. The sampling sites for stream sediment of the study area are entirely located in this second unit and in the deforested part of the IRW. The tropical forest is preserved essentially in the Xikrin-Cateté indigenous land and in protected environmental areas (ILPAs) situated on the Serra dos Carajás or its neighborhood. Two new protected areas, partially or entirely located in the study area, were recently created, the FFPN and the Veredas dos Carajás Natural Park (Fig. 1).

3. Geological setting

The study area is situated in the Carajás Province, in the south-eastern part of Amazonian Craton, (Fig. 2a; Santos et al., 2000, modified), a Precambrian nucleus of the South American plate that became tectonically stable at the beginning of the Neoproterozoic (Almeida et al., 1981; Alkmim, 2015). The Carajás Province is the main Archean domain of the craton (Almeida et al., 2011; Feio et al., 2013; Macambira and Lafon, 1995; Machado et al., 1991; Moreto et al., 2014; Tallarico et al., 2005) (cf. Fig. 2a) and it has great economic relevance because it contains active mines of iron, copper (both world-class), manganese and nickel (Fig. 1; Docegeo, 1988; Moreto et al., 2014). It is limited by the Archean to Paleoproterozoic Bacajá Domain (Transamazonas Province) to the north and by the Neoproterozoic Araguaia

belt to the east.

The Carajás Province is divided into four domains (Dall'Agnol et al., 2017, 2013): a Mesoarchean Rio Maria domain in the south, two Mesoarchean to Neoproterozoic domains named Sapucaia and Canaã dos Carajás domains, in the center-northern area of the province, and the Neoproterozoic Carajás Basin in the north of the province. However, for the purposes of the present study, the IRW is subdivided into four main segments (Fig. 2b): Canaã dos Carajás – Sapucaia - Rio Maria domains (CC), to the south; Carajás Basin (CB), in the center; Bacajá Domain (BD), to the north, and Araguaia Belt (AB), to the east. The study area is located in the central-southern part of the IRW, encompassing mainly the CC and CB.

The Canaã dos Carajás, Sapucaia and Rio Maria domains are exposed in the southern part of the study area and are discussed together because they are mainly composed by Mesoarchean granitoids with dominant tonalite-trondhjemite (TTG series), and associated Mg-rich granitoids (sanukitoids), leucogranodiorites and leucogranites (Almeida et al., 2017; Feio et al., 2013; Gabriel and Oliveira, 2014; Moreto et al., 2015). Greenstone belts composed mostly of mafic-ultramafic metavolcanic rocks also occur in this segment (e.g., Sapucaia group) (Fig. 2c). Multiple ferroan to magnesian granite bodies, as well as charnockites (e.g. Pium Diopside-Norite) and mafic-ultramafic complexes (e.g. Vermelho complex) were formed during Neoproterozoic and cross-cut Mesoarchean units (Barros et al., 2009; Dall'Agnol et al., 2017; Rosa, 2014). In this segment of the IRW, the Sossego copper mine is situated (Fig. 2c).

The CB was formed during the Neoproterozoic (Gibbs et al., 1986; Machado et al., 1991; Martins et al., 2017), and it corresponds to a rift-related basin filled by metavolcano-sedimentary rocks of the Itacaiúnas Supergroup (Grão Pará and Rio Novo groups) (Docegeo, 1988; Gibbs et al., 1986; Machado et al., 1991; Vasquez et al., 2008). The Grão Pará Group is metamorphosed in the greenschist facies and composed of mafic-felsic volcanic sequences (Parauapebas Formation; Martins et al., 2017; Zucchetti and Lobato, 2004), and banded iron formations (BIF; Carajás Formation), which are responsible for the large iron deposits of CMP (e.g., N4, N5, S11D, and Serra Leste; Fig. 1). The Rio Novo Group is possibly older, and it is lithologically similar to the Grão Pará Group (Fig. 2c). These supracrustal units are intruded by (Fig. 2c): i)

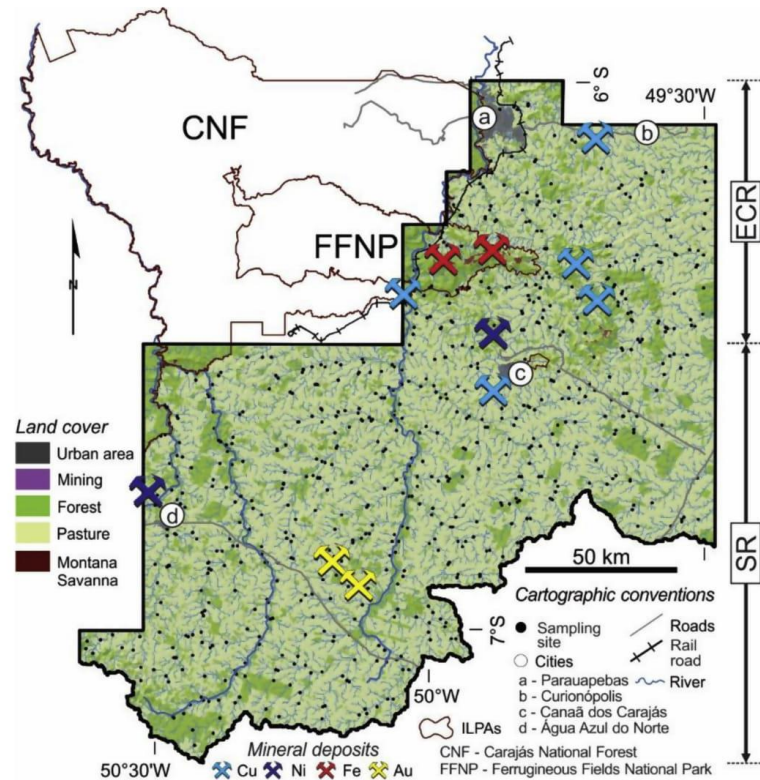


Fig. 3. Location of the sampling sites in the study area. CNF=Carajás National Forest; FFNP=Ferruginous Fields National Park. Land cover and land use map of the studied area in 2013 (Souza-Filho et al., 2016, simplified) with the location of the sampling sites. ECR = Eastern Carajás region; SR=Sapucaia region.

syntectonic Neoproterozoic A-type like granitoids (Barros et al., 2009; Dall'Agnol et al., 2017; Sardinha et al., 2006); ii) layered mafic-ultramafic intrusions, that are composed of peridotites, serpentinites, piroxenites, norites, and Santa Inês Gabbro (Vasquez et al., 2008; Mansur and Ferreira Filho, 2017); and, iii) Paleoproterozoic anorogenic A-type granitic plutons (Dall'Agnol et al., 2005; Machado et al., 1991; Santos et al., 2013; Teixeira et al., 2017; Teruiya et al., 2008).

4. Material and methods

4.1. Geochemical dataset, sampling and analytical methods

The dataset used in the paper is retrieved from two geochemical surveys conducted by the CPRM in an area of approximately 9,650 km² within the IRW. The first project, 'Projeto avaliação do potencial dos recursos minerais estratégicos do Brasil: área Carajás Oriental', was conducted in the eastern part of the Carajás Basin, covering an area of 2,720 km² (CPRM, 2012) and the second project, 'Projeto metalogenia das províncias minerais do Brasil', was carried out in the Canaã dos Carajás, Sapucaia, and Rio Maria domains, covering an area of 6,930 km² (CPRM, 2013) (Fig. 2b and c). This dataset is of open access and can be found at the CPRM's geoscience system online platform (GeoSGB; CPRM, 2017). These CPRM projects also covered areas to the south of the IRW that are not discussed in the context of this paper. The dataset obtained was properly processed by a Geographic Information

System (GIS) software in order to select and extract only the data within IRW.

Both projects have employed the same methods for sampling and chemical analyses, including the quality control procedures for the analyzed elements. Eight hundred and thirty-three samples, including 144 duplicates, of active stream sediment were collected in the riverbed and below the water level (Fig. 3). All samples were collected in pre-numbered plastic-lined paper bags, which were checked for contamination before use. Plastic utensils were used for the sampling collection and all organic fragments were removed. Duplicate samples were collected separately as additional samples immediately after the collection of the soil samples at an approximate rate of one duplicate per each six samples collected. Procedures for sampling are described in detail by CPRM (CPRM, 2019).

In the sampling preparation, sediment samples were dried at 60 °C, and sieved through an 80 mesh (< 0.177 mm). The resulting samples were ground in the < 0.075 mm fraction, and digested using aqua regia. Fifty-three elements were analyzed from which fourteen elements (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, and Zn) were selected for this study. Major and minor elements were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), and trace elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) by ALS LTDA (certified laboratory).

Table 1
Index classifications of sediment quality.

Geo-accumulation index (Müller, 1969)	
Igeo value	Igeo Quality class
Igeo ≤ 0	Uncontaminated
0 < Igeo ≤ 1	Uncontaminated to moderately contaminated
1 < Igeo ≤ 2	Moderately contaminated
3 < Igeo ≤ 4	Moderately to heavily contaminated
4 < Igeo ≤ 5	Heavily contaminated
5 < Igeo ≤ 6	Heavily to extremely contaminated
6 < Igeo	Extremely contaminated
Pollution load index (PLI) (Tomlinson et al., 1980)	
PLI value	PLI Quality class
PLI < 1	Unpolluted
PLI = 1	Baseline level
PLI > 1	Progressive pollution
Contamination factor (CF) (Håkanson, 1980)	
CF value	CF Quality class
CF ≤ 1	Low
1 < CF ≤ 3	Moderate
3 < CF ≤ 6	Considerable
CF > 6	Very high
Contamination degree (CD) (Tomlinson et al., 1980)	
CD value	CD Quality class
CD < 6	Low
6 ≤ CD < 12	Moderate
12 ≤ CD < 24	Considerable
CD ≥ 24	Very high
Ecological risk (ER) (Tomlinson et al., 1980)	
ER value	Grades of ecological risk
ER < 40	Low risk
40 ≤ ER < 80	Moderate risk
80 ≤ ER < 160	Considerable risk
160 ≤ ER < 320	High risk
320 ≤ ER	Very high risk
Potential ecological risk index (RI) (Tomlinson et al., 1980)	
RI value	Grades of ecological risk
RI < 110	Low risk
110 ≤ RI < 200	Moderate risk
200 ≤ RI < 400	Considerable risk
400 ≤ RI	Very high risk

4.2. Statistical analysis and spatial distribution

Statistical analysis was carried out only for the 14 elements selected in this study. Firstly, the simple substitution method was applied for the replacement of analytical values below the detection limit (DL) by a value of 1/2 DL, as usually done (Keith et al., 1983; Reimann and Caritat, 2017). Afterwards, descriptive statistics and normality (Lilliefors test) of element concentrations were calculated. Univariate statistics allows to define boxplots, histograms and probability plots, and was integrated with multivariate statistics (e.g., correlation matrix, cluster analysis and factor analysis). When applicable, the data were properly transformed (e.g., common logarithm-Log₁₀) (Reimann et al., 2012). Geochemical distribution maps were created based on World Geodetic System 1984 (WGS84) coordinate system, and the concentration of the elements were exhibited according to a graduated color palette based on percentile values of 10, 25, 50, 75, 90, 95, and 98 (cf., Lee et al., 2016; Cheng et al., 2014). Data analysis was performed using a combination of R packages (Epskamp et al., 2018; Filzmoser, 2015; Galili et al., 2018; Gross and Ligges, 2015) and ArcGIS 10.6 (Esri, 2016) software.

4.3. Determination of geochemical background

Geochemical threshold calculation methods vary substantially (Gałuszka, 2007; Matschullat et al., 2000; Reimann and Garrett, 2005) and some classical approaches are now considered outdated (e.g. mean ± SD; Reimann and Caritat, 2017, and references therein). In recent papers, geochemical background values were determined integrating more complex statistical methods: The median ± 2 × median absolute deviation (MAD), the Tukey's inner fences (TIF), the 98th and 95th percentiles, the iterative 2σ technique (I2σ) and the calculated distribution function (CDF) (Ander et al., 2013; Cembranel et al., 2017; Nakić et al., 2007; Reimann et al., 2018, 2005; Reimann and Caritat, 2017; Urresti-Estala et al., 2013). These statistical methods for background calculation were employed in this research. For the mostly traditional methods, series of R scripts were constructed, and for the I2σ and CDF methods, the Excel based VB Background[®] freeware (Nakić et al., 2007) was adopted.

The MAD is one of the most prestigious methods for deriving background values (Reimann et al., 2005). However, a requirement for using this technique is that for a given dataset, the element should follow a normal distribution, unusually seen in geochemical dataset. Hence, to use the MAD method, the data should be prior transformed to common logarithm (log base 10) scale. In this approach, the median absolute deviation (MAD_j, Eq. (1)), calculated with a constant of 1.48, leads to a consistent estimator of the underlying standard deviation (Reimann et al., 2018).

$$MAD_j(x_j) = 1.48 \cdot \text{median}_i |x_i - \text{median}_j(x_j)| \quad (1)$$

At this stage, the result should be back-transformed according to Eq. (2).

$$MAD = 10^{(\text{median}_i(\log_{10}(x_i)) \pm 2 \cdot (MAD_j(\log_{10}(x_j))))} \quad (2)$$

The geochemical background interval based on MAD method is then defined as: the minus sign in Eq. (2) is applied for the lower limit, and the plus sign for the upper limit (also known as the threshold value).

The TIF method was based on Tukey (1977) and its use was strongly recommended by Reimann et al. (2005). This method also requires prior transformation of the data to common logarithm scale and then the results are back-transformed. The upper (Q3) and lower (Q1) quartiles (often referred as hinges) of the boxplot, contains approximately 50% of the data. Then, the inner fence is determined as the interquartile range (IQR) extended by 1.5 times, and the upper (Eq. (3)) and the lower (Eq. (4)) whiskers are defined as the farthest observation inside the inner fence from each end of the box. However, the boxplot function is most informative if the true number of outliers is below 10% (Reimann et al., 2005).

$$TIF_{Upper\ limit} = 10^{(\log_{10}(Q3) + 1.5 \cdot \log_{10}(IQR))} \quad (3)$$

$$TIF_{Lower\ limit} = 10^{(\log_{10}(Q1) - 1.5 \cdot \log_{10}(IQR))} \quad (4)$$

For the I2σ and CDF, the only information required is the bin value (class interval), assumed in this paper as the result obtained from the Sturge's Rule (dependent on the sample size - n) divided by the amplitude (Max - Min) of the dataset (Eq. (5)).

$$Bin = \frac{1 + 3.322 \cdot (\log_{10} n)}{Max - Min} \quad (5)$$

The I2σ is used to determine the background values by constructing a normal distribution around the mode of the original data series, knowing that the original data series may not fit this distribution (Matschullat et al., 2000; Nakić et al., 2010, 2007). For CDF, the median of the data series (50th percentile) is calculated and the values above it are excluded. Afterwards, the mean and the standard deviation of the remainder data are calculated (Nakić et al., 2007). In theory, the values between the minimum and the medium should be free of human influence that tend to cause enrichments in the natural environment

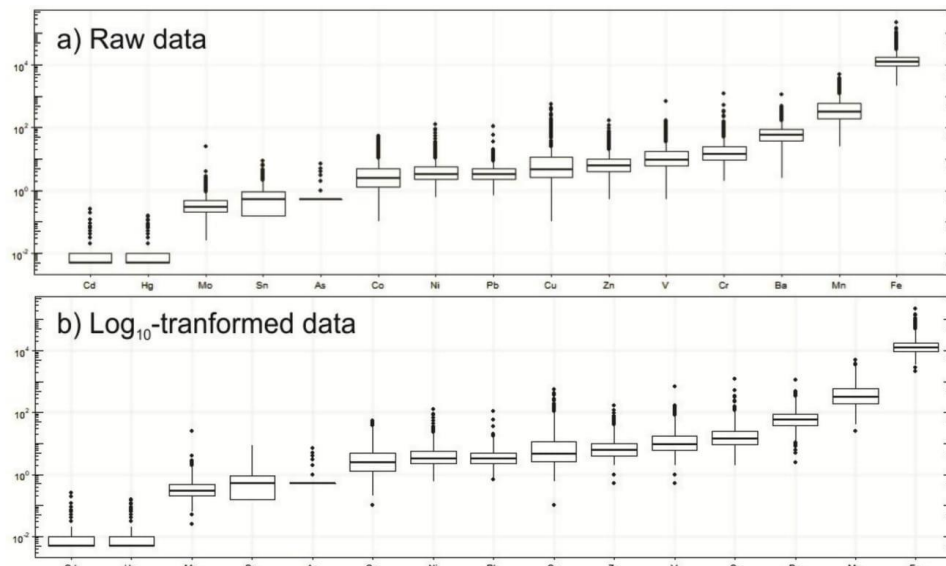


Fig. 4. Comparison of boxplots for 15 elements in active stream sediment after aqua regia digestion ordered by increasing median value in mg/kg. Here is presented the raw data (a) and the Log_{10} -transformed data (b).

Table 2

Statistical summary of aqua regia soluble concentration of 14 selected elements in active stream sediment samples of the southern IRW.

Element	LLD	% < LLD	RSD	Mean	SD	M	MAD	Min	Max	SKEW	Rku	CV	p.Lt	p.Wt
Ba	5	0.5	12.8	74.09	68.17	59.0	127.20	< 5.0	1,122.0	6.8	84.9	92.0	< 0.01	0.29
Cd	0.01	64.9	4.41	0.01	0.02	< 0.01	0.00	< 0.01	0.25	9.5	124.5	150.6	< 0.01	0.08 ^a
Co	0.1	0	12.03	4.66	6.46	2.5	6.95	0.1	54.9	3.6	15.9	138.7	< 0.01	< 0.01
Cr	1	0	11.09	25.44	57.53	14.0	31.79	2.0	1217	14.4	274.2	226.2	< 0.01	< 0.01
Cu	0.1	0	19.87	16.61	42.86	4.7	12.41	0.1	561.5	6.8	61.6	258.1	< 0.01	< 0.01
Fe ^b	0.01	0	11.32	1.74	2.03	1.23	2.36	0.21	> 15.0	6.3	52.8	116.5	< 0.01	< 0.01
Hg	0.01	62.4	6.79	0.01	0.02	< 0.01	0.00	< 0.01	0.15	3.5	15.9	138.9	< 0.01	0.18 ^b
Mn	5	0	13.02	488.15	524.37	316.0	793.40	25.0	4,965.0	3.4	16.6	107.4	< 0.01	< 0.01
Mo	0.05	3.2	19.81	0.44	1.02	0.3	0.72	< 0.05	25.14	20.7	493.4	233.4	< 0.01	< 0.01
Ni	0.2	0	12.36	5.96	9.85	3.2	7.05	0.6	124.1	6.4	54.4	165.2	< 0.01	< 0.01
Pb	0.2	0	10.54	4.20	5.27	3.3	6.86	0.7	108.8	13.4	239.0	125.6	< 0.01	< 0.01
Sn	0.3	30.0	9.58	0.69	0.81	0.5	1.54	< 0.3	8.7	4.0	25.3	118.1	< 0.01	< 0.01
V	1	0.3	9.66	18.00	34.66	9.0	20.86	< 1.0	670	10.9	183.0	192.5	< 0.01	< 0.01
Zn	1	5.3	20.01	8.42	11.19	6.0	14.90	< 1.0	167.0	7.4	79.9	133.0	< 0.01	0.41

Note: Concentration of Fe is expressed in wt.%, and for other elements in mg/kg. Data < LLD were replaced by $\frac{1}{2}$ of the LLD value. Arsenic was not exhibited because it presented 92% of the overall data < LLD. Percentile values are presented in Figs. 6 and 7. ^aFe presented three samples above the upper limit of detection (15.0 wt% > ULD).

Notation: LLD = Lower limit of detection; RSD = relative standard deviation (%); SD = standard deviation; M = Median; MAD = median absolute deviation; Min = minimum; Max = maximum; SKEW = skewness; Rku = kurtosis; CV = coefficient of variation (%). p.Lt = p value for Lilliefors test; p.Wt = p value of the Wilcoxon Test by considering the whole dataset, until the 95th percentile^a, and until the 85th percentile^b.

generating positive asymmetry in a normal curve (Matschullat et al., 2000; Nakić et al., 2007). After having the background value established, the Lilliefors test is applied to evaluate the goodness of fit to a normal distribution ($T_{\text{statistics}} < T_{\text{crit}}$), which determines whether the background defined using these statistical techniques is adequate. The most simplistic methods for deriving threshold values are the percentile-based approaches (Ander et al., 2013). The 98th percentile presents similar results to the Mean + 2 SD in the case of a normal distribution (Reimann et al., 2005). The 95th percentile corresponds to a more restricted background range, so it considers the 5% of all samples as upper 'outliers'. The results obtained by these methods were displayed on the geochemical maps. These results are easily compared in

cumulative probability (CP) distribution diagrams (Ander et al., 2013; Cave et al., 2012; Johnson et al., 2012), which were elaborated for selected elements in this study. However, this method was not used for the establishment of background values because it involves a certain amount of subjectivity.

4.4. Environmental indicators

Six environmental indicators were calculated to evaluate potential areas of risk. The geo-accumulation index (I_{geo} ; Eq. (6); Müller, 1969) is used for determining the heavy metal pollution status in river sediments by comparing differences between the site concentration of a given

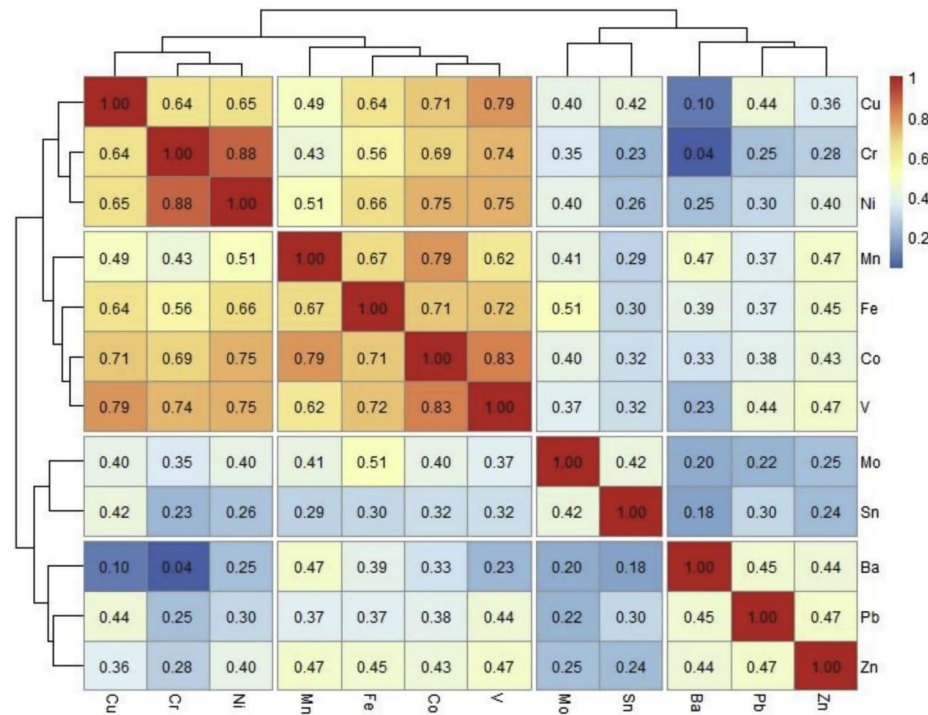


Fig. 5. Spearman correlation matrix and hierarchical clustering results (dendrogram) based on complete linkage method for the 12 selected elements.

metal (C_m) and the geochemical background (B_m) estimated in the present study (e.g., Adamu et al., 2015; Sharifi et al., 2016; Zhan et al., 2014). A constant value of 1.5 is attributed to overestimate the low values of B_m in comparison to elemental concentration in the study area.

$$I_{geo} = \text{Log}_2[C_m/1.5 \times B_m] \quad (6)$$

The contamination factor (CF; Eq. (7); Håkanson, 1980) is the ratio between metal concentrations and a concentration of reference (Cabrera et al., 1999), which in this paper corresponds to the background values.

$$CF = C_m/B_m \quad (7)$$

The pollution load index (PLI, Eq. (8); Tomlinson et al., 1980) is the n th root of n multiplied CF values given in Eq. (7), where n is the number of analyzed elements. The PLI allows a qualitative comparison between sites (Sharifi et al., 2016).

$$PLI_n = \sqrt[n]{CF_1 \times \dots \times CF_n} \quad (8)$$

The contamination degree (CD, Eq. (9); Tomlinson et al., 1980) is the sum of all CF values obtained in Eq. (7) for a given sampling site.

$$CD = \sum_{n=1}^n CF_n \quad (9)$$

The ecological risk factor (ER, Eq. (10); Håkanson, 1980) reflects the single impact of metals to ecological environment in terms of biological toxicology and ecology (Antunes et al., 2016; Hong et al., 2004; Qinna et al., 2005; Sharifi et al., 2016). ER value for a given metal is derived from the metal CF value (Eq. (7)) multiplied by a coefficient

indicative of the metal toxicity (TR; Hg = 40; Cd = 30; As = 10; Cu = Pb = Ni = 5; Cr = 2 and Zn = 1) widely used in the literature (Håkanson, 1980; Qinna et al., 2005; Sharifi et al., 2016)

$$ER^i = TR^i \times CF^i \quad (10)$$

The potential ecological risk index (RI; Eq. (11); Håkanson, 1980) is the sum of all ER values obtained in Eq. (10) for each metal contemplated in the TR list.

$$RI = \sum_{n=1}^n ER_n \quad (11)$$

All values obtained by each of the six indicators are ranked into categories based on sediment quality (Table 1).

5. Results

Descriptive statistics results of the 14 elements classified generally as potentially toxic for ecosystems are summarized in Table 1. Normality test revealed non-normal distribution (p value < 0.01) for all elements in both, raw and \log_{10} -transformed data. Arsenic was not displayed in Table 1 because it presented > 98% of the overall sample set < LLD (lower limit of detection). Cd and Hg also show relatively high amount of data < LLD (~60%, cf. Table 1). To complement the descriptive statistics, boxplots for the raw and \log_{10} -transformed data are presented (Fig. 4). The quality control gave good precision for most of the analyzed elements (RSD, relative standard deviation < 15%; cf. Table 2), except for Cu, Mo and Zn, which presented RSD values around 20%. For As, Cd, Hg, and Sn, the values of RSD were significantly low due to the high percentage of samples with contents < LLD.

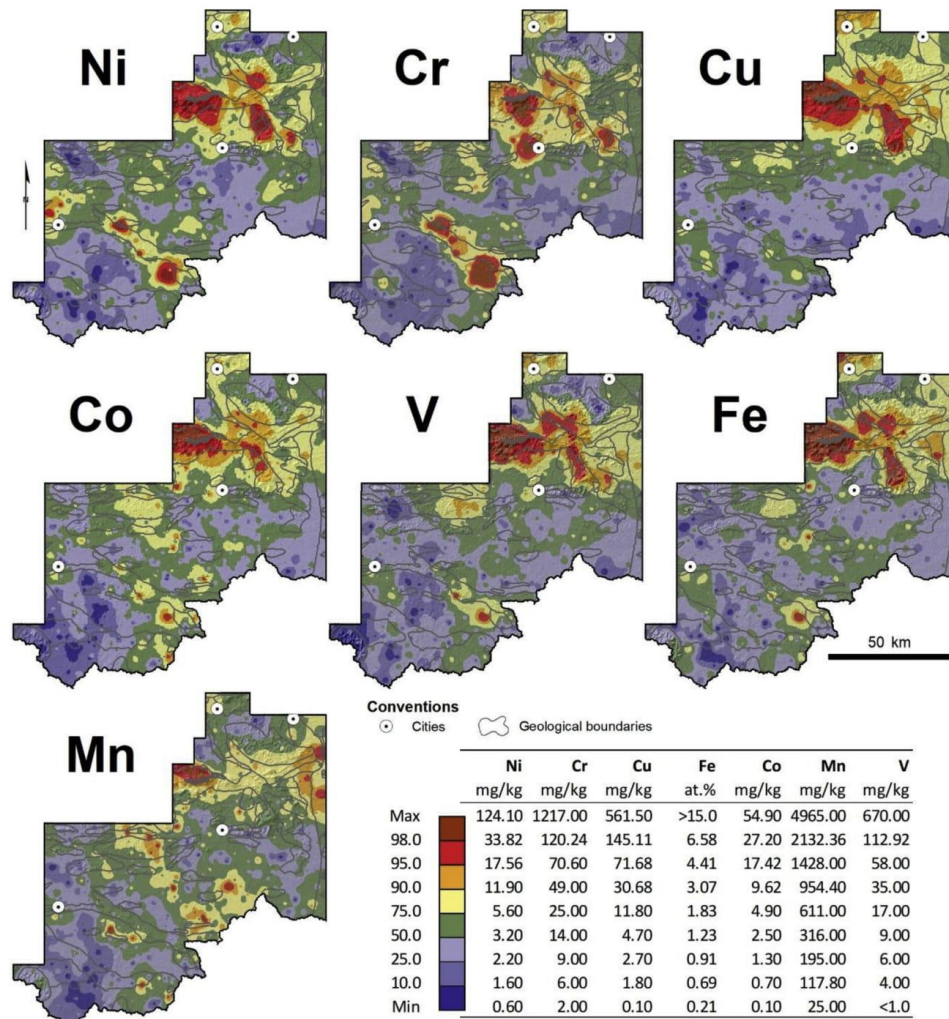


Fig. 6. Spatial distribution maps of Ni, Cr, Cu, Co, V, Fe, and Mn in active stream sediment of the study area. Geological contacts between different units are shown as grey lines (refer to Fig. 3).

Results of Spearman's correlation coefficients, at a significance level of 0.05, are presented in Fig. 5. Cadmium and Hg were not included due to the high percentage of data < LLD. Only positive correlations were observed. For the present study, correlation coefficients whose magnitude are greater than 0.8, between 0.6 and 0.8, between 0.4 and 0.6, and less than 0.4 indicate, respectively, 'very highly correlated variables', 'highly correlated variables', 'moderately correlated variables', and, 'low correlation variables'. The values obtained in the correlation matrix were clustered and displayed in a dendrogram (Fig. 5). The combination of these two results assist in classifying geochemical affinities of the studied elements and group them by cluster analysis (Lee et al., 2006; Li and Feng, 2012; Wang and Sun, 2009).

Surface distribution maps were elaborated to register the spatial variation of the selected elements in the southern IRW, in order to

establish a scenario of the active stream sediment in the region (Fig. 6). The graduated symbols were based on the quantile sampling method.

A comparison of background levels for the 15 elements in active stream sediment of the southern IRW obtained from different statistical methods (MAD, TIF, 12σ , CDF) is presented in Table 3. The Probable effect level (PEL) from the Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems (MacDonald et al., 2000) and the interim sediment quality guidelines (low: Probable effects concentrations below which biological effects would rarely occur) from the Department of Environment and Conservation (DEC, 2010) of Australia for the elements contemplated in the resolution are also presented.

Based on p value of the Wilcoxon test ($p.Wt < 0.01$), different backgrounds were calculated for two sub-areas (Fig. 3), the Eastern Carajás region (ECR) and the Sapucaia region (SR), because of their

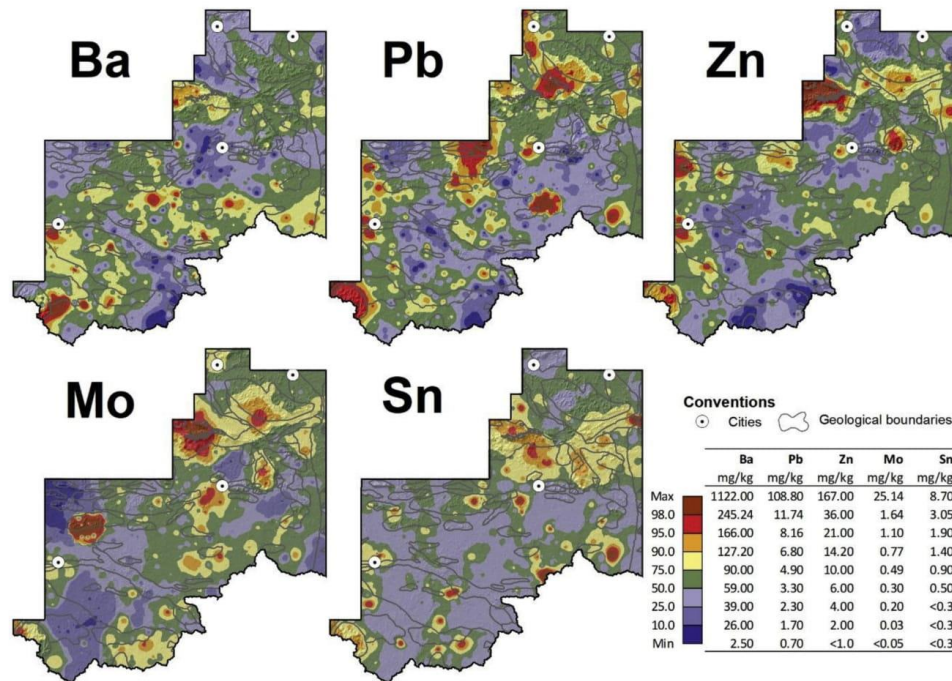


Fig. 7. Spatial distribution maps of Ba, Pb, Zn, Mo, and Sn in active stream sediment of the study area. Geological contacts between different units are shown as grey lines (refer to Fig. 3).

relationship to the major geological domains (Fig. 2). Those values are presented in Table 3. Cumulative probability distribution plots were constructed in order to identify different populations in the dataset (Fig. 8). The values obtained from the MAD method (cf. Table 3) for the total area (TA) and the PEL values (MacDonald et al., 2000) are highlighted in these diagrams.

The concentrations of the sampled sediments followed a decreasing concentration order $Fe > Mn > Ba > Cr > V > Cu > Zn > Ni > Co > Pb = Sn > Mo > Cd = Hg > As$. All classifications regarding the quality of sediments are presented in Table 1. Boxplots of the I_{geo} , CF and ER values are presented for the most toxic studied elements in Fig. 9a. In general, the stream sediments of the study area can be classified as uncontaminated (< 0), or as uncontaminated to moderately contaminated (Fig. 9a). Cadmium presented the highest value of I_{geo} (max = 4.06) observed in a single location, classified as heavily contaminated (Fig. 9). Hg (62), Cd (18), Cu (23), and Zn (18) presented larger numbers of sites in the category of moderately contaminated to heavily contaminated sites (Fig. 9a). For the remaining elements, only few sampling sites presented I_{geo} in the quality class of moderately contaminated to heavily contaminated. In general, CF values for the selected elements revealed low contamination (Fig. 9b). Cu, Cr, and Ni presented larger number of sampling sites in the class of moderate contamination, and Pb only one site. Considerable contamination was observed for Cr (3) and Ni (1), and only one site of Cr was classified as very high contamination (Fig. 9b). According to the obtained ER values, all sites can be classified as low risk (Fig. 9c).

PLI, CD and RI values were spatially distributed for each site in order to determine the magnitude of heavy metal contamination in the sediment and pattern recognition (Fig. 10). The PLI values for all sampling sites are < 1.0 , which indicates unpolluted sites (Fig. 10). The

CD of the studied sediment ranges from 0.1 to 17.27, however most of the sampling sites are in the range of 0.65 ± 0.04 (mean \pm standard error), classified as low contaminated sites. Only two sites located in the southern part of the study area presented values classified as moderate and considerable in terms of contamination (Fig. 10). RI values revealed that all sampling sites are inserted in the low ecological risk grade (RI < 110) (Fig. 10).

6. Discussion

6.1. Geogenic influence in the geochemistry of stream sediments

Geochemical signature in sediments assist the identification of sources and pathways (e.g., characteristics and affinity of trace elements, local environmental features and supergenic geological processes). Cluster analysis for the 12 selected elements in sediments allowed the distinction of four major geochemical associations (Fig. 5). The first group (G1) includes Ni, Cu, and Cr, the second group (G2), Fe, Mn, Co, and V, the third group (G3), Sn and Mo, and the fourth group (G4), Zn, Pb, and Ba. Elements of the groups G1 and G2 present strong correlation values among each other, whereas the elements of G3 and G4 presented moderate to low correlation values.

Ni and Cr integrate the G1 and show the highest correlation (0.88; Fig. 5) among the selected elements. They occur generally associated and are exceptionally enriched in mafic-ultramafic complexes but also show relatively high contents in mafic rocks (Ashley et al., 2012; Martins et al., 2017; Oze et al., 2004; Rosa, 2014), and could be accumulated as a result of supergenic alteration. In the stream sediments of the study area, these two elements show remarkable anomalous concentration in two areas. The first one is located in the central-

Table 3
Comparison of background values obtained from various statistical methods for 15 elements in active stream sediment of the study area.

Element	Area	PEL	ISQG	Background values calculated in this study			
				TIF	MAD	CDF	I2σ
As	TA	17	20	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
Ba	TA	–	–	11.12–315.51	17.29–201.35	9.52–108.48	12.50–88.14
Cd	TA	3.5	1.5	< 0.01–0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Co	TA	–	–	0.18–35.86	0.36–17.38	0–5.10	0–2.92
	ECR	–	–	¥	¥	†	0–4.91
Cr	SR	–	–	0.21–26.24	0.36–14.71	†	0–3.01
	TA	90	80	1.94–115.74	3.21–61.01	2.49–25.51	2.83–17.26
Cu	ECR	–	–	< 1.0–449.06	1.96–165.01	< 1.0–35.21	2.04–20.09
	SR	–	–	1.88–89.31	3.14–53.89	2.75–23.25	2.81–17.36
Fe	TA	197	65	0.30–107.81	0.64–34.48	0.31–9.09	0.99–4.31
	ECR	–	–	¥	0.34–244.36	< 0.1–20.16	0.13–6.77
Hg	SR	–	–	0.44–49.5	0.78–20.64	0.68–7.32	1.03–4.36
	TA	–	–	0.32–5.22	0.46–3.27	0.38–2.08	0.49–1.63
Mn	ECR	–	–	0.14–20.13	0.25–10.08	0.20–3.00	0.38–1.55
	SR	–	–	0.43–3.29	0.55–2.55	0.43–1.93	0.58–1.61
Mo	TA	0.486	0.15	< 0.01–0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	TA	–	–	35.2–3,388.8	60.5–1,649.2	†	41.7–379.2
Ni	ECR	–	–	¥	71.2–3,035.0	†	0–567.7
	SR	–	–	37.9–2,450.7	61.7–1,280.2	37.5–524.5	42.2–379.2
Pb	TA	–	–	< 0.05–1.88	0.08–1.14	< 0.05–0.63	< 0.05–0.54
	ECR	–	–	0.06–2.79	0.09–1.68	< 0.05–0.75	< 0.05–0.61
Sn	SR	–	–	< 0.05–1.73	< 0.05–1.07	< 0.05–0.59	< 0.05–0.53
	TA	35.9	21	0.54–22.74	0.80–12.75	0.81–5.59	0.88–4.02
V	ECR	–	–	¥	0.49–34.45	0.43–7.77	1.00–3.70
	SR	–	–	0.59–17.46	0.90–10.32	0.76–5.34	0.85–4.12
Zn	TA	91.3	50	0.74–15.24	1.09–10.02	0.93–5.67	1.05–4.41
	ECR	–	–	1.14–13.72	1.54–9.40	1.24–6.36	1.29–5.94
Ba	SR	–	–	0.70–14.87	1.04–8.68	0.97–5.03	1.07–3.95
	TA	–	–	¥	0.05–5.18	†	< 0.3–0.72
Cd	ECR	–	–	¥	0.08–4.69	< 0.3–1.31	< 0.3–1.25
	SR	–	–	¥	0.02–7.33	< 0.3–0.82	< 0.3–0.72
Co	TA	–	–	1.26–81.08	1.63–49.57	1.66–16.34	1.43–13.10
	ECR	–	–	< 1.0–566.60	1.09–155.18	< 1.0–26.54	1.82–10.16
Cr	SR	–	–	1.68–49.90	1.99–32.24	1.91–14.09	1.54–13.15
	TA	315	200	1.01–39.53	1.80–19.97	< 1.0–11.46	< 1.0–11.17

Notes: Concentration of Fe and Mn are expressed in wt.%, and for other elements in mg/kg. For As, Cd, and Hg, the background values were replaced by the LLD value as the calculated upper background limit were < LLD. '–' Not contemplated. '†' Background values are not accepted according to the Lilliefors test. '¥' Unrealistic values of background greater than the maximum value obtained in Table 2. PEL = Probable effect level (MacDonald et al., 2000); ISQG = Interim sediment quality guidelines (DEC, 2010). TA = Total Area (n = 689), ECR = Eastern Carajás Region (n = 185) and SR = Sapucaia region (n = 504).

northern part of the area and is coincident with the Carajás basin and the Grão-Pará group, composed dominantly of metamafic volcanic rocks with subordinate banded iron formations (Figs. 2c and 6). The second anomalous area is located in the south and is clearly associated with the metamafic-ultramafic rocks of the Sapucaia greenstone belt (Oliveira and Leonardos Jr., 1979; Sousa et al., 2015). There are also high values of these elements in the area of occurrence of the Vermelho mafic-ultramafic complex, which hosts a deposit of Ni related to secondary mineralization (Fig. 2c). Copper is linked to Ni and Cr in G1 (Fig. 5). However, its areal distribution is similar with those of Ni and Cr only in the domain of the Grão-Pará group in the Carajás basin (Fig. 6). In fact, Cu distribution is controlled by a zone of intense hydrothermal alteration that extends from east to west and is named Southern Copper Belt (Monteiro et al., 2008; Moreto et al., 2015, 2014). The Sossego mine and the Cristalino and Estrela copper deposits are situated within these zones (Figs. 2, 3 and 6). The stream sediments show a clear register of this mineralized zone. On the other hand, Co and V that make part of G2 (Fig. 5) and are enriched in both mafic and ultramafic rocks, show areal distribution quite similar to those of Ni and Cr (Fig. 6), suggesting that these four elements are related to the same kind of rocks. Iron is grouped with Co and V in G2, has the highest correlation values (Fig. 5) and shares a similar spatial distribution with these two elements (Fig. 6). Besides its enrichment in mafic rocks, iron is exceptionally enriched in BIFs of the Carajás Formation (Beisiegel et al., 1973; Tolbert et al., 1971) that occur intercalated with the metavolcanic rocks and are abundant in the FFNP (Figs. 1, 3 and 6).

Another source of Fe are the lateritic crusts that are abundant in the study area. Manganese is also an element of G2 and it shows a good correlation (Fig. 5) with Co (0.79), Fe (0.67) and V (0.62). Its surface distribution is similar to that of Co and not entirely coincident with those of Fe and V (Fig. 6).

Molybdenum and Sn are grouped into G3 but they show only moderate mutual correlation (Fig. 5). Tin and Mo are concentrated in granitic rocks and, in the case of Sn, particularly in reduced A-type evolved granites. In the Carajás Province, Sn deposits are associated with the Paleoproterozoic granites of the Velho Guilherme suite (Dall'Agnol et al., 2005) or, locally, with the Serra dos Carajás suite (Barros et al., 1995). In the studied area only those of the Serra dos Carajás suite or akin granites occur (Feixeira et al., 2018) with no significant known Sn deposits in it. The maximum Sn content in the analyzed sediments is 8.80 mg/kg (Fig. 7) and values below LLD (< 0.3 mg/kg) are dominant. There is no clear correspondence between the higher Sn values and the occurrences of Paleoproterozoic granites (Fig. 7). Mo contents in the analyzed stream sediments are higher compared to Sn (Fig. 7) and the highest anomalous values were observed in the Carajás basin and in the areas of occurrence of Mesoproterozoic Boa Sorte (Rodrigues et al., 2014) and Cruzadão (Feio et al., 2013) granites.

Ba, Pb, and Zn constitute the G4 and display moderate correlation between each other (Fig. 5). Ba is preferentially concentrated in the Canaã dos Carajás, Sapucaia and Rio Maria domains (Figs. 2 and 7), in the southern part of the study area and should be related to the Archean

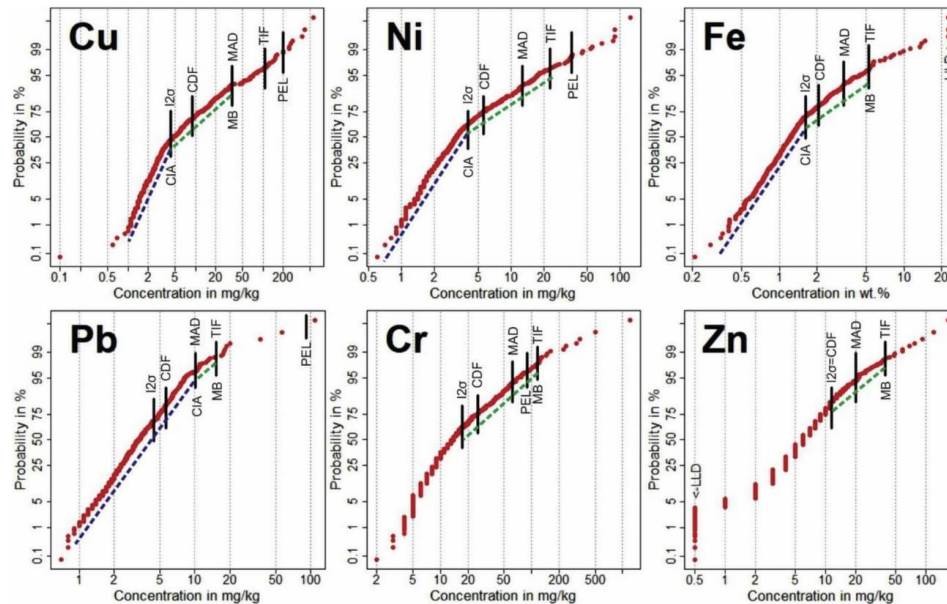


Fig. 8. Probability plot of Cu, Ni, Fe, Pb, Cr and Zn. Threshold values of the total area obtained from various statistical methods (TIF, MAD, CDF and $I2\sigma$), and the Probable effect level (PEL) are presented (c.f., Table 3). LLD = lower limit of detection; ULD = upper limit of detection; CIA = change in inflection angle; MB = major break; Blue dashed line represents the regional lower trend; green dashed line represents the natural geological influence. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

granitoids that have relatively high contents of this element (Dall'Agnol et al., 2017; Feio et al., 2013). Pb and Zn anomalous values were observed in the Carajás basin and in the western part of the area (Figs. 2 and 7). The occurrences in the Carajás basin are probably related to the weathering of hydrothermalized rocks containing Pb or Zn sulfides (e.g., galena and sphalerite).

It can be concluded from the presented geochemical data that there is evidence of strong geogenic or natural control in the distribution of the analyzed elements in the stream sediments of the study area.

6.2. Statistical and spatial implications in determining background concentrations

The background values calculated in this study revealed significant differences in function of the statistical methods applied. In general, for all analyzed elements the background values obtained by each method followed a decreasing concentration order $TIF > MAD > CDF \geq I2\sigma$ (cf. Table 3 and Fig. 8). The geochemical distribution maps for some elements (Figs. 6 and 7) revealed two different regions based on the simplified geological provinces or domains in the study area, the eastern Carajás (ECR) and Sapucaia (SR) sub-areas (Figs. 2b and 3). Cumulative probability distribution plots for Cu, Ni, and Fe also shown two different populations in the dataset (Fig. 8). In general, the values obtained by the $I2\sigma$ method clearly highlight the first inflection in the curve (usually between the percentiles of 50th and 60th). This may be an indication of the regional signature, classified as the regional background. However, some elements did not present a clear inflection point, for two possible reasons, the absence of a clear spatially expressive geological source (this is observed for Pb), and/or the characteristic of the original dataset to a discrete data (exemplified by Cr and Zn).

The MAD method was widely discussed in the literature (Reimann

et al., 2005; Reimann and Caritat, 2017, 2005). MAD values are commonly inserted in between the 75th and the 95th percentiles. The background values based on the MAD method are commonly considered representative of the environmental background, usually used to describe the unmeasurably perturbed and no longer pristine natural background (Reimann et al., 2005; Reimann and Garrett, 2005). The TIF method usually marks the major break (MB) in the probability plot (Fig. 8). The highest values obtained for the TIF method allows an effective identification of anomalous sampling sites. TIF method gives the major contributions related to the source, anthropogenic or geogenic. For this reason, TIF values are generally seen as representative of the mineralized background (Ettler, 2015; Kelepertzis et al., 2012; Mimba et al., 2018; Palumbo-roe et al., 2016), and this applies also to the study area.

The Wilcoxon test was applied to statistically evaluate the samples located in the ECR and SR sub-areas (Table 2). Barium, Zn, Cd, and Hg ($p.Wt > 0.05$) presented no statistical difference between the regions. For the remaining elements (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, and V) there is a clear contrast in background values and specific background values for these elements in each sub-area.

The obtained results indicate that it is not appropriate to establish a single threshold value in order to identify unusually high element concentrations. For instance, the ambient background values of Cu in the TA range from 0.64 to 34.48 mg/kg, approximately the same values for sediments from the SR (0.78–20.64 mg/kg), whereas in sediments from the ECR (0.34–244.36 mg/kg) the upper limit obtained values are 7 and 11.8 times higher than TA and SR, respectively (Table 3). Ni, Cr, V, Fe, Cr, Co, and Mo also presented higher background concentration in the ECR in comparison to TA and SR. The geochemical maps (Figs. 6 and 7), when compared to the geology of the area (Fig. 2), allow to conclusively state that, independent on the type of background that is calculated, a natural enrichment in the ECR area occurs as a response to

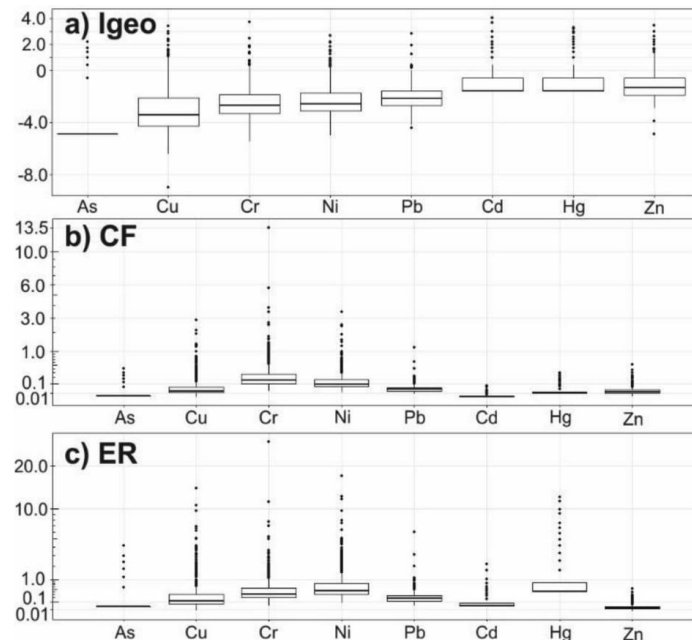


Fig. 9. Boxplots of the geo-accumulation index (a), contamination factor (b), and the ecological risk factor (c) for the most toxic studied elements. See quality classes in Table 1.

its strongly mineralized character. In contrast, Sn revealed higher background concentrations in the SR (0.02–7.33 mg/kg) sub-area in comparison to TA (0.05–5.18 mg/kg) and ECR (0.08–4.69 mg/kg). In the Carajás region, Sn is mainly associated to reduced anorogenic Paleoproterozoic granites but there is no clear relationship between its areal distribution in the studied area and the Paleoproterozoic granites (Fig. 7).

Cobalt, Cu, Mn, Ni, and Sn presented threshold values greater than the maximum value (Table 2) obtained for TIF and MAD (Table 3). These threshold values are unrealistic and were not presented in Table 3. Those unrealistic values may result from the transformation processes applied to the dataset. Background values for As, Cd, and Hg were considered as < DL (cf. Tables 2 and 3). Barium (17.29–201.35)

and Zn (1.01–39.53) presented background values that are similar in both subareas, ECR and SR (Table 3).

The large differences between threshold values observed in ECR and SR sub-areas do not allow the definition or use of a single threshold value for the entire study area (cf. Reimann et al., 2005; Reimann and Caritat, 2017). Nevertheless, background values are commonly used in legislation to distinguish potentially contaminated regions from pristine areas without any consideration on the specific geologic setting. This remains a strong contradiction in environmental regulations and impose constraints to their practical usage. In fact, there is a significant difference between the local background values proposed in this study in comparison to the values proposed by the Brazilian legislation, CONAMA N°454/2012 (BRASIL, 2012), which are the same values

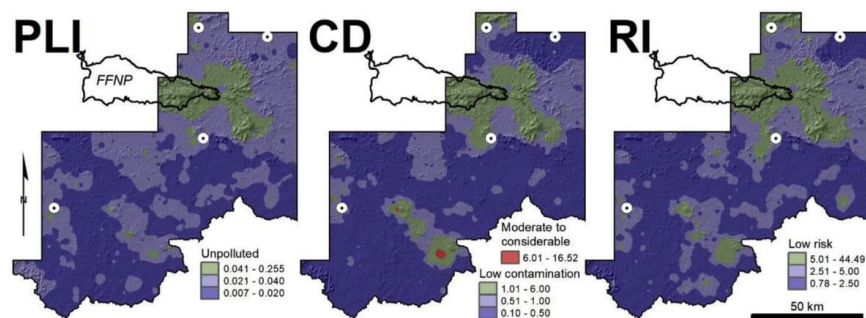


Fig. 10. Spatial distribution for the pollution load index (PLI), contamination degree (CD) and potential ecological risk index (RI). FFNP = Ferruginous Fields National Park. Towns are represented as white circles with black dots in the center.

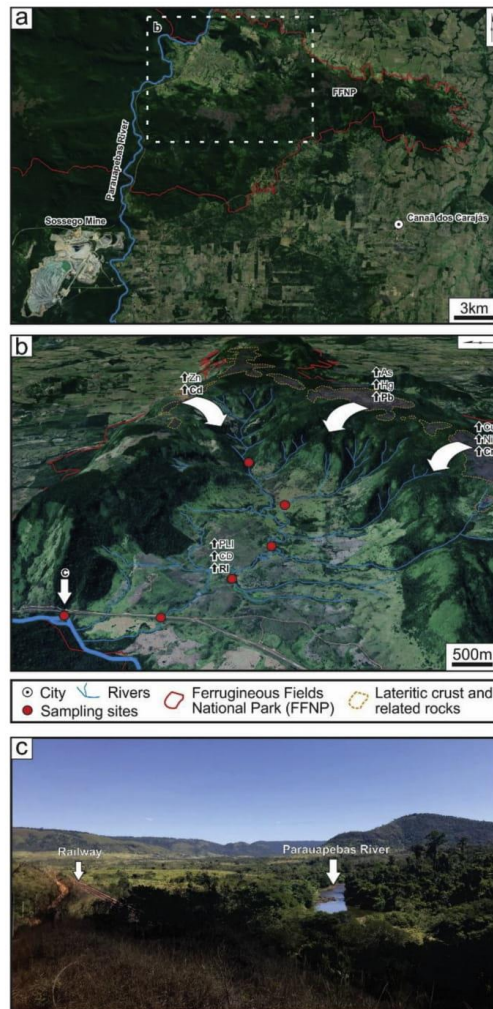


Fig. 11. Aspects of the Ferruginous Fields National Park (FFNP) area. A) simplified situation map of the FFNP, located near the Sossego Mine and Canaã dos Carajás municipality. B) Exemplified model for the natural contamination of distributary channels of the Parauapebas River in the FFNP. c) Local aspect of the Parauapebas river (Picture looking upstream).

adopted in PEL (MacDonald et al., 2000). Our study demonstrates that large differences in geochemical composition can exist and could reflect the distinct natural characteristics of an area. Hence, when background or threshold values are proposed, specific geological domains of each area should be considered. As presented previously, Cu areal distribution gives the best example of how natural (geological) domains can influence and generate strong contrasts in the geochemical background. If geological contrasts are not taken in account, background values could represent only a simplified view of real, significant values.

6.3. Environmental risk assessment

Among the background values obtained by different statistical methods in this study, MAD was considered as the most suitable to represent the environmental background of the area. Hence, it was employed to evaluate the risk assessment. The results obtained for I_{geo} , CF and ER indicated that active stream sediments of the study area are mainly uncontaminated. Most stream sediment samples had shown deficiency to minimum geo-accumulation for most of the elements in comparison to their background levels (cf. Table 3). In addition, the values obtained for the PLI, CD and RI indexes also revealed very low risk of contamination in the study area. The highest values for these indexes were observed in the FFNP area (Fig. 11) that was only recently converted into a protected area. As discussed in the previous section, these anomalous values should mostly reflect natural contribution of the surrounding geological/pedological materials (Fig. 2), but some anthropogenic effects could not be entirely discarded in this area that was deforested in the past. Lateritic crusts, mafic-felsic volcanic sequences of the Parauapebas Formation, and BIFs of the Carajás Formation are the primary sources of the enriched elements and the main responsible for the stream sediment geochemical signature (Horbe and Costa, 2005; Lobato et al., 2005; Oliveira et al., 2015; Rosière and Chemale Jr., 2000; Sahoo et al., 2016). However, land erosion and sediment accumulation caused by runoff intensified after rainy periods allow an increased discharge of possibly contaminated sediments into streams. This general effect of transport and deposition should be accentuated in a topographical accumulation zone, which corresponds to a local depression drained to the Parauapebas river (Fig. 11).

It is concluded that, in general, there is no a clear impact of the changes in land use and land cover, as well as mining activities (e.g. Sossego mine), on the sediment composition.

7. Conclusions

The major findings and theoretical contributions of this study are:

- (1) Strong evidence of geogenic control in the areal distribution of studied elements in the stream sediments of the study area was observed. The cluster analysis for the 12 selected elements in stream sediments revealed four major groups, strongly related to the geology of the area: Nickel and Cr (G1 cluster, with Cu) are related to mafic metavolcanics rocks of the Carajás basin, Vermelho mafic-ultramafic complex, and Sapucaia greenstone belt. Copper has similar distribution to Ni and Cr in the Carajás basin, but its higher anomalous values are controlled by the southern copper belt and it shows low contents in the Sapucaia sub-area. While Co, V, Fe, and Mn are associated in G2 cluster. However, Co and V are related to mafic and ultramafic rocks, whereas Fe is related to the banded iron formations and metavolcanics of the Carajás basin and to lateritic crust formed on different rocks. Mn distribution is similar to that of Co and distinct in some degree of those of Fe and V. Sn and Mo are associated in G3 cluster and the affinity of Mo with granitic rocks is apparent, whereas the controls of Sn distribution are less evident. Zn, Pb, and Ba are associated in the G4 cluster – Pb and Zn are concentrated in the Carajás basin and are probably related to the weathering of hydrothermalized sulfide-rich rocks. Higher Barium values are observed in the southern domains dominated by Archean granitoids. In general, large differences in the spatial distribution of many elements are observed between the northern (Carajás basin or ECR) and southern region (Canaã dos Carajás, Sapucaia, and Rio Maria domains or SR) of the study area.
- (2) Because of the strong contrast of background values between the whole study area, and ECR and ER sub-areas, for most elements three different sets of geochemical data, one for each mentioned area or sub-area, were established. Large differences in geochemical background or threshold values were observed and reflect the

distinct natural characteristics of the area. In our case, the contrast in Cu areal distribution best exemplifies the influence of natural (geological) domains in the geochemical background. Specific geological domains of each area should be considered to allow that background values could represent real, significant values.

- (3) There are significant differences between the local background values calculated in this study and the maximum values admitted by the Brazilian legislation. The values proposed by CONAMA are in some cases unrealistic for the study area. For this reason, background values should be defined for each region or large geologic setting and regional background variations should be considered instead of applying uniform reference values.
- (4) The background values obtained for all analyzed elements by each method followed a decreasing concentration order: $TIF > MAD > CDF \geq 12\sigma$. This difference is mainly influenced by the central criterion of the specific statistical method. The Median ± 2 *(Median Absolute Deviation) provided the most consistent and realistic results.
- (5) The evaluation of potential areas of risk indicated that active stream sediments of the study area are generally uncontaminated. Local natural contamination sources were identified in the Ferruginous Fields National Park (FFNP) area. Moreover, there is no a clear impact of the changes in land use and land cover, as well as mining activities (e.g. Sossego mine), on the stream sediment geochemistry. At the project scale, the variation in the background concentrations of all investigated elements in the stream sediment samples here considered as much larger than any anthropogenic impact.

Acknowledgements

This work was supported by: the Geochemical Background project, currently under execution at Vale Institute of Technology (ITV) with Vale funding (GABAN-DIFN); the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico [grants 380.418/2018-5 to GNS; 306.108/2014-3 to RD; 305.392/2014-0 to RSA; 443.247/2015-3 Project coordinated by RD with DTI scholarship to MABMF/GNS – process 381.570/2016-9]; We acknowledge Lúcia Travassos Rosa Costa and César Lisboa Chaves from CPRM for support in the access of the databank and general information about the geochemical surveys.

References

- Adamu, C.I., Njanje, T.N., Edet, A., 2015. Major and trace elements pollution of sediments associated with abandoned barite mines in parts of Oban massif and Mamfe embayment, SE Nigeria. *J. Geochem. Explor.* 151, 17–33.
- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., Cicchella, D., 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *J. Geochem. Explor.* 93, 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2006.07.006>.
- Alkmim, F.F., de 2015. Geological background: a tectonic panorama of Brazil. In: Hermelin, M. (Ed.), *Landscapes and Landforms of Colombia*. Springer, Dordrecht, pp. 1–210. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11800-0>.
- Almeida, J. de A. de, Dall'Agnol, R., Rocha, M.C., 2017. Tonalite-trondhjemite and leucogranodiorite-granite suites from the Rio Maria domain, Carajás province, Brazil: implications for discrimination and origin of the Archean Na-granitoids. *Can. Mineral.* 55, 437–456. <https://doi.org/https://doi.org/10.3749/canmin.1600068>.
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., de Brito Neves, B.B., Fuck, R.A., 1981. Brazilian structural provinces: an introduction. *Earth Sci. Rev.* 17, 1–29. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(81\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0012-8252(81)90003-9).
- Almeida, J. de A.C., Dall'Agnol, R., de Oliveira, M.A., Macambira, M.J.B., Pimentel, M.M., Rämö, O.T., Guimarães, F.V., Leite, A.A. da S., 2011. Zircon geochronology, geochemistry and origin of the TTG suites of the Rio Maria granite-greenstone terrane: implications for the growth of the Archean crust of the Carajás province, Brazil. *Precambrian Res.* 187, 201–221. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2011.03.004>.
- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., Moraes Gonçalves, J.L., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Z.* 22, 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>.
- Ander, E.L., Johnson, C.C., Cave, M.R., Palumbo-Roe, B., Nathanail, C.P., Lark, R.M., 2013. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. *Sci. Total Environ.* 454 (455), 604–618. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.005>.
- Antunes, I.M.H.R., Gomes, M.E.P., Neiva, A.M.R., Carvalho, P.C.S., Santos, A.C.T., 2016. Potential risk assessment in stream sediments, soils and waters after remediation in an abandoned W > Sn mine (NE Portugal). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 133, 135–145.

<https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2016.06.045>.

- Ashley, P., Craw, D., MacKenzie, D., Rombouts, M., Reay, A., 2012. Mafic and ultramafic rocks, and platinum mineralisation potential, in the Longwood Range, Southland, New Zealand. *N. Z. J. Geol. Geophys.* 55, 3–19. <https://doi.org/10.1080/00288306.2011.623302>.
- Barros, C.E.M., Dall'Agnol, R., Vieira, E.A.P., Magalhães, M.S., 1995. Granito Central da Serra dos Carajás: avaliação do potencial metalogenético para estanho com base em estudos da borda oeste do corpo. *Bol. do Mus. Para. Emílio Goeldi, série Ciências da Terra* 7, 93–123.
- Barros, C.E.M., Sardinha, A.S., Barbosa, J.P.O., Macambira, M.J.B., Barley, P., Boullier, A., 2009. Structure, petrology, geochemistry and zircon U/Pb and Pb/Pb geochronology of the synkinematic Archean (2.7 Ga) A-type Granites from the Carajás Metallogenic Province, Northern Brazil. *Can. Mineral.* 47, 1423–1440.
- Beisiegel, V.R., Bernardelli, A.L., Drummond, N.F., Ruff, A.W., Tremaine, J.W., 1973. Geologia e recursos minerais da Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geociências* 3, 215–242.
- BRASIL, 2012. Resolução CONAMA N° 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. *Diário Of. da República Fed. do Bras.*
- Cabrera, F., Clemente, L., Barrientos, D.E., López, R., Murillo, J.M., 1999. Heavy metal pollution of soils affected by the Guadiana toxic flood. *Sci. Total Environ.* 242, 117–129.
- Cave, M.R., Johnson, C.C., Ander, E., Palumbo-Roe, B., 2012. Methodology for the determination of normal background contaminant concentrations in English soils. *Br. Geol. Surv. Comm. Rep. CR/ 12/003*, 42.
- Cembranel, A.S., Sampaio, S.C., Remor, M.B., Gotardo, J.T., Dalla Rosa, P.M., 2017. Geochemical background in an oxidol. *Eng. Agric.* 37, 565–573. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v37n3p565-573/2017>.
- Cheng, Z., Xie, X., Yao, W., Feng, J., Zhang, Q., Fang, J., 2014. Multi-element geochemical mapping in Southern China. *J. Geochem. Explor.* 139, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.jgexplo.2013.06.003>.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2017a. O sistema de geociências do Serviço Geológico do Brasil (GeoSGB): database of Geochemical Projects (GEOQ). [WWW Document]. <http://geosgb.cprm.gov.br/> (accessed 11.13.18).
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2019. Geochemistry. [WWW Document]. <http://www.cprm.gov.br/en/Geology/Geochemistry-513.html> (accessed 11.13.18).
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2013. Projeto metalogenia das províncias minerais do Brasil: área Sapucaia. [WWW Document]. <http://geosgb.cprm.gov.br/> (accessed 10.12.18).
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2012. Projeto avaliação do potencial dos recursos minerais estratégicos do Brasil: área Carajás Oriental. [WWW Document]. <http://geosgb.cprm.gov.br/> (accessed 10.12.18).
- Costa, R. de V., da Leite, M.G.P., Mendonça, F.P.C., Junior, H.A.N., 2015. Geochemical mapping of arsenic in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Geosciences* 43–51. <https://doi.org/10.1590/0370-44672015680077>.
- Dall'Agnol, R., Cunha, I.R.V. da, Guimarães, F.V., Oliveira, D.C. de, Teixeira, M.F.B., Feio, G.R.L., Lamarão, C.N., 2017. Mineralogy, geochemistry, and petrology of Neoproterozoic ferroan to magnesian granites of Carajás Province, Amazonian Craton: the origin of hydrated granites associated with charnockites. *Lithos* 277, 3–32. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.09.032>.
- Dall'Agnol, R., Oliveira, D.C., Guimarães, F.V., Gabriel, E.O., Feio, G.R.L., Lamarão, C.N., Althoff, F.J., Santos, P.A., Teixeira, M.F., Silva, A.C., Rodrigues, D.S., Santos, M.J.P., Silva, C.R.P., Santos, R.D., Santos, P.J.L., 2013. Geologia do subdomínio de transição do domínio carajás – implicações para a evolução arqueana da província carajás – Pará. In: 13 Simpósio de Geologia Da Amazônia. SBG, Belém, pp. 1082–1085.
- Dall'Agnol, R., Teixeira, N.P., Rämö, O.T., Moura, C.A.V., Macambira, M.J.B., de Oliveira, D.C., 2005. Petrogenesis of the Paleoproterozoic rapakivi A-type granites of the Archean Carajás metallogenic province, Brazil. *Lithos* 80, 101–129. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2004.03.058>.
- International geochemical mapping special issue. Darnley, A., Garrett, R.G. (Eds.), *J. Geochem. Explor.* 39.
- Darnley, A.G., Björklund, A., Belviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steinfeldt, A., Tauchid, M., Xuejing, X., 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management: Recommendations for International Geochemical Mapping: Final Report of ICGP Project 259. UNESCO Publishing, Department of Environment, Conservation - DEC, 2010. Assessment levels for soil, sediment and water. In: *Contaminated Sites Management Series*, pp. 56.
- Docego, (Rio Doce Geologia e Mineração), 1988. Revisão litostratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: 35 Congresso Brasileiro de Geologia. CVRD/SBG, Belém, pp. 11–59.
- Epskamp, S., Costantini, G., Hastback, J., Cramer, A.O.J., Waldorp, L.J., Schmittmann, V.D., Borsboom, D., 2018. Graph Plotting Methods, Psychometric Data Visualization and Graphical Model Estimation.
- Esri, 2016. ArcGIS for Desktop.
- Ettler, V., 2015. Soil contamination near non-ferrous metal smelters: a review. *Appl. Geochem.* 64, 56–74. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.09.020>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.04.007>.
- Filzmoser, P., 2015. StatDA: Statistical Analysis for Environmental Data.
- Gabriel, E.O., Oliveira, D.C. de, 2014. Geologia, petrografia e geoquímica dos granitoides arqueanos de alto magnésio da região de Água Azul do Norte, porção sul do Domínio Carajás, Pará. *Bol. do Mus. Para. Emílio Goeldi* 9, 53.
- Galli, T., Sidi, J., O'Callaghan, A., Benjamins, Y., 2018. Interactive Cluster Heat Maps

- Using "plotly".
- Galuszka, A., 2007. Different approaches in using and understanding the term "Geochemical background" - practical implications for environmental studies. *Pol. J. Environ. Stud.* 16, 389–395.
- Galuszka, A., Migaszewski, Z.M., 2012. Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia* 42, 7–17. <https://doi.org/10.2478/v10002-011-0002-y>.
- Gibbs, A.K., Wirth, K.R., Hirata, K.H., Olszewski Junior, W.J., 1986. Age and composition of the grao para group volcanics, Serra dos carajas, Brazil. *Rev. Bras. Geociencias* 16, 201–211.
- Gross, J., Ligges, U., 2015. Nortest: Tests for Normality.
- Guan, Y., Shao, C., Ju, M., 2014. Heavy metal contamination assessment and partition for industrial and mining gathering areas. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11, 7286–7303. <https://doi.org/10.3390/ijerph110707286>.
- Håkanson, K., 1980. An ecological risk index for aquatic pollution control, a sedimentological approach. *Water Res.* 17, 975–1001.
- Hong, H., Yajuan, Y., Xiaodong, W., 2004. Pollution of heavy metals in surface sediments from Huaihe River (Jiangsu Section) and its assessment of potential ecological risk. *Environ. Pollut. Control* 26, 115–118.
- Horbe, A.M.C., Da Costa, M.L., 2005. Lateritic crusts and related soils in eastern Brazilian Amazonia. *Geoderma* 126, 225–239. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.09.011>.
- Johnson, C.C., Ander, E.L., Cave, M.R., Palumbo-Roe, B., 2012. Normal background concentrations (NBCs) of contaminants in English soils: final project report. *Br. Geol. Surv. Comm. Rep. CR/12/035*, 40.
- Keith, L.H., Crummett, W., Deegan, J., Libby, R.A., Taylor, J.K., Wentler, G., 1983. Principles of environmental analysis. *Anal. Chem.* 55, 2210–2218. <https://doi.org/10.1021/ac00264a003>.
- Kelepertzis, E., Argyraki, A., Dafitsis, E., 2012. Geochemical signature of surface water and stream sediments of a mineralized drainage basin at NE Chalkidiki, Greece: a preliminary survey. *J. Geochem. Explor.* 114, 70–81. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.12.006>.
- Lee, G.K., Yager, D.B., Mauk, J.L., Granitto, M., Denning, P.D., Wang, B., Werdon, M.B., 2016. The Geochemical Atlas of Alaska, 2016 U.S. Geological Survey Data Series 908, Reston. <https://doi.org/10.3133/ds908>.
- Lee, C.S.L., Li, X., Shi, W., Cheung, S.C.N., Thornton, I., 2006. Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistics. *Sci. Total Environ.* 356, 45–61. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.03.024>.
- Li, X., Peng, L., 2012. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmos. Environ.* 47, 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.041>.
- Licht, O., 2018. Multiscala, multimedia and multi-element geochemical mapping of the State of Paraná. *Brazil. Geochim. Bras.* 32, 209–242. <https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.2018322209>.
- Lobato, L.M., Rosière, C.A., Silva, R.C.F., Zucchetti, M., Baars, F.J., Seoane, J.C.S., Rios, F.J., Pimentel, M., Mendes, G.E., Monteiro, A., 2005. A mineralização hidrotermal de ferro da Província Mineral de Carajás: controle estrutural e contexto na evolução metalogênica da província. In: *Caracterização de Depósitos Minerais em Distritos Mineiros Da Amazônia. DNP-CT/Mineral-ADIMB, Brasília*, pp. 21–92.
- Macambira, M.J.B., Lafon, J.M., 1995. Geocronologia da Província Mineral de Carajás. Síntese dos dados e novos desafios. *Bol. do Mus. Para. Emílio Goeldi* 7, 263–288.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>.
- Machado, N., Lindenmayer, Z., Krogh, T.H., Lindenmayer, Z.G., 1991. U-Pb geochronology of Archaean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Res.* 49, 329–354. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(91\)90040-H](https://doi.org/10.1016/0301-9268(91)90040-H).
- Martins, P.L.G., Toledo, C.L.B., Silva, A.M., Chemale, F., Santos, J.O.S., Assis, L.M., 2017. Neorchean magmatism in the southeastern Amazonian Craton, Brazil: petrography, geochemistry and tectonic significance of basalts from the Carajás Basin. *Precambrian Res.* 302, 340–357. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.10.013>.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background—can we calculate it? *Environ. Geol.* 39, 990–1000.
- Mimba, M.E., Obba, T., Nguemhe Fils, S.C., Nforba, M.T., Numanani, N., Bafon, T.G., Aka, F.T., Suh, C.E., 2018. Regional geochemical baseline concentration of potentially toxic trace metals in the mineralized Lom Basin, East Cameroon: a tool for contamination assessment. *Geochem. Trans.* 19, 11. <https://doi.org/10.1186/s12932-018-0056-5>.
- Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Hitzman, M.W., Juliano, C., de Souza Filho, C.R., Carvalho, E. de R., 2008. Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration at the Sossego iron oxide-copper-gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil. *Ore Geol. Rev.* 34, 317–336. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.01.003>.
- Moreto, C.P.N., Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Creaser, R.A., DuFrane, S.A., Melo, G.H.C., Delinardo da Silva, M.A., Tassinari, C.C.G., Sato, K., 2014. Timing of multiple hydrothermal events in the iron oxide-copper-gold deposits of the Southern Copper Belt, Carajás Province, Brazil. *Miner. Deposits* 50, 517–546. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0549-9>.
- Moreto, C.P.N., Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Creaser, R.A., DuFrane, S.A., Tassinari, C.C.G., Sato, K., Kemp, A.I.S., Amaral, W.S., 2015. Neorchean and paleoproterozoic iron oxide-copper-gold events at the sossego deposit, Carajás Province, Brazil: Re-Os and U-Pb geochronological evidence. *Econ. Geol.* 110, 809–835. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.3.809>.
- Mrvic, V., Kostic-Kravljanc, L., Zdravkovic, M., Brebanovic, B., Cakmak, D., Sikiric, B., Saljnikov, E., 2010. Background limit of Zn and Hg in soils of Eastern Serbia. *J. Agric. Sci. Belgrade* 55, 157–163. <https://doi.org/10.2298/JAS1002157M>.
- Mrvic, V., Kostic-Kravljanc, L., Zdravkovic, M., Kokovic, N., Perovic, V., Cakmak, D., Nikoloski, M., 2011. Methods for assessment of background limit of Ni and Cr in soils of eastern Serbia. *Ratar. i Povrt.* 48, 189–194.
- Müller, G., 1969. Index of geo-accumulation in sediments of rhine river. *Geochem. J.* 2, 108–118.
- Nakić, Z., Posavec, K., Bačani, A., 2007. A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Gr. Water* 45, 642–647. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2007.00325.x>.
- Nakić, Z., Posavec, K., Parlov, J., 2010. Model-based objective methods for the estimation of groundwater geochemical background. *AQUAmundi* 65–72. <https://doi.org/10.4409/Am-010-10-0010>.
- NFESC, 2002. *Guidance for Environmental Background Analysis*, vol. 1 Soil, Washington.
- Oliveira, L.A.R., Rosière, C.A., Rios, F.J., Andrade, S., de Moraes, R., 2015. Chemical fingerprint of iron oxides related to iron enrichment of banded iron formation from the Cauê Formation - Esperança Deposit, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: a laser ablation ICP-MS study. *Brazilian J. Geol.* 45, 193–216. <https://doi.org/10.1590/23174889201500020003>.
- Oze, C., Fendorf, S., Bird, D.K., Coleman, R.G., 2004. Chromium geochemistry in serpentinized ultramafic rocks and serpentine soils from the Franciscan complex of California. *Am. J. Sci.* 304, 67–101. <https://doi.org/10.2475/ajs.304.1.67>.
- Palumbo-roe, B., Ander, L., Cave, M., Johnson, C., Cooper, M., 2016. Background concentrations in mineralised catchments in Northern Ireland: assessment of "pressures" on water bodies in fulfilment of Water Framework Directive objectives. In: Young, M.E. (Ed.), *Unearthed: Impacts of the Tellus Surveys of the North of Ireland*. Royal Irish Academy, Dublin, pp. 293–302. <https://doi.org/10.3318/978-1-908996-88-6.ch23>.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B., Williams, L., 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Appl. Geochem.* 16, 1291–1308. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00036-1).
- Qinna, Z., Qixin, X., Kai, Y., 2005. Application of Potential Ecological Risk Index in soil pollution of typical polluting industries. *J. Eastchina Norm. Univ. (Nat. Sci.)* 1, 110–115.
- Reimann, C., Caritat, P., 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Sci. Total Environ.* 578, 633–648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>.
- Reimann, C., Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337, 91–107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>.
- Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriades, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., de Caritat, P., Albanese, S., Anderson, M., Baritz, R., Batista, M.J., Bel-lan, A., Cicchella, D., De Vivo, B., De Vos, W., Dinelli, E., Đuriš, M., Duszka-Dobek, A., Eggen, O.A., Eklund, M., Ernsten, V., Flight, D.M.A., Forrester, S., Fügedi, U., Gilucis, A., Gosar, M., Gregorauskiene, V., De Groot, W., Gulan, A., Halamić, J., Hasinger, E., Hayoz, P., Hoogewerf, J., Hrvatic, H., Husnjak, S., Jähne-Klingberg, F., Janik, L., Jordan, G., Kaminari, M., Kirby, J., Klos, V., Kwečko, P., Kuti, L., Ladenberger, A., Lima, A., Locutura, J., Lucivjansky, P., Mann, A., Mackovych, D., McLaughlin, M., Malyuk, B.L., Maquil, R., Meuli, R.G., Mol, G., O'Connor, P., Ottesen, R.T., Pasnieczna, A., Petersell, V., Pfeleiderer, S., Poňavić, M., Prazeres, C., Radusinović, S., Rauch, U., Salpeter, I., Scanlon, R., Schedl, A., Scheib, A., Schoeters, I., Šešćik, P., Sellersjö, E., Slaninka, I., Soriano-Goeldi, J.M., Sorša, A., Svrkota, R., Stafilov, T., Tarvainen, T., Tendavilov, V., Valera, P., Verougstraete, V., Vidojević, D., Zissimos, A., Zomeni, Z., Sadeghi, M., 2018. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Appl. Geochem.* 88, 302–318. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.021>.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Fabian, K., Hron, K., Birke, M., Demetriades, A., Dinelli, E., Ladenberger, A., The GEMAS Project Team, 2012. The concept of compositional data analysis in practice — total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe. *Sci. Total Environ.* 426, 196–210. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.032>.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023>.
- Reimann, C., Garrett, R.G., 2005. Geochemical background - concept and reality. *Sci. Total Environ.* 350, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>.
- Rezaei, A., Shayestehfar, M., Hassani, H., Mohammadi, M.R.T., 2015. Assessment of the metals contamination and their grading by SAW method: a case study in Sarcheshmeh copper complex, Kerman, Iran. *Environ. Earth Sci.* 74, 3191–3205. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4356-0>.
- Ripin, S.N.M., Hasan, S., Kamal, M., 2014. Environmental geochemical mapping on distribution of metal contamination in topsoils perlis, Malaysia. *J. Med. Bioeng.* 3, 277–281. <https://doi.org/10.12720/jomb.3.4.277-281>.
- Rodrigues, D., Oliveira, D., Macambira, M., 2014. Geologia, geoquímica e geocronologia do Granito Mesoarqueano Boa Sorte, município de Água Azul do Norte, Pará- Província Carajás. *Bol. do Mus. Para. Emílio Goeldi, Ciências Nat.* 9, 597–633.
- Rosa, W.D., 2014. Complexos acamadados da Serra da Onça e Serra do Puma: geologia e petrologia de duas intrusões máfico-ultramáficas com sequência de cristalização distinta na província arqueana de Carajás. Universidade de Brasília, Brasil.
- Rosière, C.A., Chemale Jr., F., 2000. Brazilian iron formations and their geological setting. *Rev. Bras. Geociencias* 30, 274–278.
- Sahoo, P.K., Felix Guimarães, J.T., Martins Souza-Filho, P.W., Sousa da Silva, M., Maurity, C.W., Powell, M.A., Rodrigues, T.M., Fonseca da Silva, D., Mardegan, S.F., Furtini Neto, A.E., Dall'Agno, R., 2016. Geochemistry of upland lacustrine sediments from Serra dos Carajás, Southeastern Amazon, Brazil: implications for catchment weathering, provenance, and sedimentary processes. *J. South Am. Earth Sci.* 72, 178–190.

- <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2016.09.003>.
- Salomão, G.N., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., Júnior, J. da S.F., Silva, M.S., da Filho, P.W.M. e S., Berrêdo, J.F., Junior, W. da R.N., Costa, M.F. da, 2018. Geochemical distribution and thresholds values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. *Geochim. Bras.* 32, 179–197.
- Santos, P.A., dos Feio, G.R.L., Dall'Agnol, R., Costi, H.T., Lamarão, C.N., Galarza, M.A., 2013. Petrography, magnetic susceptibility and geochemistry of the Rio Branco granite, Carajás province, southeast of Pará, Brazil. *Brazilian J. Geol.* 43, 2–15. <https://doi.org/10.5327/Z2317-48892013000100002>.
- Santos, J.O.S., Hartmann, L.A., Gaudette, H.E., Groves, D.I., McNaughton, N.J., Fletcher, I.R., Santos, J.O.S., Hartmann, L.A., Gaudette, H.E., Groves, D.I., McNaughton, N.J., Fletcher, I.R., 2000. A new understanding of the provinces of the Amazon craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Res.* 3, 453–488. [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)70755-3](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)70755-3).
- Sardinha, A.S., Barros, C.E. de M., Krymsky, R., 2006. Geology, geochemistry, and U-Pb geochronology of the archaic (2.74 Ga) Serra do rabo granite stocks, Carajás metallogenic province, northern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 20, 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2005.11.001>.
- Sharifi, Z., Hossaini, S.M.T., Renella, G., 2016. Risk assessment for sediment and stream water polluted by heavy metals released by a municipal solid waste composting plant. *J. Geochem. Explor.* 169, 202–210. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.08.001>.
- Silva Júnior, R.O., de Souza, E.B., Tavares, A.L., Mota, J.A., Ferreira, D.B.S., Souza-Filho, P.W.M., da Rocha, E.J.P., 2017. Three decades of reference evapotranspiration estimates for a tropical watershed in the eastern Amazon. *An. Acad. Bras. Cienc.* 89, 1985–2002. <https://doi.org/10.1590/0001-3765201720170147>.
- Sousa, S.D. de, Monteiro, L.V.S., Oliveira, D.C. de, Delinardo da Silva, M.A., Moreto, C.P.N., Juliano, C., 2015. O Greenstone Belt Sapucaia na região de Água Azul do Norte, Província Carajás: contexto geológico e caracterização petrográfica e geoquímica. *Contrib. a Geol. da Amaz.* 9, 317–338.
- Souza-Filho, P.W.M., Souza, E.B., Silva Júnior, R.O., Nascimento Jr., W.R., Mendonça, B.R.V., Guimarães, J.T.F., Dall'Agnol, R., Siqueira, J.O., 2016. Four decades of land-cover, land-use and hydroclimatology changes in the Itacaiúnas River watershed, southeastern Amazon. *J. Environ. Manag.* 167, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.039>.
- Tallarico, F.H.B., Groves, D.I., Figueiredo, B.R., Grainger, C.J., Beadry, C., 2005. Neoproterozoic and Paleoproterozoic metallogeny of the Carajás copper-gold belt. I Simpósio Brasileiro de Metalogenia. SBG, Gramado.
- Teixeira, M.F.B., Dall'Agnol, R., Santos, J.O.S., Sousa, L.A.M. de, Lafon, J.-M., 2017. Geochemistry, geochronology and Nd isotopes of the Gogó da Onça Granite: a new Paleoproterozoic A-type granite of Carajás Province, Brazil. 15 Simpósio de Geologia Da Amazônia. SBG, Belém.
- Teixeira, M.F.B., Dall'Agnol, R., Schneider Santos, J.O., Carvalho de Oliveira, D., Lamarão, C.N., McNaughton, N.J., 2018. Crystallization ages of Paleoproterozoic A-type granites of Carajás province, Amazon craton: constraints from U-Pb geochronology of zircon and titanite. *J. South Am. Earth Sci.* 88, 312–331. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2018.08.020>.
- Teruiya, R.K., Paradelia, W.R., Dos Santos, A.R., Dall'Agnol, R., Veneziani, P., 2008. Integrating airborne SAR, Landsat TM and airborne geophysics data for improving geological mapping in the Amazon region: the Cigano Granite, Carajás Province, Brazil. *Int. J. Remote Sens.* 29, 3957–3974. <https://doi.org/10.1080/0143160801891838>.
- Thornton, I., Farago, M.E., Thums, C.R., Parrish, R.R., McGill, R.A.R., Breward, N., Fortey, N.J., Simpson, P., Young, S.D., Tye, A.M., Crout, N.M.J., Hough, R.L., Watt, J., 2008. Urban geochemistry: research strategies to assist risk assessment and remediation of brownfield sites in urban areas. *Environ. Geochem. Health* 30, 565–576. <https://doi.org/10.1007/s10653-008-9182-9>.
- Tolbert, G.E., Tremaine, J.W., Malcher, G.C., Gomes, C.B., 1971. The recently discovered Serra dos Carajás iron deposits. *Econ. Geol.* 66, 985–994.
- Tomlinson, D.L., Wilson, J.G., Harris, C.R., Jeffrey, D.W., 1980. Problems in the assessment of heavy-metal levels in estuaries and the formation of a pollution index. *Helgol. Meeresunters.* 33, 566–575. <https://doi.org/10.1007/BF02414780>.
- Tukey, J.W., 1977. *Exploratory Data Analysis*, first ed. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.
- Urresti-Estala, B., Carrasco-Cantos, F., Vadillo-Pérez, I., Jiménez-Gavilán, P., 2013. Determination of background levels on water quality of groundwater bodies: a methodological proposal applied to a Mediterranean River basin (Guadalhorce River, Málaga, southern Spain). *J. Environ. Manag.* 117, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.11.042>.
- Vasquez, M.L., Sousa, C.S., Carvalho, K.M.A., 2008. Geologia e recursos minerais do estado do Pará. Belém.
- Wang, X.S., Sun, C., 2009. Pt and Pd concentrations and source in urban roadside soils from Xuzhou, China. *Environ. Geol.* 56, 1129–1133. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1213-4>.
- Yuan, G.L., Sun, T.H., Han, P., Li, J., 2013. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. *J. Geochem. Explor.* 130, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.02.010>.
- Zhan, H., Jiang, Y., Yuan, J., Hu, X., Nartey, O.D., Wang, B., 2014. Trace metal pollution in soil and wild plants from lead-zinc smelting areas in Huixian County, Northwest China. *J. Geochem. Explor.* 147, 182–188.
- Zhang, Q., Zhang, Y., Wang, X., Luo, J., 2011. Comparison of sequential chemical extraction procedure and DGT technique to measure effective arsenic in sediment of lake Taihu, China. *J. Agro-Environmental Sci.* 30, 1398–1403.
- Zucchetti, M., Lobato, L.M., 2004. Alteração hidrotermal a ferro das rochas máficas associadas aos depósitos de ferro N4 e N5, província mineral de Carajás, PA. In: 3 Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral. Ouro Preto.

4.2 ARTIGO II - GEOCHEMICAL MAPPING IN STREAM SEDIMENTS OF THE CARAJÁS MINERAL PROVINCE: BACKGROUND VALUES FOR THE ITACAIÚNAS RIVER WATERSHED, BRAZIL

Applied Geochemistry 118 (2020) 104608



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/apgeochem>



Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province: Background values for the Itacaiúnas River watershed, Brazil

Gabriel Negreiros Salomão^{a,b,1,*}, Roberto Dall'Agnol^{a,b}, Prafulla K. Sahoo^{b,c}, Rômulo Simões Angélica^a, Carlos A. de Medeiros Filho^d, Jair da Silva Ferreira Júnior^b, Marcio Sousa da Silva^{b,e}, Pedro Walfir Martins e Souza Filho^{a,b}, Wilson da Rocha Nascimento Junior^b, Marlene F. da Costa^f, Luiz Roberto Guimarães Guilherme^g, José Oswaldo de Siqueira^b

^a Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1, Belém, 66075-110, PA, Brazil

^b Instituto Tecnológico Vale, Rua Boaventura da Silva, 955, Belém, 66055-090, PA, Brazil

^c Department of Environmental Science and Technology, School of Environmental and Earth Sciences, Central University of Punjab, Bathinda, 151001, India

^d VALE S/A - Exploração Mineral, Rua Grajaú, 63, Carajás, Parauapebas, 68515-000, PA, Brazil

^e Programa de Pós-graduação em Ciências Ambientais, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1, Belém, 66075-110, PA, Brazil

^f Gerencia de Meio Ambiente - Minas de Carajás, Departamento de Ferros Norte, Estrada Raymundo Mascarenhas, S/N Mina de N4, 68516-000, Parauapebas, Pará, Brazil

^g Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, Minas Gerais, 37200-000, Brazil

ARTICLE INFO

Editorial handling by de Caritat Patrice

Keywords:

Multi-element analysis
Stream sediments
Microcatchment-based geochemical mapping
Iron
Potentially toxic elements
Southeastern amazon

ABSTRACT

Multi-elemental analysis of high-density (regional-scale) geochemical surveys is an important strategy for multi-purpose applications, particularly in addressing geochemical background concentrations in different sampling media. This approach was applied to the Itacaiúnas River Watershed (IRW), which is situated in the most prominent mining area of Brazil, the Carajás Mineral Province. Microcatchment-based mapping (~50 km² each) covering the whole extent of IRW was delimited using remote sensing techniques and targeted for sampling. A total of 788 samples, including 27 duplicates, were collected in 2017. The <0.177 mm fraction of all samples was digested by aqua regia and 51 elements were analyzed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Geochemical maps for Fe and potentially toxic elements (PTE; As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, and Zn) and microcatchment-based distribution maps based on threshold values were constructed for the whole IRW. The stream sediment geochemistry is mainly controlled by the local geologic setting and underlying lithology. Geochemical background (GB) values for 43 elements in stream sediments of the IRW were determined by a variety of methods (Tukey's inner fences -TIF, median ± 2*median absolute deviation - MAD, and percentile-based techniques). The results provided from the different methods show a wide range of values, with the MAD method being considered the most appropriate for deriving GB concentrations. A comparison of reference levels for PTE contemplated in the Brazilian regulation in stream sediments, the threshold concentrations obtained for the IRW area, and different study cases around the world is presented in detail. Our findings provide not only valuable information for selecting potential areas for mineral exploration surveys, but also for evaluating geochemical contaminant effects with time-varying treatments. Studies conducted to determine background values at regional scale are needed for environmental decision making, as well as to attest actions in cases of potential contamination. In the absence of these studies, misleading interpretations of the magnitude of contamination levels in a certain area may cause under- or overestimation of ecological and/or human-health risks of PTE.

* Corresponding author. Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação Geologia e Geoquímica, Rua Augusto Corrêa, 01, Guamá, 66075-110, Belém - Pará, Brazil.

E-mail address: salomao.gn@gmail.com (G.N. Salomão).

¹ Present address: Rua Augusto Corrêa, 01. Guamá. 66075-110. Belém - Pará, Brazil. Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação Geologia e Geoquímica.

<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104608>

Received 31 October 2019; Received in revised form 14 December 2019; Accepted 19 April 2020

Available online 18 May 2020

0883-2927/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Exploration and environmental geochemistry are research areas that rely strongly on geochemical background (GB). The concept of GB has not been clearly established and many different definitions of the term have been used in the literature (Matschullat et al., 2000; Reimann et al., 2018, 2005; Reimann and Garrett, 2005). Essentially, GB is often used to distinguish between natural and anthropogenic element concentrations (Reimann and Caritat, 2005). The upper background limit (UBL, also known as threshold) is regularly used as reference to define action levels in environmental legislation (Reimann et al., 2018; Reimann and Caritat, 2017). On the other hand, the lower background limit (LBL) has not been widely discussed, perhaps due to its low relevance for exploration purposes. However, the Water Quality Guidelines (WQGs) protocol of Australia and New Zealand (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council - ANZECC and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand - ARMCANZ, 2000) suggest not only the calculation of threshold values (UBL), but also of LBLs as an important starting point to derive guideline values for stressor and ecosystem receptor components, particularly for potentially toxic elements (PTE). For instance, ANZECC and ARMCANZ (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council - ANZECC and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand - ARMCANZ, 2000) suggest the use of the 80th percentile of reference-site data to derive threshold, and the 20th percentile for stressors that could cause problems at low concentrations. More conservative guideline values have been applied as a precautionary measure where there are indications that deviation from the ideal reference condition has potential to adversely affect ecosystems (Ander et al., 2013; Australian and New Zealand Environment and Conservation Council - ANZECC and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand - ARMCANZ, 2000).

Multi-elemental analysis of high-density geochemical surveys (MEA-HDGS) is an important strategy in addressing GB levels for multiple applications (Caritat and Cooper, 2016; Cheng et al., 2014; Costa et al., 2015; Labuschagne et al., 1993; Ripin et al., 2014; Salminen and Tarvainen, 1997; Yuan et al., 2013). MEA-HDGS can provide detailed information about the spatial variability of chemical elements in relation to different influencing factors (e.g., geological domains, topography, mineralization zones) in multiple sampling medias (e.g., soils, water and sediments) (Ander et al., 2013; Reimann et al., 2018).

Under these circumstances, stream sediments collected at the catchment outlet are representative of the source catchment area, and can provide important information to evaluate the role of geogenic and/or anthropogenic sources of contribution (Albanese et al., 2007; Darnley and Garrett, 1990; Darnley et al., 1995; Galuszka, 2007; Plant et al., 2001).

In Brazil, GB studies of stream sediment data from MEA-HDGS are scarce, particularly in the Amazon region. The present study is associated to the 'Itacaiúnas Geochemical Mapping and Background Project' (ItacGMBP), a regional scale MEA-HDGS being executed by the Instituto Tecnológico Vale (ITV) in the Itacaiúnas River watershed (IRW, Fig. 1). The IRW (~42,000 km²) is located in the north of the Tocantins Basin, Brazil (Fig. 1). The region has ~700,000 inhabitants and encompasses four major urban areas. It has a tropical monsoon climate (Alvares et al., 2013) and was originally covered by the Amazon rainforest (Souza-Filho et al., 2016). The topography of the region is divided into the Carajás plateau (400–900 m), where most of the protected environmental areas covered by pristine tropical forest are situated, and adjacent lower lands (80–300 m) with predominance of pasturelands (Fig. 1). The IRW is particularly relevant for geochemical studies because it is located in the Carajás Mineral Province, the largest mining district of Brazil with active mines of iron, copper, nickel, and manganese. Previous geochemical surveys have been conducted in the region by the Geological Survey of Brazil (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2013; 2012) and studies covering parts of the IRW have been recently published (Salomão et al., 2018, 2019b, 2019a).

This study aims to present the results of geochemical mapping and estimate GB values for 51 elements in stream sediment geochemical data of the IRW using a series of statistical tools and geospatial techniques (Cave et al., 2012; Johnson et al., 2012; Matschullat et al., 2000; Reimann et al., 2018). Distribution maps based on threshold values were created for the main elements related to mining in the province and for PTE contemplated in the Brazilian environmental regulation (Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, 2012). Threshold values are compared with stream sediment quality guideline values and their significance as possible protective values is discussed. This study provides geochemical reference values for stream sediments in an extremely important mining province in the Amazon region.

2. Geological setting

The IRW exhibits a complex geological setting located in an area

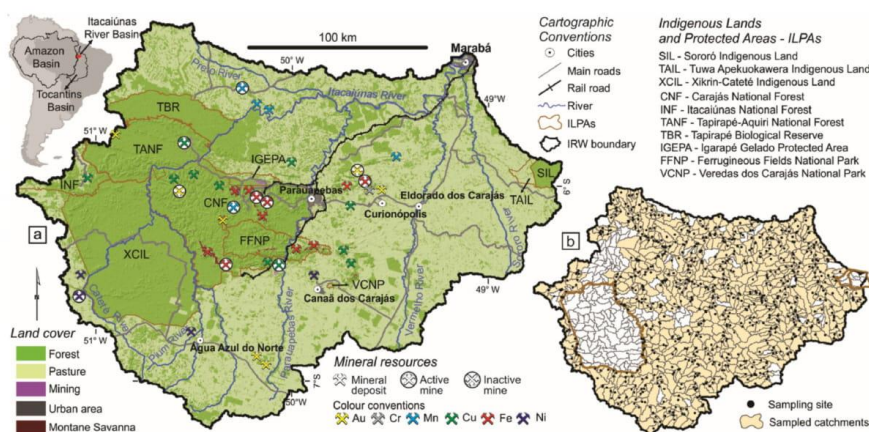


Fig. 1. Location of the study area in the southeast of the State of Pará, Brazil, showing: a land cover and land use map of the Itacaiúnas River watershed in 2013 (Souza-Filho et al., 2016) with the location of main cities and towns, mines, indigenous lands and environmental protected areas - ILPAs (a); Distribution of catchments and location of sediment samples for the ItacGMBP project (b).

comprising the eastern Amazonian Craton and the extreme north of the Araguaia Belt (Fig. 2a) (Alkmim, 2015; Feio et al., 2013; Martins et al., 2017; Santos, 2003). For the purpose of geochemical mapping, the study area can be divided into four main geologic settings (Dall'Agnol et al., 2013; Feio and Dall'Agnol, 2012; Santos et al., 2013): Rio Maria, Sapucaia and Canaã dos Carajás domains (RM-S-CC), that occupy the southern portion of the IRW; Carajás Basin (CB), in its central portion; Bacajá Domain (BD), to the north; and Araguaia belt (AB), to the east (Fig. 2).

The RM-S-CC domains are formed mainly by Mesoarchean granitoids, with composition ranging from tonalite-trondhjemite-granodiorite (TTG), Mg-rich granitoids (sanukitoids) and leucogranodiorites to leucogranites, as well as granulitic units (Chicrin-Cateté Orthogranulite), and metamafic-ultramafic greenstone belts (Feio et al., 2013; Machado et al., 1991; Moreto et al., 2015). During the Neoproterozoic were formed A-type granitoids, charnockitic and mafic-ultramafic bodies that cross-cut Mesoarchean units (Barros et al., 2009; Dall'Agnol et al., 2017; Mansur and Ferreira Filho, 2017; Marangoanha et al., 2019; Rosa, 2014). In the RM-S-CC domains are located the Onça-Puma (Ni) and Sossego (Cu) active mines.

The CB is composed of Neoproterozoic metavolcano-sedimentary sequences with dominance of mafic to intermediate rocks and banded iron formations (BIF), the latter responsible for the Fe deposits of the Carajás region (Gibbs et al., 1986; Machado et al., 1991; Martins et al., 2017). These sequences are cross-cut by Neoproterozoic A-type granite plutons (Barros et al., 2009; Sardinha et al., 2006), and minor mafic-ultramafic stratified bodies (Vasquez et al., 2008), and by Paleoproterozoic A-type granite suites. Important Fe (N4, N5, S11D and Serra Leste) and Mn (Azul) mines are located in this segment.

In the BD, the most widely distributed rocks are high-grade charnockite rocks from the Cajazeiras Complex, with subordinate mafic ortho-granulite and metasedimentary high-grade rocks, supracrustal metamorphic rocks (greenschist to amphibolite facies) of the Tapirapé Formation, and metasedimentary lithologies of the Buritirama Formation, with associated ultramafic schists and BIFs (Macambira et al., 2009; Vasquez et al., 2008; and references therein). In this domain is located the Buritirama mine (Mn).

The AB is mainly composed of low grade metasedimentary rocks of the Couto Magalhães and Pequizeiro formations (Alvarenga et al., 2000). Associated to those units, there occur some mafic-ultramafic bodies (Vasquez et al., 2008). Sedimentary units of the Phanerozoic Parnaíba Basin cover locally the units of the AB and BD (Vasquez et al., 2008). Quaternary lateritic crusts and alluvial deposits have greater expression in the AB (Vasquez et al., 2008).

3. Material and methods

3.1. The computer-based framework for the high density geochemical survey

A computer-based framework associated with Geographic Information System (GIS) was set up to provide support in sampling strategies, data storage, screening and validation. A specific geochemical database was structured to guide sample location and store all field data using tables and gradually additional related information as analytical results and geochemical maps. The structure of the framework is essentially composed of three integrated components (Fig. 3):

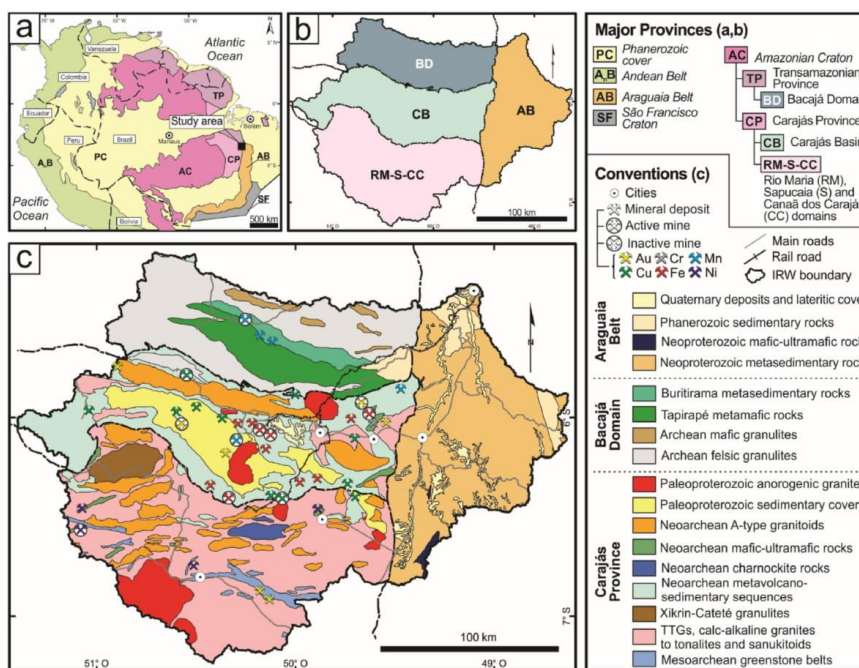


Fig. 2. Geological setting. a) Amazonian Craton, showing the Transamazonian and Carajás provinces, and Araguaia belt (Santos et al., 2000; simplified). b) Simplified geological domains in the Itacaiúnas river watershed. c) Simplified geological map of the Itacaiúnas river watershed (Vasquez et al., 2008, modified; and references therein). Figure based on Sahoo et al. (2019b).

- i. An iPad application for sample collection developed in Swift, which allows a real time connectivity among field work teams and the operational office.
- ii. A server back-end written in Java, which receives data from iPads in the field, and acts as a central repository for sample data sharing, by using a combination of scripts developed in R (R Core Team, 2013) and QGIS (QGIS Development Team, 2009).
- iii. R scripts generate reports and statistical plots, match analysis data from the laboratory with their corresponding samples in the database, and detect anomalous results due to laboratory error.

3.2. Sampling strategy

Initially 920 microcatchments (~50 km² each) covering the whole extent of IRW were delimited using remote sensing techniques and targeted for sampling. As a rule, only one representative sample should be collected near the outlet of the respective microcatchment, but this was impossible in some places due to limited access. The final distribution of the sampled catchments is shown in Fig. 1. After strong efforts to access a maximum of sampling sites, 761 catchments could be sampled and, of these, 27 were sampled in duplicate. Most of the unsampled sites are located in indigenous lands and remote protected areas covered by tropical forest with severe access limitations. For each sampling site, two samples, one of stream water and another of stream sediment were collected. Stream water sampling procedure and geochemical results are presented by Sahoo et al. (2019) and Salomão et al. (2018). Sediment samples (3 kg per sample) were collected from 0 to 10 cm depth.

3.3. Sample preparation and chemical analyses

All samples were oven-dried at 70 °C and homogenized and a bulk split (c. 50%) of each sample was archived for future investigations. The remainder material was riffle split and sieved to <80 mesh (0.177 mm) fraction. Approximately 50 g of stream sediment samples was ground and sieved through a 200 mesh (<75 μm) sieve and stored in polythene bags. Microwave assisted, aqua regia (HNO₃ + 3HCl) digestion of the <75 μm fraction produced the analyte for chemical analyses. Chemical analyses were carried out for 51 elements using Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES; Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, and Ti), and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS; Ag, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, Hg, In, La, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Tl, U, V, W, Y, Zn, and Zr) at ALS Brasil Ltda, a certified/accredited laboratory. Six certified reference materials (AMIS0096, BCS-348, BXMG-5, GBM303-4, GBM908-10 and MRGeo08) were used for quality assurance

and quality control (QA/QC) purposes. Protocols for sample preparation and analytical methods are similar to those adopted by the National Geochemical Survey of Australia (NGSA) manuals (Caritat et al., 2009).

3.4. Statistical data analysis for the determination of geochemical background values

The whole dataset of stream sediments chemical analyses was submitted to non-parametric statistics and exploratory data analysis. Censored data (analytical values below the detection limit, <LLD) were replaced by 1/2LLD. Descriptive statistical parameters and normality (Lilliefors test) of element concentrations were calculated. In addition, to the results of univariate statistics (e.g., boxplots, histograms and probability plots) simple common logarithmic (log₁₀) transformation was applied, whenever appropriate. Data analysis was performed under R programming language in RStudio (RStudio Team, 2015), associated to a combination of R packages (Epskamp et al., 2018; Filzmoser, 2015; Gross and Ligges, 2015).

Geochemical background values were determined integrating a variety of statistical methods: the Tukey's inner fences (TIF), the median ± 2*median absolute deviation (MAD), the 98th, 95th, 90th and 75th percentiles (Ander et al., 2013; Cembranel et al., 2017; Reimann et al., 2018, 2005; Reimann and Caritat, 2017, 2005; Salomão et al., 2018).

A requirement for using TIF and MAD techniques is that for a given dataset, the element should follow a normal distribution (Reimann et al., 2018, 2008), unusually seen in geochemical dataset. Hence, to use those methods, the data should be prior transformed to common logarithm (log₁₀) scale (Eq. (1)), where $x_{(i,j)}$ is the raw dataset (usually in mg kg⁻¹ or/and at.%) and $y_{(i,j)}$ is the log₁₀ transformed data. Then the results are back-transformed by raising 10 to the power of the obtained result.

$$y_{(i,j)} = \log_{10}[x_{(i,j)}] \quad (1)$$

The TIF method was originally based on Tukey (1977) and it is strongly recommended by Matschullat et al. (2000) and Reimann et al. (2005). The upper (Q3) and lower (Q1) quartiles (often referred as hinges) of the boxplot, contains approximately 50% of the data. Then, the inner fence is determined as the interquartile range (IQR) extended by 1.5 times, and the upper and the lower whiskers are defined as the farthest observation inside the inner fence from each end of the box. The UBL or threshold value and the LBL based on TIF method are calculated following Eq. (2) and Eq. (3), respectively:

$$TIF_{Upper\ limit} = 10^{(Q_{(3)} + 1.5 \cdot IQR_{(3)})} \quad (2)$$

$$TIF_{Lower\ limit} = 10^{(Q_{(1)} - 1.5 \cdot IQR_{(1)})} \quad (3)$$

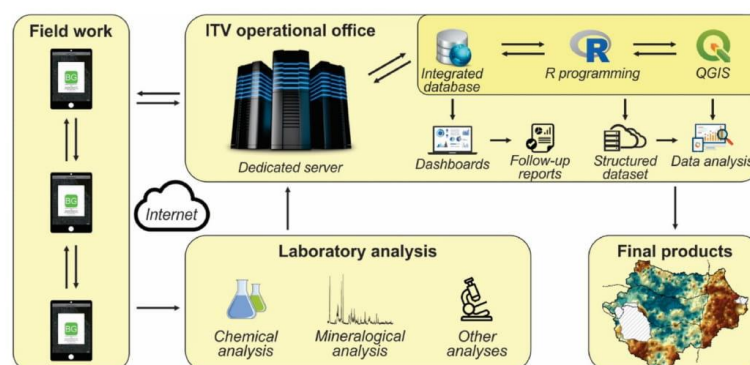


Fig. 3. Schematic representation of the computer-based framework for the ItacGMBP project development.

According to Reimann et al. (2018), the TIF method depends only on the data distribution and it allows the definition of background values even if no outliers are present in the data set. In other words, the obtained UBL can be greater than the maximum value obtained in the dataset, as it extrapolates from the Q1 to Q3 quartiles of the data's structure. However, the boxplot function is most informative if the true number of outliers is below 10% (Reimann et al., 2005).

The MAD is one of the most prestigious methods for deriving background values (Reimann et al., 2005). In this approach, the median absolute deviation (MAD_j, Eq. (4)), calculated with a constant of 1.48, leads to a consistent estimation of the underlying standard deviation (Reimann et al., 2018).

$$MAD_{(y)} = 1.48 \cdot \text{median}_i |y_i - \text{median}_j(y_j)| \quad (4)$$

At this stage, the result should be back-transformed according to Eq. (5) and Eq. (6) in order to derive the UBL and LBL, respectively:

$$MAD_{Upper\ limit} = 10^{(\text{median}_{(y)} + 2 \cdot [MAD_j])} \quad (5)$$

$$MAD_{Lower\ limit} = 10^{(\text{median}_{(y)} - 2 \cdot [MAD_j])} \quad (6)$$

The most simplistic methods for deriving UBL or threshold values are the percentile-based approaches (Ander et al., 2013). The 98th percentile presents similar results to the Mean + 2*SD, when a normal distribution of a given element is satisfied (Hawkes and Webb, 1962; Reimann et al., 2005; and references therein). The 95th percentile corresponds to a more restricted background range, so it considers the 5% of all samples as upper 'outliers'. For the present study the 90th and 75th percentiles were considered because they were suggested as a possible quality guidelines by CONAMA (2012, 2009, 2004). The adopted LBLs follow the proportionally for the left side of the distribution (e.g., 2%–98%; 5%–95%; 10%–90%; 25%–75%, cf. Fig. 4).

Geochemical background results were compared in cumulative probability (CP) distribution diagrams (Ander et al., 2013; Cave et al., 2012; Johnson et al., 2012) and are presented for selected elements in the result section and for all 51 elements in supplementary materials (Fig. 8SM). CP diagrams are considered the most rigorous procedure for the establishment of background values (Reimann et al., 2018). However, this method did not receive the preference of the present authors because it involves a certain amount of subjectivity.

3.5. Spatial representation of stream sediment geochemical data

The GIS environment was designed according to the World Geodetic System 1984 (WGS84) datum. The software ArcGIS 10.4.1 (Esri, 2016) was used for the construction of maps and for geospatial techniques.

Spatial distribution maps of stream sediments were based on two techniques: i) spatial interpolation according to the classic Inverse Distance Weighting (IDW) method (Cheng et al., 2014; Lima et al., 2003) for the evaluation of regional geochemical patterns; and, ii) Catchment-based representation of uni-element concentrations in stream sediment (Bonham-Carter et al., 1987; Carranza, 2011; Carranza and Hale, 1997; Salomão et al., 2018) based on threshold values for the identification of concentrations above the regional background.

4. Results

The integrated results for the stream sediment geochemical data of the ItacGMBP project are presented here for the first time. Descriptive statistics of the 51 analyzed chemical elements in 761 samples are summarized in Table 1 in both, raw and log₁₀-transformed data. The lower (LLD) and upper (ULD) limits of detection for the analytical method adopted in the project, as well as their concentration units, are also presented (Table 1). The proportion of analytical values < LLD revealed that the large majority of the elements (40) has <15% of data < LLD; Sb, Na, Te, Ge, S, and Se have 20–62% of data < LLD; and, Au, Ta, Re, B, and W have >80% of data < LLD. No analytical values exceeded the ULD. The mean, minimum, 1st quartile (Q1), median (M), 3rd quartile (Q3), maximum concentration and measures of variation/deviation (e.g., standard deviation, median absolute deviation, skewness and kurtosis) are presented in Table 1. Normality test revealed non normal distribution (*p* value < 0.001) for all elements in raw data. Log₁₀-transformed data of some elements (e.g., Pb, Ga, La, Sr, P, U, Th, Co, Y, V, Al, Mn, Rb) follows a normal distribution or get closer to it. To complement the descriptive statistics, a comparison of boxplots ordered by increasing median in mg kg⁻¹ converted to log₁₀ transformed data is displayed in Fig. 5.

In this study, spatial distribution maps were constructed only for Fe and PTE. IDW interpolation maps for Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Mo, As, and Hg (Fig. 6) and Ba, Cd, Co, Pb, Sn, V, and Zn (Fig. 6SM) were constructed to evaluate their regional distribution. Catchment-based distribution maps based on threshold values for As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn (Fig. 7) and Fe, Mn, Ba, Co, Mo, Sn, and V (Fig. 7SM) were used to identify concentrations above the regional background (cf. Table 2).

Geochemical background values for 43 elements in 761 stream sediment sites of the IRW estimated by a variety of methods (TIF, MAD, and percentile-based background) and the number of samples < LBL and > UBL are presented in Table 2SM. Eight elements, Au, B, Ge, Re, S, Sb, Ta, and Te were not included in Table 2SM because they presented a large proportion of values < LLD. In this study, only threshold values of Fe and selected PTE (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, and Zn) are going to be discussed (Table 2). CP distribution plots were

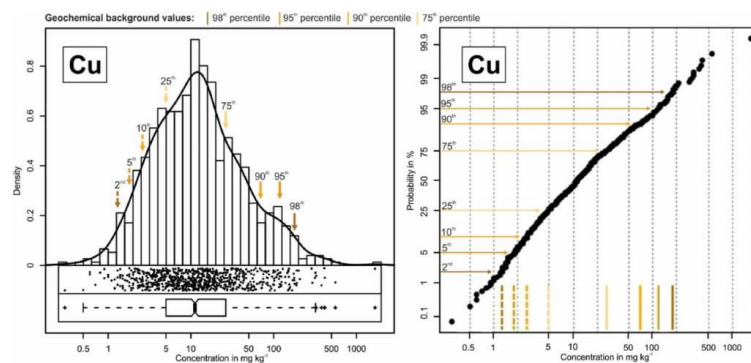


Fig. 4. Percentile-based approaches for deriving geochemical background.

Table 1
Statistical summary of aqua regia soluble concentration measured by ICP-AES and ICP-MS of 14 selected PTE and Fe in 761 active stream sediment samples of the IRW. Table 1SM in Supplementary material has information for all 51 elements.

Elements	Unit	LLD - ULD (%)		Mean		SD		MAD		SKEW		Rku		min		Q1		M		Q3		max		p.Lt	
		RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD	RD	Log ₁₀ RD
As	mg kg ⁻¹	0.1-10,000	4.7	1.60	-0.24	3.06	0.60	1.39	0.88	5.07	0.40	44.27	-0.46	<0.1	-1.30	0.20	-0.70	0.50	-0.30	1.50	0.18	41.80	1.62	<0.001	<0.001
Ba	mg kg ⁻¹	10-10,000	0.1	78.38	1.77	73.10	0.32	148.96	2.30	4.78	-0.16	38.19	0.57	<10	0.70	40.00	1.60	60.00	1.78	90.00	1.95	900.00	2.95	<0.001	<0.001
Cd	mg kg ⁻¹	0.01-1000	14.0	0.02	-1.82	0.04	0.35	0.02	-1.11	6.5	0.93	58.24	1.09	<0.01	-2.30	0.01	-2.00	0.01	-2.00	0.02	-1.70	0.46	-0.34	<0.001	<0.001
Co	mg kg ⁻¹	0.1-10,000	0.0	8.97	0.72	10.93	0.45	14.49	1.64	3.05	0.10	12.95	-0.43	0.30	-0.52	2.50	0.40	5.00	0.70	10.80	1.03	97.50	1.99	<0.001	0.037
Cr	mg kg ⁻¹	1-10,000	0.0	46.16	1.40	114.29	0.43	65.51	2.19	16.29	0.38	346.56	0.60	2.00	0.30	13.00	1.11	24.00	1.38	47.00	1.67	2630.00	3.42	<0.001	<0.001
Cu	mg kg ⁻¹	0.2-10,000	0.0	30.05	1.08	78.85	0.55	33.74	2.14	13.32	0.36	254.85	0.11	0.30	-0.52	5.00	0.70	11.20	1.05	26.40	1.42	1680.00	3.23	<0.001	<0.001
Fe	at. %	0.01-50	0.0	2.96	4.31	3.41	0.36	4.72	5.03	4.11	0.38	25.18	-0.07	0.28	3.45	1.08	4.03	1.87	4.27	3.55	4.55	35.40	5.55	<0.001	<0.001
Hg	mg kg ⁻¹	0.01-10,000	4.4	0.04	-1.59	0.03	0.36	0.09	-0.87	2.35	0.11	7.95	-0.56	<0.01	-2.30	0.01	-2.00	0.03	-1.52	0.05	-1.30	0.27	-0.57	<0.001	<0.001
Mn	mg kg ⁻¹	5-50,000	0.0	715.67	2.61	1100.18	0.45	1204.74	3.58	5.83	0.17	46.44	-0.12	25.00	1.40	188.00	2.27	416.00	2.62	837.00	2.92	12,000.00	4.08	<0.001	0.008
Mo	mg kg ⁻¹	0.05-10,000	0.0	0.44	-0.52	0.78	0.35	0.66	0.11	15.01	0.61	315.31	0.90	0.05	-1.30	0.17	-0.77	0.27	-0.57	0.48	-0.32	17.70	1.25	<0.001	<0.001
Ni	mg kg ⁻¹	0.2-10,000	0.0	11.55	0.79	29.39	0.42	14.89	1.53	12.78	0.72	220.46	1.15	0.70	-0.15	3.20	0.51	5.70	0.76	10.40	1.02	596.00	2.78	<0.001	<0.001
Pb	mg kg ⁻¹	0.2-10,000	0.0	10.26	0.91	7.70	0.30	19.47	1.55	2.61	-0.03	13.79	-0.22	1.10	0.04	5.00	0.70	8.20	0.91	13.40	1.13	80.10	1.90	<0.001	0.302
Sn	mg kg ⁻¹	0.2-500	2.2	0.69	-0.27	0.57	0.30	1.09	0.36	3.76	0.11	25.5	0.10	<0.2	-1.00	0.30	-0.52	0.50	-0.30	0.90	-0.05	6.10	0.79	<0.001	<0.001
V	mg kg ⁻¹	1-10,000	0.0	45.25	1.43	56.96	0.44	73.44	2.31	3.64	0.14	20.28	-0.31	2.00	0.30	13.00	1.11	26.00	1.41	53.00	1.72	552.00	2.74	<0.001	0.033
Zn	mg kg ⁻¹	2-10,000	0.1	25.04	1.26	31.11	0.32	38.76	1.78	5.71	0.35	40.26	1.69	<2	0.00	12.00	1.08	18.00	1.26	27.00	1.43	304.00	2.48	<0.001	<0.001

Note: Concentrations are expressed in mg kg⁻¹ and atomic percentage (at. %); RD = Raw data; Log₁₀ = Log₁₀ transformed data; LLD - ULD = lower and upper limits of detection; SD = standard deviation; MAD = median absolute deviation; SKEW = skewness; Rku = kurtosis; Min = minimum; Q1 = 1st quartile; M = median; Q3 = 3rd quartile; Max = maximum; p.Lt = p value of the Lilliefors test.

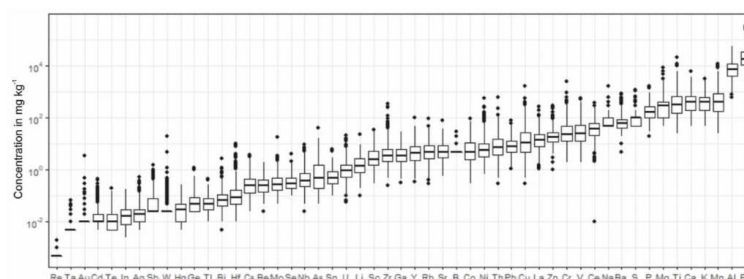


Fig. 5. Comparison of boxplots for 51 elements in active stream sediments of the IRW after aqua regia digestion ordered by increasing median value in mg kg^{-1} converted to \log_{10} transformed data.

constructed for six selected elements (Cu, Mo, Fe, Mn, Ni, and Cr) in stream sediments of the IRW, showing also both the UBL and the LBL estimated by a variety of methods (cf. Table 2) for each of the referred elements (Fig. 8). CP plots for all 51 elements are provided in the supplementary material (Fig. 8SM), however only threshold values are indicated.

A comparison of reference levels for PTE (e.g., As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, and Zn) contemplated in the Brazilian regulation (CONAMA, 2012) in stream sediments, the threshold concentrations obtained for IRW area and different study cases around the world (Albanese et al., 2007; Cheng et al., 2014; Costa et al., 2015; Larizzati et al., 2014, 2018; Mineropar, 2001; Rodrigues et al., 2013; Salomão et al., 2019b; Teng et al., 2009) is provided in Table 3. Some characteristics of those studies were highlighted as important for the interpretation and comparison, for instance: the area of investigation (km^2), the sample size (n), the particle size (mm) submitted for analysis and the analytical and statistical approach for deriving concentration values. In addition, intervention limits established by the Brazilian (CONAMA, 2012), the Canadian (Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 2001), the Dutch (Hin et al., 2010), the Australian (Department of Environment and Conservation - DEC, 2010) and the New Zealand (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council - ANZECC and Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand - ARM-CANZ, 2000) environmental legislation are compared, as well as, additional freshwater sediment quality guidelines (SQGs) (Environment Canada - EC and Ministère de l'Environnement du Québec - MENVIQ, 1992; Hin et al., 2010; Long and Morgan, 1990; MacDonald et al., 2000; Persaud et al., 1993; Smith et al., 1996) that have been based on various approaches, are also presented in Table 3.

Note: AR = aqua regia; EDTA5% = Ethylenediaminetetraacetic acid; ICP-MS = Inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-OES = inductively coupled plasma optical emission spectrometry; XRF = X-ray fluorescence; 75th = 75th percentile; MAD = Median +2*Median Absolute Deviation; TIF = Tukey Inner Fence; MAA = Multiple Analytical Approaches; ELA = effects level approach; ERA = effects range approach; SLCA = screening level concentration approach; *⁸⁴ = Data extracted from; † = Compiled by; - = Not applicable or not mentioned.

5. Discussions

5.1. Regional distribution of selected elements in the IRW

IDW interpolation and microcatchment-based distribution maps of selected elements in stream sediments of the IRW presented (Fig. 6) can assist in defining dominant regional geochemical trends. From that as well as geological data (Fig. 2b), it is also evident that positive and negative anomalies are mostly related to the geotectonic domains of the region and dominant local lithologies.

The Carajás Mineral Province hosts a large variety of polymetallic ore deposits (Gibbs et al., 1986). Reviews addressing the general aspects (Grainger et al., 2008; Xavier et al., 2012) and compilations of geochronological data and metallogenesis (Melo et al., 2016; Moreto et al., 2015, 2014) of copper deposits in Carajás provide a general overview on Cu–Au mineralization origin in the Carajás Domain. The Iron Oxide Copper Gold (IOCG) ore deposits are mostly arranged along two main zones called Northern (Cinzento Fault, 2.57 Ga; e.g., Salobo, Paulo Afonso, GT46/Igarapé Cinzento, Grota Funda, Serra Verde, and Furnas; Melo et al., 2016) and Southern (Canaã Fault, 2.72–2.68 Ga; e.g., Sossego, Cristalino, Bacaba, 118, Castanha, and Estrela; Monteiro et al., 2008; Moreto et al., 2015, 2014) copper belts. These two copper mineralized belts are clearly registered in the stream sediment geochemical data of Cu (Figs. 6 and 7). Anomalous values are also observed for Sn and Mo in similar areas (Figs. 6 and 6SM), which suggests that their enrichments are related to the same hydrothermal alteration processes responsible for Cu-mineralization.

Higher concentrations of Fe (Figs. 6 and 7SM) are mainly observed in the Carajás basin in areas of occurrence of continental meta-tholeiitic basalts and rhyolites (Parauapebas Formation), associated with BIF and volcanogenic sediments (Carajás Formation). The world-class iron deposits of Carajás (e.g., N4, N5, S11D) are related to the ferruginous crusts associated with the Carajás Formation. High anomalous values of Fe were also registered in the Bacajá Domain, and are mainly associated with the Tapirapapé metamafic rocks and Buritirama metavolcanosedimentary sequences. Additionally, minor Cu–Zn disseminated volcanogenic deposits (e.g., Pojuca) are also reported in the area and are coincident with the higher values of Zn in the basin (Fig. 6SM and 7).

Nickel, Cr, and Co exhibit a similar spatial distribution and occur in all four main geologic domains of the IRW (Figs. 6 and 6SM). These metals are commonly associated and it is well-known their relationship with occurrences of mafic-ultramafic layered intrusions (Salminen et al., 1998; Ure and Berrow, 1982). In the IRW, Ni, Cr, and Co are linked to the Cateté Suite, which includes the Onça, the Puma, the Vermelho, and the Luanga complexes (Machado et al., 1991; Mansur and Ferreira Filho, 2017; Rosa, 2014) and, in a minor degree, with the metavolcanic sequences of the Itacaiúnas Supergroup, the Mesoarchean Sapucaia greenstone belt (Sousa et al., 2015; Vasquez et al., 2008), the Neoproterozoic Serra do Tapa and the Quatipuru mafic-ultramafic complexes of the Araguaia belt and, in the Bacajá domain, with the Tapirapapé metamafic rocks and mafic granulites (Figs. 2 and 6). The Onça-Puma Ni mines are situated in the southwestern area of the IRW in the RM-S-CC domains.

Patterns of Mn distribution are similar to those of Ni, Cr, and Co. However, the most prominent Mn concentrations are situated in the BD (Fig. 6), which contains several Mn deposits, as well as the Buritirama Mn mine, mostly related to the Buritirama formation (CPRM, 2018; Salgado et al., 2019; Vasquez et al., 2008). The Azul Mn mine is located

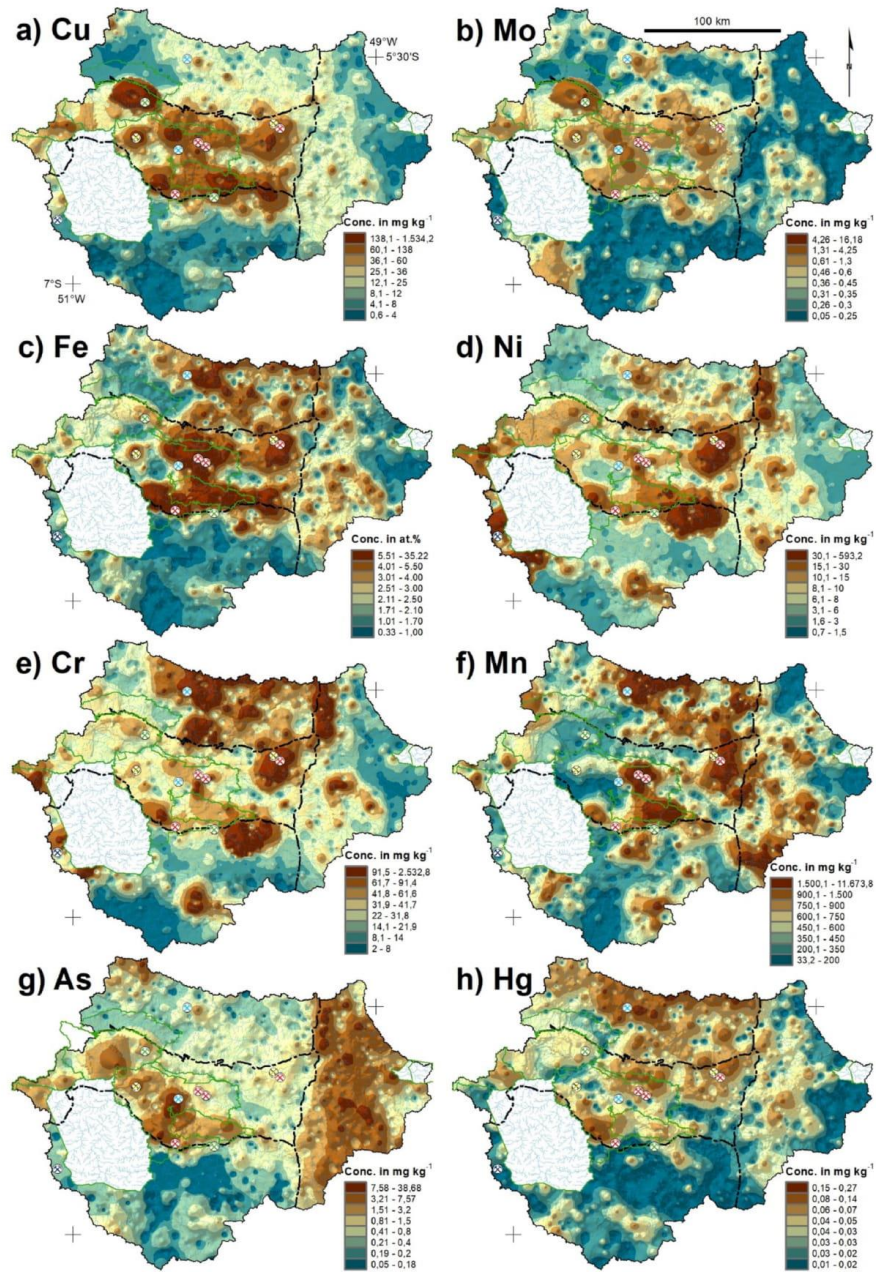


Fig. 6. Inverse distance weighting distribution maps of (a) Cu, (b) Mo, (c) Fe, (d) Ni, (e) Cr, (f) Mn, (g) As and (h) Hg in the Itacaiúnas River Watershed. Dashed black line indicates geotectonic boundaries (refer to Fig. 2).

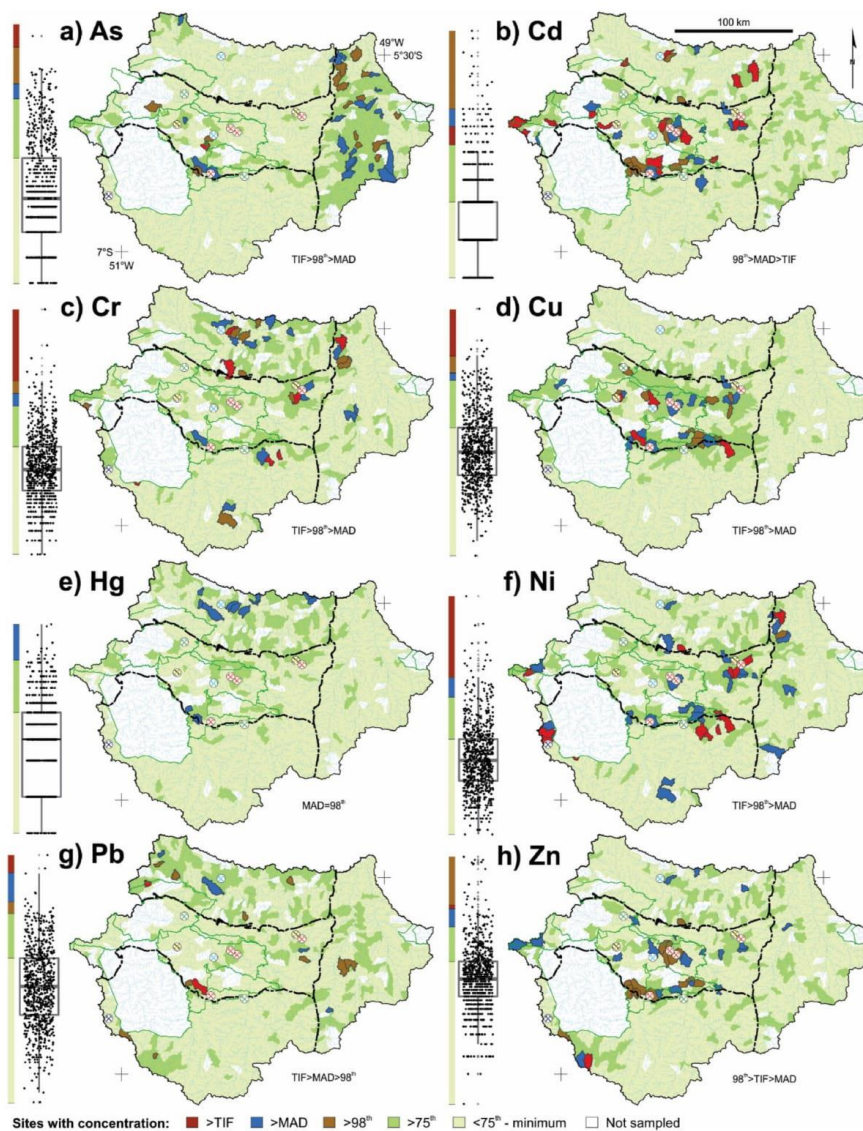


Fig. 7. Geochemical distribution maps for (a) As, (b) Cd, (c) Cr, (d) Cu, (e) Hg, (f) Ni, (g) Pb and (h) Zn showing catchments with concentration $>$ UBL (threshold) in IRW estimated by a variety of methods: Tukey Inner Fence (TIF), Median \pm 2*Median Absolute Deviation (MAD), and the 98th percentile. Refer to Table 3 for the calculated UBL values. Dashed black line indicates geotectonic boundaries (refer to Fig. 2). Inverse distance weighting distribution maps for the same elements are presented in Fig. 6 (Cr, Cu and Ni) or in Fig. 7SMa.

in the Carajás basin were high anomalous contents of Mn are also observed. The same is true in the Araguaia belt, particularly in the upper courses of the Vermelho and Sororó rivers. This local enrichment in Mn could be related to geomorphological/pedological characteristics of the AB. A previous study about the spatial distribution of heavy metals in surface water of Vermelho and Sororó rivers (Salomão et al., 2018, Fig. 1) revealed that the concentrations of Fe and Mn in those water

bodies are exceptionally high and are controlled by biogeochemical processes and geomorphological features. During weathering processes, Mn and Fe are released into streams in detrital phases and/or as secondary Mn^{4+} oxides that form either discrete concretions or surface coatings on primary minerals and lithic fragments (Salminen et al., 2006).

The arsenic distribution in the IRW is markedly distinct from that of

Table 2

Threshold concentration of 14 selected PTE and Fe in 761 stream sediment sites of the IRW estimated by a variety of methods: Tukey Inner Fence (TIF), Median \pm 2*Median Absolute Deviation (MAD), and percentile based background (98th, 95th, 90th and 75th). The number of samples above the upper background limit (UBL) is presented. Table 2SM in Supplementary material has information for all 51 elements.

Elements	Geochemical background values for the Itacaiúnas River Watershed						Number of samples above UBL, n>					
	TIF	MAD	98th	95th	90th	75th	TIF	MAD	98th	95th	90th	75th
As	30.81	7.57	11.38	7.4	4.30	1.5	1	37	16	38	76	187
Ba	303.75	199.66	257.97	180.0	140.0	90.0	9	34	16	37	76	185
Cd	0.06	0.08	0.11	0.08	0.04	0.02	55	39	12	27	72	172
Co	96.97	44.07	46.05	28.90	21.10	10.8	1	17	16	38	75	190
Cr	323.09	154.78	224.40	140.00	90.00	47.0	7	30	16	37	76	188
Cu	320.30	138.15	178.70	118.50	69.40	26.40	6	31	16	38	76	190
Fe	21.16	10.65	13.06	8.48	6.11	3.55	4	25	16	37	76	190
Hg	0.56	0.14	0.14	0.11	0.08	0.05	0	17	12	30	73	151
Mn	7862.79	3759.73	3368.0	2100.0	1520.0	837.0	5	11	16	38	76	189
Mo	2.28	1.27	2.01	1.18	0.85	0.48	14	34	16	38	75	189
Ni	60.93	33.90	59.04	36.0	21.40	10.40	15	42	16	38	76	190
Pb	58.79	35.55	29.08	25.4	20.4	13.40	2	6	16	36	76	188
Sn	4.68	2.27	2.18	1.70	1.3	0.9	3	14	16	37	66	147
V	436.29	203.04	213.17	151.0	110.0	53.0	2	17	16	38	76	187
Zn	91.12	59.90	99.77	59.0	43.0	27.0	17	38	16	38	70	180

Note: Iron concentration is expressed in atomic percentage (at.%) and the remaining elements in mg kg⁻¹. **'Bold'** UBL > maximum.

other chemical elements. It shows higher concentrations in the Araguaia belt and in some areas of the Carajás basin, while is extremely depleted in the Mesoproterozoic domains of the southern IRW (Fig. 6). The enrichment of As in the AB may be related to the occurrences of carbon-rich cherty phylrites and graphitic schists located at the western part of the AB (Moura et al., 2008; Paixão and Gorayeb, 2014; Villas et al., 2007). Arsenic will remain mobile in water (As³⁺) only if pH and Eh are low (Wedepohl, 1978), which is not the case for the AB region, where measured pH values are near neutral to moderately alkaline (between 6 and 8; Salomão et al., 2018). Besides, under the surface-oxidized conditions prevalent in the AB, the small amount of dissolved As (<1 µg/L) is rapidly oxidized onto As⁵⁺ (insoluble) and becomes adsorbed to hydrous oxides of Fe and Mn, naturally abundant in the region (Salomão et al., 2018) or onto potassic clays (Melo et al., 2007) and organic matter (Ure and Berrow, 1982).

Mercury contents in the stream sediments of IRW are not high (<0.27 mg kg⁻¹; Fig. 6) and the lowest values are registered in the Mesoproterozoic domains of southern IRW and in the AB to the east. Comparatively higher concentrations of Hg are observed in the CB and in the BD. The anomalous values of Hg in the CB are more probably related to the hydrothermal mineralized zones of the northern and southern copper belts (Fig. 6), as Hg can occur as a trace constituent in some sulphide minerals (Kabata-Pendias and Pendias, 2001; Salminen et al., 2006). Those anomalous values from the BD are not easily understood.

The regional distribution of the selected elements indicates a pronounced control on stream sediment geochemistry by the underlying geologic setting and catchment lithology. The geochemical maps (Figs. 6 and 6SM), give not only valuable information for selecting potential areas for mineral exploration surveys, but also for evaluating geochemical contaminant effects with time-varying treatments.

5.2. Geochemical background of the IRW

GB values determined in this study demonstrate the large variations of elemental concentrations in stream sediments of the IRW. Diversified statistical methods were used to derive GB concentrations and they provided different results, showing commonly a wide range of values (Table 2). By assuming that a single threshold value derived from a specific method will not necessarily represent the study area, not only because of the specificities of each method, but also due to the accentuated variations of background in space reflecting the strong imprint of geologic domains (Figs. 6 and 7). Statistical techniques proposed in the literature (Ander et al., 2013; Cembranel et al., 2017; Reimann et al.,

2018, 2005; Reimann and Caritat, 2017, 2005; Salomão et al., 2018) were applied in this study. One reason behind some wide differences between the results given by each statistical method is linked to the different central criterion inherent to these methods and its influence in the obtained GB values. For instance, the TIF relies on the 75th percentile (i.e., the Q3 quartile) and the (IQR of the log₁₀-transformed data, whereas the MAD has its central criterion related to the median and the median deviation of the data distribution. On the other hand, percentile-based approaches deliver a fixed number of sites for each element that needs attention. In the case of the stream sediment of the IRW, for the 98th, 95th, 90th, and 75th methods, respectively, a maximum of 16, 38, 76 and 190 sites presented anomalous values and hypothetically should need attention (Table 2). However, percentile-based approaches do not present a valid scientific explanation on why 2, 5 or 10% of the samples should be considered as 'anomalous' regardless of the statistical data distribution (Reimann et al., 2018). Additionally, as most of the GB values are usually greater than the 90th percentile, presenting the 90th, 95th, and 98th percentiles is important because they are reference concentrations to evaluate background values derived from other methods. Besides, these percentile-based values are employed by some environmental agencies to define threshold (Ander et al., 2013; Reimann and Caritat, 2017). In the case of Brazil, CONAMA (2012, 2009, 2004) suggests the use of the 90th and the 75th percentiles to derive quality reference values.

In general, threshold values obtained for the stream sediment dataset of IRW follow either the ordered sequences TIF > MAD > 98th or TIF > 98th > MAD (cf. Tables 1 and 2), similarly to what was observed in other studies (Reimann et al., 2018; Reimann and Caritat, 2017; Sahoo et al., 2019a; Salomão et al., 2018, 2019b). An exception is observed for Zn, for which GB values presented the order 98th > TIF > MAD > 95th (Table 2). Additionally, MAD values generally are greater than the 95th percentile, however, for Cd, Ni, Zr, and Hf, MAD fluctuates between the 90th and the 95th percentiles (Tables 2 and 2SM).

According to Reimann et al. (2018), the TIF method depends only on the data distribution and allows the definition of background values even if no outliers are present in the data set. In other words, the obtained UBL or threshold can be greater than the maximum value obtained in the dataset (e.g., Al, Be, Ga, Hg, and In; Tables 1SM and 2SM), as it extrapolates the 75th percentiles of the data's structure.

When comparing the different statistical methods to derive GB values, it is evident that the 75th percentile is not suitable for this purpose. The anomalous values obtained by this method are too elevated and do not reflect the stream sediment environmental contamination in the IRW. For instance, in the case of As (Fig. 7a), if we consider the 75th

Table 3
A comparison of reference levels for toxic elements in stream sediments of the IRW (in bold), different study cases around the world, intervention limits established by Brazilian, Canadian, Dutch, Australian and New Zealand law, and additional published freshwater sediment quality guidelines (SQGS).

Source	Region (Country) - Project	Area of Investigation (km ²)	Sample size (n)	Particle size (mm)	Approach	Concentration levels expressed in mg kg ⁻¹									
						As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
Present study	IRW (PA-Brazil) - Itacombi	42,000.0	761	0.177	AR/ICP-MS/75sh	1.50	0.02	47.00	26.40	0.05	10.40	13.40	27.00		
Present study	IRW (PA-Brazil) - Itacombi	42,000.0	761	0.177	AR/ICP-MS/MAD	7.57	0.08	154.78	138.15	0.14	33.90	35.55	59.90		
Present study (Salomão et al., 2019b)	IRW (PA-Brazil) - Itacombi	42,000.0	761	0.177	AR/ICP-MS/TIF	30.81	0.06	323.09	320.30	0.56	60.93	58.79	91.12		
	Southern IRW (PA-Brazil) - CPRM's projects (Total area)	9650.0	689	0.177	AR/ICP-MS/75sh	<1.0	0.01	25.0	11.8	0.01	5.6	4.9	10.0		
	Southern IRW (PA-Brazil) - CPRM's projects (Total area)	9650.0	689	0.177	AR/ICP-MS/MAD	<1.0	<0.01	61.01	34.48	<0.01	12.75	10.02	19.97		
	Southern IRW (PA-Brazil) - CPRM's projects (Eastern Curujás region)	2720.0	185	0.177	AR/ICP-MS/MAD	<1.0	<0.01	165.01	244.36	<0.01	34.45	9.4	19.97		
	Southern IRW (PA-Brazil) - CPRM's projects (Sapucaia region)	6930.0	504	0.177	AR/ICP-MS/MAD	<1.0	<0.01	53.89	20.64	<0.01	10.32	8.68	19.97		
	Quadrilátero Ferrífero (MG-Brazil) - CPRM's projects	45,000.0	3662	0.175	AR/ICP-MS/75sh	3.9	0.05	96.30	28.38	63.0	25.20	23.42	43.0		
	Quadrilátero Ferrífero (MG-Brazil)	7000.0	512	0.063	AR/ICP-OES/75sh	5.09	-	-	-	-	-	-	-		
	Curitiba (PR-Brazil)	2750.0	392	0.162	EDTAS%/ICP-MS/75sh	2.5	-	0.5	6.4	25.0	2.7	7.40	9.9		
	Siliclastic deposits of the Campania region (Italy)	13,600.0	2389	0.150	AR/ICP-MS/75sh	10.2	0.43	28.0	40.0	67.0	-	29.0	82.0		
	Volcanoclastic deposits of the Campania region (Italy)	13,600.0	2389	0.150	AR/ICP-MS/75sh	13.9	0.69	28.0	40.0	205.0	-	51.0	156.0		
	Daxing area (China)	4800.0	326	2.0	MAA/75sh	14.0	0.2	36.0	23.0	0.07	-	27.0	72.0		
	Southern China - Regional Geochemistry-National Reconnaissance (RGNR)	2,300,000.0	5244	0.074	MAA/75sh	19.0	398.0	87.0	34.0	116.0	38.0	41.0	99.0		
	Xigaze district (southern Tibet) - RGNR	76,170.0	517	-	MAA/75sh	20.64	-	-	37.96	-	-	31.29	87.07		
	Xigaze district (southern Tibet) - RGNR	76,170.0	517	-	MAA/MAD	32.68	-	-	56.52	-	-	43.71	114.31		
	Xigaze district (southern Tibet) - RGNR	76,170.0	517	-	MAA/TIF	54.21	-	-	-	-	-	57.82	142.52		
	Northern Counties of Ireland - Tellus and Tellus Border Projects	26,200.0	9471	2.0	Pressed pellet/XRF/75sh	15.5	0.8	186.0	45.0	-	76.4	36.2	167.0		
	Australia - National Geochemical Survey of Australia (NGSA)	6,174,000.0	1313	2.0	AR/ICP-MS/75sh	2.9	0.07	37.4	18.0	0.03	17.0	11.2	43.5		
	Top Outlet Sediment (Tc; 0-10 cm)	6,174,000.0	1314	2.0	AR/ICP-MS/75sh	3.4	0.05	39.7	18.38	0.02	18.5	10.9	41.8		
	Sediment (Bc; -60-80 cm)	6,174,000.0	1313	2.0	AR/ICP-MS/MAD	3.4	0.1	44.0	24.0	0.01	21.0	14.0	55.0		
	Australia - NGSA's Top Outlet Sediment (Tc; 0-10 cm)	6,174,000.0	1313	2.0	AR/ICP-MS/TIF	16.8	0.5	149.0	109.0	0.29	121.0	53.0	254.0		
	Australia - NGSA's Top Outlet Sediment (Tc; 0-10 cm)	-	-	-	*(CCME, 2001)	5.9	0.6	37.3	35.7	0.17	18.0	35.0	123.0		
	Brazil - I2	-	-	-	*(CCME, 2001)	17.0	3.5	90.0	197.0	0.486	35.9	91.3	315.0		
	Canada - ISQG	-	-	-	*(MacDonald et al., 2000)	5.9	0.6	37.3	35.7	0.17	18.0	35.0	123.0		
	Canada - PEL	-	-	-	*(MacDonald et al., 2000)	17.0	3.5	90.0	197.0	0.486	35.9	91.3	315.0		
	Australia - ISQG-Low	-	-	-	*(ANZECC and ARMCANZ, 2000)	20.0	1.5	80.0	65.0	0.15	21.0	50.0	200.0		
	Australia - ISQG-High	-	-	-	*(ANZECC and ARMCANZ, 2000)	70.0	10.0	370.0	270.0	1.0	52.0	220.0	410.0		

(continued on next page)

Table 3 (continued)

Source	Region (Country) - Project	Area of Investigation (km ²)	Sample size (n)	Particle size (mm)	Approach	Concentration levels expressed in mg kg ⁻¹									
						As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn		
(ANZECC and ARMCANZ, 2000)	Australia and New Zealand - ISQG-Low	-	-	-	*(Long et al., 1995)	20.0	1.5	80.0	65.0	0.15	21.0	50.0	200.0		
(ANZECC and ARMCANZ, 2000)	Australia and New Zealand - ISQG-high	-	-	-	*(Long et al., 1995)	70.0	10.0	370.0	270.0	1.0	52.0	220.0	410.0		
(Hin et al., 2010)	Netherlands - Intervention values	-	-	-	MAA	85.0	14.0	380.0	190.0	10.00	210.0	580.0	2000.0		
(Smith et al., 1996)	Threshold effect level (TEL) - Threshold Effect Concentrations (TEC)	-	-	-	ELA/(MacDonald et al., 2000)	5.9	0.6	37.3	35.7	0.17	18.0	35.0	123.0		
(Persaud et al., 1993)	Lowest effect level (LEL) - (TEC)	-	-	-	SI/CA/(MacDonald et al., 2000)	6.0	0.6	26.0	16.0	0.20	16.0	31.0	120.0		
(EC and MENVIQ, 1992)	Minimal effect threshold (MET) - (TEC)	-	-	-	SI/CA/(MacDonald et al., 2000)	7.0	0.9	55.0	28.0	0.20	35.0	42.0	150.0		
(Long and Morgan, 1990)	Effect range low (ERL) - (TEC)	-	-	-	ERA/(MacDonald et al., 2000)	33.0	5.0	80.0	70.0	0.15	30.0	35.0	120.0		
(MacDonald et al., 2000)	Consensus-Based TEC	-	-	-	MAA	9.79	0.99	43.4	31.6	0.18	22.7	35.8	121.0		
(Smith et al., 1996)	Probable effect level (PEL) - Probable Effect Concentrations (PEC)	-	-	-	ELA/(MacDonald et al., 2000)	17.0	3.53	90.0	197.0	0.486	36.0	91.3	315.0		
(Persaud et al., 1993)	Severe effect level (SEL) - (PEC)	-	-	-	SI/CA/(MacDonald et al., 2000)	33.0	10.0	110.0	110.0	2.00	75.0	250.0	820.0		
(EC and MENVIQ, 1992)	Toxic effect threshold (TET) - (PEC)	-	-	-	SI/CA/(MacDonald et al., 2000)	17.0	3.0	100.0	86.0	1.00	61.0	170.0	540.0		
(Long and Morgan, 1990)	Effect range median (ERM) - (PEC)	-	-	-	ERA/(MacDonald et al., 2000)	85.0	9.0	145.0	390.0	1.30	50.0	110.0	270.0		
(MacDonald et al., 2000)	Consensus-Based PEC	-	-	-	MAA	33.0	4.98	111.0	149.0	1.06	48.60	128.0	459.0		

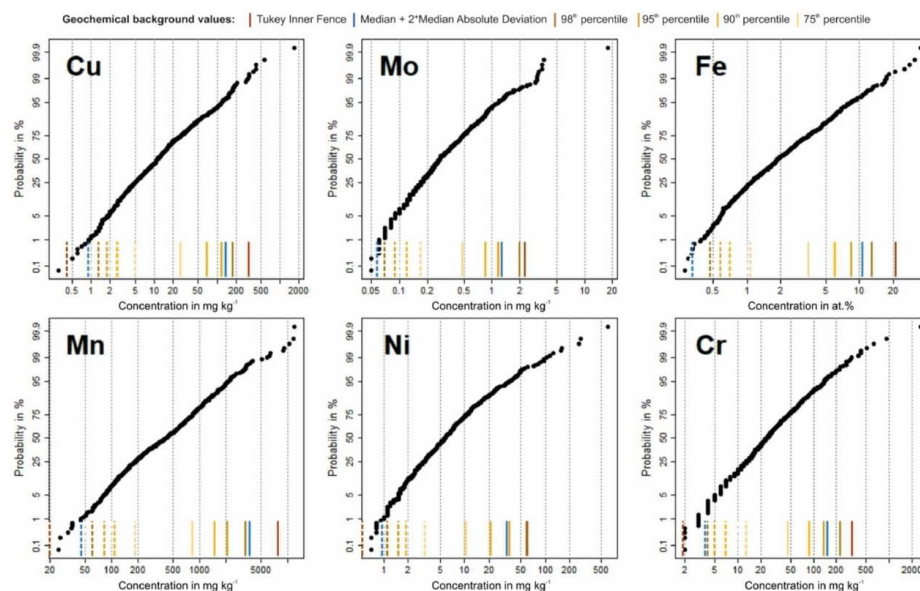


Fig. 8. Cumulative probability (CP) distribution diagrams for six selected elements (Cu, Mo, Fe, Mn, Ni, and Cr), in stream sediments of the IRW. The solid vertical lines are upper background limits and the dashed vertical lines are the lower background limits estimated by a variety of methods (cf. Table 3). CP plots for all 51 elements are provided in the supplementary material, Fig. 8SM.

percentile as a threshold, a large number of sampling sites need attention, particularly in the eastern part of the IRW. However, as discussed previously, the large number of anomalous values observed for As in the Araguaia belt is strongly controlled by the catchment lithology dominant in that geologic domain (Figs. 2 and 6). In fact, the high As values observed are strictly related to natural or geogenic local characteristics and do not necessarily correspond to an environmental problem that needs attention. On the other hand, the strong contrast in As spatial distribution in the IRW indicates the need for calculation of specific values of As background in the different geologic domains of the IRW.

Furthermore, both UBL and LBL derived from the MAD approach correlate well with the major breaks in the CP diagrams (Fig. 8). This suggests that the MAD method can be a valid option in defining threshold instead of applying the subjectivity of the cumulative probability method. Conclusively, for the stream sediment dataset of the ItacGMBP project, we consider that the MAD method gives the most appropriate results for deriving GB values. Sahoo et al. (2019a) reported similar conclusions in the study of GB in soils of the Parauapebas sub-basin of the IRW. The GB values indicated by MAD (Table 2) can be used as references to establish comparisons between element concentrations in stream sediments of the IRW at the regional scale. However, the MAD method usually gives conservative values when compared with the TIF (Reimann et al., 2018; Reimann and Caritat, 2017) and this aspect should be considered because the number of sites needing attention is comparatively higher. At this point, it should be remembered that the number of sites above the threshold values presented in Table 2 results merely of statistical calculation. Further studies should be undertaken in order to select the real number of sites that truly need attention to ensure the best cost-benefit results.

Finally, as systematically discussed in this study as well as in others (Reimann et al., 2018; Reimann and Caritat, 2017; Sahoo et al., 2019a; Salomão et al., 2018, 2019b), the influence of the local geology on the GB values is remarkable. As a consequence, calculating background

concentrations of chemical elements in a given area without considering the geologic setting and lithologies is a simplistic approach. In conclusion, for geological domains showing strong geochemical contrasts, as exemplified by Cu and As spatial distribution in the IRW (Fig. 6), it is more suitable to define different background values than to work with misleading integrated values. A similar approach is highly recommended by the guideline procedures of the Ministry of the Environment of Finland (MEF, 2007).

5.3. Integrating geochemical maps with background values for the assessment of SQGs

Microcatchment-based representation of uni-element concentrations in stream sediment based on threshold values for the identification of concentrations above the regional background are provided in Figs. 7 and 7SM. The microcatchments showing anomalous values for environmental concern (higher than TIF, MAD, and 98th) are highlighted and the microcatchments with values > 75th and < 75th are also indicated as reference to the understanding of each element behavior in the IRW. This option was done based on the previous discussion on geochemical background of the IRW, which demonstrated that MAD, followed by TIF and 98th, are the preferential methods to define background values and that the 75th percentile should be seen only as conservative reference values.

Among the PTE, for As (Fig. 7a), UBL above 98th and MAD are notably concentrated in the Araguaia belt in the eastern part of the IRW. Other values, higher than TIF, 98th, and MAD, occur sparsely in the Carajás basin. The RM-S-CC domains and Bacajá domain are practically devoid of high anomalous values. Copper (Fig. 7d), Cd (Fig. 7b), Zn (Fig. 7h), and Mo (Fig. 7eSM) values above TIF, 98th, and MAD are concentrated in the Carajás basin and appear to be essentially controlled by the hydrothermal mineralized zones related to the northern and southern copper belts. Chromium (Fig. 7c), Ni (Fig. 7f), and Co

(Fig. 7dSM) values higher than TIF, 98th, and MAD, are dispersed in the IRW and reflect mostly lithological control. Iron (Fig. 7aSM) anomalous values are concentrated in the Carajás basin and controlled by the ferruginous crusts derived from banded iron formations. Manganese anomalies (Fig. 7bSM) are also observed in the Carajás basin but are remarkable in the Bacajá domain. Vanadium (Fig. 7gSM) apparently behaves similarly to Mn. Barium anomalies mainly occur in the BD, CB and RM-S-CC domains (Fig. 7cSM). Tin anomalies are scarce (Fig. 7fSM) and possibly related to the occurrence of Paleoproterozoic anorogenic granites in the IRW. Mercury (Fig. 7e) and Pb (Fig. 7g) anomalous values are rare in the IRW and those of Hg are concentrated in the Bacajá Domain.

The central question about all the identified anomalous values of PTE in the IRW is to define: what is the origin and real significance of these anomalies in environmental grounds? All presented evidence about the elemental geochemistry in the IRW point to a dominant influence of geotectonic domains and local lithologies better than to anthropogenic effects. SQGs have been proposed in a wide range of studies in different continents (Table 3). The SQGs are proposed to define pollutant concentrations in stream sediments and to evaluate their relationship to any adverse effect resulting from the exposure to contaminants (CCME, 2001). The determination of SQGs can be acquired by several methods (cf., MacDonald et al., 2000; and references therein; Table 3). The approaches that have been selected by individual jurisdictions basically depend on four aspects (CCME, 1995; Doğan-Sağlamtimur and Kumbur, 2010): i) the receptors to be considered; ii) the degree of protection to be afforded; iii) the geographic area to which the values are intended to apply; and, iv) and their intended uses.

Studies conducted to determine background values are needed for decision making in environmental management. Geochemical background values are important to attest actions in cases of potential contamination. In the absence of these studies, misleading interpretations of the magnitude of contamination levels in a certain area may cause under- or overestimation of GB (Fernandes et al., 2018; Rodrigues et al., 2013). For instance, a high concentration value of a given chemical element for a certain area can correspond to an average or even low concentration value in comparison to another area, and this can be due essentially to contrasts in geological setting and dominant lithologies of the considered areas. For this reason, the use of reference concentrations for a whole continent or large areas in general and/or extrapolating GB values from an area to another one without consideration of their specific geologic settings are not suitable for detailed environmental evaluation. The definition of GB values for PTE in the IRW makes possible a clearer distinction of the real anomalous values for those elements and associate with their spatial distribution in the study area, it can be used as a guide for effective environmental protection.

The majority of GB studies are conducted for soils and surface water media, however, in the case of stream sediments, there is a drastic lack of GB definition in multiple working scales (e.g., continental, regional and local). A Brazilian regulation concerning sediment quality for the protection of the aquatic life is still nonexistent, especially when dealing with PTE (as described here) or organic contaminant. Hence, so far there are no SQGs officially approved by Brazilian environmental agencies, despite the asks for definition of SQGs in the national territory (Almeida and Rocha, 2006; Rodrigues et al., 2013; Soares and Mozeto, 2006).

The only legal resolution in the Brazilian territory that is applied to this topic is that of resolution number 454 (CONAMA, 2012), which establishes general recommendations and reference procedures for the management and disposal of material to be dredged in waters nationwide. That resolution is entirely based in the Canadian legislation (CCME, 2001) and defines two levels (L1 and L2) for the material to be dredged. The L1 in CONAMA, 2012 corresponds to the threshold effect level (TEL in CCME, 2001), which means a threshold value below which low probability of adverse effects to the biota are expected; and L2 (CONAMA, 2012) correlates to probable effect level (PEL in CCME, 2001), which refers to a threshold value above which a probable adverse

effect to the biota is expected.

According to CCME (2001), SQGs should be developed from detailed dose-response data from sensitive species of aquatic organisms at a given specific area. Furthermore, the results of these studies should then be validated in field trials to ensure that any SQGs derived from these data are applicable in a broad range of locations and not only in the area where the study was carried out (CCME, 2001; Deckere et al., 2011; Persaud et al., 1993). As the only available Brazilian regulation for SQGs is exclusively based on values determined in Canada (CCME, 2001), it does not consider the accentuated contrasts between different regions and it is not able to define consistent threshold values for the entire Brazilian territory.

The elements presented in Table 3 are commonly considered as potentially toxic elements in different environmental legislations around the world. However, in some cases, other elements are also included. In Australia, DEC (2010) contemplates all eight elements presented in Table 3, as well as Sb (2.0 and 25.0 mg kg⁻¹ dry weight for ISQG-low and ISQG-high, respectively) and Ag (1.0 and 3.7 mg kg⁻¹ dry weight for ISQG-low and ISQG-high, respectively). In Ontario, guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality (Persaud et al., 1993) contemplate additionally Fe (2.0 and 4.0 wt% dry weight for Lowest Effect Level and Severe Effect Level, respectively) and Mn (460 and 1100 mg kg⁻¹ dry weight for Lowest Effect Level and Severe Effect, respectively).

In the case of Brazil, for the inclusion of chemical substances not listed in CONAMA, 2012, the environmental licensing body must first establish the guiding values to be adopted in the Brazilian territory according to its specificities. In spite of the proposition of CONAMA, (2012) that background values of a given region will prevail over the national values, whenever they are higher, it is clear that the chosen investigation levels do not reflect the real scenario of the IRW region, neither that of the Brazilian territory.

Assuming MAD calculated values as representative of GB in the IRW, the threshold values for Cr, Cu, and Ni are much higher than those of L1, whereas those of As and Pb are similar to L1, and Cd, Hg, and Zn are significantly lower than the proposed levels (CONAMA, 2012, Table 3). However, as discussed before, there is clear evidence that Cr and Ni enrichment in the IRW is controlled by dominant lithologies (Fig. 6c and d) and that of Cu by the mineralized copper belts strongly enriched in that element. The southern copper belt is situated in the border between the Carajás basin and the RM-S-CC domains (Fig. 6e) and in that area were registered very high concentrations of Cu (244.36 mg kg⁻¹; Salomão et al., 2019b) in comparison to other areas of the IRW. On the other hand, the UBL value obtained for As in the whole watershed (7.57 mg kg⁻¹; Table 3) differs significantly from the extremely low concentrations of As (<1.0 mg kg⁻¹) observed in the RM-S-CC domains in the southern IRW (Salomão et al., 2019b), as well as in the Araguaia belt, located in the eastern area of the IRW, which is marked by comparatively higher As contents (Fig. 6g). This is a strong evidence that the geochemistry of stream sediments and the spatial distribution of chemical elements in the IRW cannot be understood without using the geologic setting and lithological influence as a reference. The behavior of Cu and As illustrates extremely well the strong dependence of variations in concentration and geological domains. Even in the sole context of the IRW, it is clear that it is not consistent to work with uniform values of SQGs. This is even more accurate if we consider all Brazilian territory and the fact that the adopted SQGs derived from the Canada legislation, a country with an entirely distinct environmental and climatic condition, when compared with Brazil.

The IRW (Carajás province) and the Quadrilátero Ferrífero region (QFe; State of Minas Gerais, Brazil) are two examples of strongly mineralized areas, with similar geological setting. The QFe is well known for its high As concentrations (Borba et al., 2004; Costa et al., 2018, 2015; Larizzatti et al., 2018), which can be seen by comparing the values obtained by the 75th percentile-based approach (Table 3) in the IRW (1.50 mg kg⁻¹) and in the QFe (5.09 mg kg⁻¹; Costa et al., 2015).

Moreover, in the QFe, Ni (38.6 mg kg^{-1}) and Zn (68.20 mg kg^{-1}) (Rodrigues et al., 2013) also show greater values in comparison to those of the IRW (Ni = 10.40 mg kg^{-1} ; Zn = 27.00 mg kg^{-1}). This illustrates the strong variations of reference values observed in relatively similar provinces.

Lastly, highly industrialized areas from southern China (Cheng et al., 2014), the Dexing area - also in China (Teng et al., 2009), as well as the Xigaze district - in southern Tibet (Zheng et al., 2014) presented extremely higher values for almost all potentially toxic elements in comparison to the IRW (Table 3). This is an additional evidence that the anomalous values observed for some elements in the IRW are not due to anthropogenic effects.

6. Concluding remarks

- The stream sediment geochemical data indicate that there are no evident contamination issues by PTE directly linked to anthropogenic activities at the broad scale of the IRW. High concentration values of Fe and some PTE are essentially linked to local natural sources.
- The geochemical signature in stream sediments is strongly influenced by the geological setting and local lithologies. The geochemical maps of the IRW can provide insights for mineral exploration studies. Higher concentrations of Fe are mainly observed in the Carajás Basin, associated to BIFs and metavolcanic rocks. Copper anomalous values are clearly related to two large Cu hydrothermal mineralized belts located in the Carajás Basin. Nickel, Cr, and Co occur in all four main geologic domains of the IRW, and they are mostly associated with mafic-ultramafic layered intrusions. The most prominent Mn anomalies are situated in the Bacajá Domain, related to the Buritirama Formation. Higher concentrations of As are observed in the Araguaia Belt, related to low-grade metasedimentary rocks.
- The diversified statistical methods used to derive GB concentrations provided a wide range of values. In general, threshold values obtained for the stream sediment dataset of IRW follow either the ordered sequences TIF > MAD > 98th or TIF > 98th > MAD. It is concluded that the MAD method gives the most appropriate results for deriving GB values.
- The difference in concentration for several elements amongst the four geological domains is remarkable and points to the need of determining different GB values in specific domains, as exemplified by Cu and As.
- Microcatchment-based representation of uni-element concentrations in stream sediment based on threshold values is extremely useful to identify anomalous values (higher than TIF, MAD, and 98th) for environmental concern. This approach reinforced the dominant influence of geotectonic domains and local lithologies better than anthropogenic effects in the IRW. The threshold values for Cr, Cu, and Ni are much higher than those of reference level 1 (L1 – Threshold effect level), as defined by CONAMA in Brazil, those of As and Pb are similar to L1, whereas Cd, Hg, and Zn are significantly lower than L1. It is concluded that it is not suitable to work with uniform values of sediment quality guidelines.
- The knowledge of the natural or geogenic distribution of the elements will definitely assist in defining environmental background values and clean-up levels for ecotoxicological studies.
- Results presented here reflect the actual stream sediment geochemical signature of the IRW, situated in one of the most important mining provinces of South America. Besides its scientific interest, our findings can be useful for Brazil's environmental policy making, e.g., the definition of geochemical guidelines.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial

interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

The ItacGMBP project is currently under execution at Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITVDS) with Vale funding (Gerência de Meio Ambiente Corredor Norte). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. This work was supported by the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) [grants 380998/2019-0 to GNS; 306108/2014-3 to RD; 305392/2014-0 to RSA; 443247/2015-3 and 402727/2018-5 projects coordinated by RD]. The authors acknowledge Marcondes Lima da Costa, José Francisco da Fonseca Ramos and José Francisco Bérredo Reis da Silva for their scientific collaboration with the Background project.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104608>.

Authors' contributions

GNS processed results, made interpretations and wrote the manuscript assisted by RD, PKS and other co-authors. RSA, CAMF, LRG and JOS provided extensive advice and performed critical subsequent revisions. JSFJ, PWSF and WRNJ lead project conceptualization and sampling design. MSS and CAMF managed the field work and sampling. MFC and RD guided the project and provided research input and ideas. MFC provided financial support to the project development. All authors contributed to the discussion of the results and to the writing of the manuscript. All authors read and approved the final manuscript.

Data availability

The dataset used for this manuscript is property of Instituto Tecnológico Vale, and will only be available upon request.

References

- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., Cicchella, D., 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *J. Geochem. Explor.* 93, 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2006.07.006>.
- Alkmim, F.F. de, 2015. Geological background: a tectonic panorama of Brazil. In: Hermelin, M. (Ed.), *Landscapes and Landforms of Colombia*. Springer, Dordrecht, pp. 1–210. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11800-0>.
- Almeida, C.A., Rocha, O., 2006. Estudo Comparativo da Qualidade dos Sedimentos dos Reservatórios do Rio Tietê (SP). *J. Brazilian Soc. Ecotoxicol.* 1, 141–145. <https://doi.org/10.5132/jbse.2006.02.010>.
- Alvarenga, C.J.S., Moura, C.A.V., Gorayeb, P.S.S., Abreu, F.A.M., 2000. Paraguay and Araguaia belts. In: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomas Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), *Tectonic Evolution of South America. 31st International Geological Congress. Rio de Janeiro*, pp. 183–193.
- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., Moraes Gonsalves, J.L., Sparovek, G., 2013. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Z.* 22, 711–728. <https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507>.
- Ander, E.L., Johnson, C.C., Cave, M.R., Palumbo-Roe, B., Nathanail, C.P., Lark, R.M., 2013. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. *Sci. Total Environ.* 454 (455), 604–618. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.005>.
- Australian and New Zealand Environment and Conservation Council - ANZECC, Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand - ARMCANZ, 2000. Aust. Gov. Initiat.. Water quality guidelines [WWW Document]. Aust. Gov. Initiat. URL: <http://www.waterquality.gov.au/anz-guidelines/resources/previous-guidelines/anzecc-armcanz-2000>
- Barros, C.E.M., Sardinha, A.S., Barbosa, J.P.O., Macambira, M.J.B., Barley, P., Boullier, A., 2009. Structure, petrology, geochemistry and zircon U/Pb and Pb/Pb geochronology of the synkinematic Archean (2.7 Ga) A-type Granitites from the Carajás Metallogenic Province, Northern Brazil. *Can. Mineral.* 47, 1423–1440.
- Bonham-Carter, G.F., Rogers, P.J., Ellwood, D.J., 1987. Catchment basin analysis applied to surficial geochemical data, Cobequid Highlands, Nova Scotia. *J. Geochem. Explor.* 29, 259–278. [https://doi.org/10.1016/0375-6742\(87\)90081-1](https://doi.org/10.1016/0375-6742(87)90081-1).

- Borba, R.P., Figueiredo, B.R., Cavalcanti, J.A., 2004. Arsênio na água subterrânea em Ouro Preto e Mariana, Quadrilátero Ferrífero (MG). *Rem* 57, 45–51. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672004000100009>.
- Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 2001. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life [WWW Document]. *Can. Environ. Qual. Guidel.* <http://ceqg-rqce.ccmec.ca/en/index.html#void> (accessed 3.1.19).
- Canadian Council of Ministers of the Environment - CCME, 1995. Protocol for the Derivation of Canadian Sediment Quality Guidelines for the Protection of Aquatic Life - Report CCME EPC-98E. Ottawa.
- Caritat, P., Cooper, M., 2016. A continental-scale geochemical atlas for resource exploration and environmental management: the National Geochemical Survey of Australia. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 16, 3–13. <https://doi.org/10.1144/geochem2014-322>.
- Caritat, P., Cooper, M., Lech, M., McPherson, A., Thun, C., 2009. National Geochemical Survey of Australia: Sample Preparation Manual. Geoscience Australia.
- Carranza, E.J.M., 2011. Analysis and mapping of geochemical anomalies using logratio-transformed stream sediment data with censored values. *J. Geochem. Explor.* 110, 167–185. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2011.05.007>.
- Carranza, E.J.M., Hale, M., 1997. A catchment basin approach to the analysis of reconnaissance geochemical-geological data from Albay Province, Philippines. *J. Geochem. Explor.* 60, 157–171. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00032-0](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00032-0).
- Cave, M.R., Johnson, C.C., Ander, E.L., Palumbo-Roe, B., 2012. Methodology for the determination of normal background contaminant concentrations in English soils. *Br. Geol. Surv. Comm. Rep. CR/12/003*, 42.
- Cembranel, A.S., Sampaio, S.C., Remor, M.B., Gotardo, J.T., Dalla Rosa, P.M., 2017. Geochemical background in an oxisol. *Eng. Agric.* 37, 565–573. <https://doi.org/10.1590/1809-4430-Eng. Agric.v37n3p565-573/2017>.
- Cheng, Z., Xie, X., Yao, W., Feng, J., Zhang, Q., Fang, J., 2014. Multi-element geochemical mapping in Southern China. *J. Geochem. Explor.* 139, 183–192. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.003>.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2018. Atlas of Mineral Deposits and Selected Mineral Occurrences of Continental Brazil. CPRM, Brasília.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2013. Projeto metalogenia das províncias minerais do Brasil: área Sapucaia [WWW Document]. URL <http://geosgb.cprm.gov.br/>, accessed 10.12.18).
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM, 2012. Projeto avaliação do potencial dos recursos minerais estratégicos do Brasil: área Carajás Oriental [WWW Document]. URL <http://geosgb.cprm.gov.br/>, accessed 10.12.18).
- Conselho Nacional de Meio Ambiente - Conama, 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Correções: Revoga as Resoluções Nº 344 de 2004 e Nº 421. Resolução CONAMA Nº 454, de 01 de novembro de 2012. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brazil.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente - Conama, 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Resolução CONAMA Nº 420. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brazil de 28 de dezembro de 2009.
- Conselho Nacional de Meio Ambiente - Conama, 2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Resolução CONAMA Nº 344. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brazil de 25 de março de 2004.
- Costa, R. de V., Leite, M.G.P., Mendonça, F.P.C., Junior, H.A.N., 2015. Geochemical mapping of arsenic in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Geosciences* 43–51. <https://doi.org/10.1590/0370-44672015680077>.
- Costa, R. de V. da, Matschullat, J., Leite, M.G.P., Junior, H.A.N., Leão, L.P., 2018. Geochemical mapping of potentially hazardous elements in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Geochim. Bras.* 32, 243–267. <https://doi.org/10.21715/gb2358-2812.2018322243>.
- Dall'Agnol, R., Cunha, I.R.V. da, Guimarães, F.V., Oliveira, D.C. de, Teixeira, M.F.B., Feio, G.R.L., Lamarão, C.N., 2017. Mineralogy, geochemistry, and petrology of Neoproterozoic iron- and magnesium granites of Carajás Province, Amazonian Craton: the origin of hydrated granites associated with charnockites. *Lithos* 277, 3–32. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.09.032>.
- International geochemical mapping special issue. In: Darnley, A., Garrett, R.G. (Eds.), *J. Geochem. Explor.* 39.
- Dall'Agnol, R., Oliveira, D.C., Guimarães, F.V., Gabriel, E.O., Feio, G.R.L., Lamarão, C.N., Althoff, F.J., Santos, P.A., Teixeira, M.F., Silva, A.C., Rodrigues, D.S., Santos, M.J.P., Silva, C.R.P., Santos, R.D., Santos, P.J.L., 2013. Geologia do subdomínio de transição do Domínio Carajás - implicações para a evolução arqueana da Província Carajás - Pará. 13 Simposio de Geologia da Amazônia. SBG, Belém, pp. 1082–1085.
- Darnley, A.G., Björklund, A., Belviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steinfeld, A., Tauchid, M., Xuejing, X., 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management: Recommendations for International Geochemical Mapping: Final Report of IGCP Project 259. UNESCO Publishing.
- Deckere, E., De Cooman, W., Leloup, V., Meire, P., Schmitt, C., von der Ohe, P.C., 2011. Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *J. Soils Sediments* 11, 504–517. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0328-x>.
- Department of Environment, Conservation - DEC, 2010. Assessment levels for soil, sediment and water. Contaminated Sites Management Series, Version 4.
- Doğan-Sağlamtimur, N., Kumbur, H., 2010. Metals (Hg, Pb, Cu, and Zn) bioaccumulation in sediment, fish, and human scalp hair: a case study from the city of mersin along the southern coast of Turkey. *Biol. Trace Elem. Res.* 136, 55–70. <https://doi.org/10.1007/s12011-009-8516-5>.
- Environment Canada - EC, Ministère de l'Environnement du Québec - Menviq, 1992. Interim Criteria for Quality Assessment of St. Lawrence River Sediment. Environment Canada, Canada.
- Epskamp, S., Costantini, G., Haslbeck, J., Cramer, A.O.J., Waldorp, L.J., Schmittmann, V. D., Borsboom, D., 2018. Graph Plotting Methods, Psychometric Data Visualization and Graphical Model Estimation.
- Esri, 2016. ArcGIS for Desktop.
- Feio, G.R.L., Dall'Agnol, R., 2012. Geochemistry and petrogenesis of the mesoarchean granites from the Canaã dos carajás area, carajás province, Brazil: implications for the origin of archaic granites. *Lithos* 154, 33–52. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2012.06.022>.
- 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. Archaean granitoid magmatism in the Canaã dos Carajás area: implications for crustal evolution of the Carajás province, Amazonian craton, Brazil. *Precambrian Res.* 227, 157–185. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2012.04.007>.
- Fernandes, A.R., Souza, E.S., de Souza Braz, A.M., Birani, S.M., Alleoni, L.R.F., 2018. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. *J. Geochem. Explor.* 190, 453–463. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>.
- Filzmoser, P., 2015. StatDA: Statistical Analysis for Environmental Data.
- Gallagher, V., Knights, K., Carey, S., Glennon, M., Scanlon, R., 2016. Atlas of stream sediment geochemistry of the northern counties of Ireland: data from the Tellus and Tellus Border projects. Geological Survey of Ireland.
- Galuszka, A., 2007. Different approaches in using and understanding the term "Geochemical background" - practical implications for environmental studies. *Pol. J. Environ. Stud.* 16, 389–395.
- Gibbs, A.K., Wirth, K.R., Hirata, K.H., Olszewski Junior, W.J., 1986. Age and composition of the Grão Pará Group volcanics, Serra dos Carajás. *Brazil. Rev. Bras. Geociências* 16, 201–211.
- Grainger, C.J., Groves, D.L., Tallarico, F.H.B., Fletcher, I.R., 2008. Metallogenesis of the Carajás Mineral Province, southern Amazon Craton, Brazil: varying styles of archaic through Paleoproterozoic to Neoproterozoic base- and precious-metal mineralisation. *Ore Geol. Rev.* 33, 451–489. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2006.10.010>.
- Gross, J., Ligges, U., 2015. *Nortest: Tests for Normality*.
- Hawkes, H.E., Webb, J.S., 1962. *Geochemistry in Mineral Exploration*. Harper & Row, New York.
- Hin, J.A., Osté, L.A., Schmidt, C.A., 2010. Guidance Document for Sediment Assessment. Minist. Infrastruct. Environ. - DG Water.
- Johnson, C.C., Ander, E.L., Cave, M.R., Palumbo-Roe, B., 2012. Normal background concentrations (NBCs) of contaminants in English soils: final project report. *Br. Geol. Surv. Comm. Rep. CR/12/035*, 40.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, third ed. CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b10158-25>.
- Labuschagne, L., Holdsworth, R., Stone, T., 1993. Regional stream sediment geochemical survey of South Africa. *J. Geochem. Explor.* 47, 283–296.
- Larizzatti, J.H., Marques, E.D., Silveira, F.V., 2014. Mapeamento geoquímico do Quadrilátero Ferrífero e seu entorno. Rio de Janeiro.
- Larizzatti, J.H., Marques, E., Silveira, F., 2018. Geochemical mapping of Iron Quadrangle region by active stream sediments, state of Minas Gerais, Brazil. *Geochim. Bras.* 32, 268–292. <https://doi.org/10.21715/gb2358-2812.2018322268>.
- Lima, A., De Vivo, B., Cicchella, D., Cortini, M., Albanese, S., 2003. Multifactorial IDW interpolation and fractal filtering method in environmental studies: an application on regional stream sediments of (Italy), Campania region. *Appl. Geochem.* 18, 1853–1865. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(03\)00083-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(03)00083-0).
- Long, E., MacDonald, D., Smith, S., Calder, E., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manag.* 19, 81–97.
- Long, E.R., Morgan, L.G., 1990. The Potential for Biological Effects of Sediment-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program. National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle.
- Macambira, M.J.B., Vasquez, M.L., Silva, D.C.C. da, Galarza, M.A., Barros, C.E. de M., Camelo, J. de F., 2009. Crustal growth of the central-eastern Paleoproterozoic domain, SW Amazonian craton: juvenile accretion vs. reworking. *J. South Am. Earth Sci.* 27, 235–246. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2009.02.001>.
- MacDonald, D.D., Ingersoll, C.G., Berger, T.A., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20–31. <https://doi.org/10.1007/s002440010075>.
- Machado, N., Lindenmayer, Z.G., Krogh, T.E., Lindenmayer, D., 1991. U-Pb geochronology of Archaean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Res.* 49, 329–354. [https://doi.org/10.1016/0301-9268\(91\)90040-H](https://doi.org/10.1016/0301-9268(91)90040-H).
- Mansur, E.T., Ferreira Filho, C.F., 2017. Chromitites from the Luanga Complex, Carajás, Brazil: stratigraphic distribution and clues to processes leading to post-magmatic alteration. *Ore Geol. Rev.* 90, 110–130. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.03.016>.
- Marangoanha, B., Oliveira, D.C. de, Oliveira, V.E.S. de, Galarza, M.A., Lamarão, C.N., 2019. Neoproterozoic A-type granitoids from Carajás province (Brazil): New insights from geochemistry, geochronology and microstructural analysis. *Precambrian Res.* 324, 86–108. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.01.010>.
- Martins, P.L.G., Toledo, C.L.B., Silva, A.M., Chemale, F., Santos, J.O.S., Assis, L.M., 2017. Neoproterozoic magmatism in the southeastern Amazonian Craton, Brazil: petrography, geochemistry and tectonic significance of basalts from the Carajás Basin. *Precambrian Res.* 302, 340–357. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2017.10.013>.

- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background—can we calculate it? *Environ. Geol.* 39, 990–1000.
- Melo, G.H.C., Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Moreto, C.P.N., Santiago, E.S.B., Dufrane, A., Aires, B., Santos, A.F.F., 2016. Temporal evolution of the giant Salobro IOCG deposit, Carajás Province (Brazil): constraints from paragenesis of hydrothermal alteration and U-Pb geochronology. *Min. Depos.* 52, 709–732.
- Melo, V.F., Schaefer, C.E.G.R., Novais, R.F., Singh, B., Fontes, M.P.F., 2007. Potassium and magnesium in clay minerals of some Brazilian soils as indicated by A sequential extraction procedure. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 33, 2203–2225. <https://doi.org/10.1081/CSS-120005757>.
- Minerpar, 2001. Atlas geológico da folha Curitiba (SG-22-XD-1): sedimentos de fundo. Minerais do Paraná S. A. - MINEROPAR, Curitiba.
- Ministry of the Environment of Finland - MEF, 2007. Government Decree on the Assessment of Soil Contamination and Remediation Needs, 214/2007 (March 1, 2007) [WWW Document]. URL: <http://www.finlex.fi/en/laki/kaannokset/2007/en20070214>.
- Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Hitzman, M.W., Juliani, C., de Souza Filho, C.R., Carvalho, E. de R., 2008. Mineral Chemistry of Ore and Hydrothermal Alteration at the Sossego Iron Oxide-Copper-Gold Deposit, Carajás Mineral Province, Brazil, *Ore Geology Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.01.003>.
- Moreto, C.P.N., Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Creaser, R.A., DuFrane, S.A., Melo, G.H.C., Delnardo da Silva, M.A., Tassinari, C.C.G., Sato, K., 2014. Timing of multiple hydrothermal events in the iron oxide-copper-gold deposits of the Southern Copper Belt, Carajás Province, Brazil. *Miner. Depos.* 50, 517–546. <https://doi.org/10.1007/s00126-014-0549-9>.
- Moreto, C.P.N., Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Creaser, R.A., DuFrane, S.A., Tassinari, C.C.G., Sato, K., Kemp, A.I.S., Amaral, W.S., 2015. Neoproterozoic and Paleoproterozoic iron oxide-copper-gold events at the Sossego deposit, Carajás Province, Brazil: Re-Os and U-Pb geochronological evidence. *Econ. Geol.* 110, 809–835. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.3.809>.
- Moura, C.A.V., Pinheiro, B.L.S., Nogueira, A.C.R., Gorayeb, P.S.S., Galarza, M.A., 2008. Sedimentary provenance and palaeoenvironment of the Baixo Araguaia Supergroup: constraints on the palaeogeographical evolution of the Araguaia belt and assembly of West Gondwana. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 294, 173–196. <https://doi.org/10.1144/sp294.10>.
- Paixão, M., Gorayeb, P.S. de S., 2014. Metalogênese da Faixa Araguaia. In: Silva, M. da G. (Ed.), *Metalogênese Das Províncias Tectônicas Brasileiras*. Serviço Geológico Do Brasil (CPRM), Brasília, p. 25.
- Persaud, D., Jaungmagi, R., Hayton, A., 1993. Guidelines for the Protection and Management of Aquatic Sediment Quality in Ontario. Water Resources Branch. Ontario Ministry of the Environment, Toronto. <https://doi.org/10.1080/00431672.1993.9930274>.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B., Williams, L., 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Appl. Geochem.* 16, 1291–1308. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00036-1](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00036-1).
- QGIS Development Team, 2009. QGIS Geographic Information System. R Core Team, 2013. R: A Language and Environment for Statistical Computing.
- Reimann, C., Caritat, P., 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Sci. Total Environ.* 578, 633–648. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>.
- Reimann, C., Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337, 91–107. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.06.011>.
- Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriades, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., de Caritat, P., Albanese, S., Anderson, M., Baritz, R., Batista, M.J., Bel-Ian, A., Cicchella, D., De Vivo, B., De Vos, W., Dinelli, E., Duris, M., Dusza-Dobek, A., Eggen, O.A., Eklund, M., Ernten, V., Flight, D.M.A., Forrester, S., Fügedi, U., Gilucis, A., Gosar, M., Gregorauskiene, V., De Groot, W., Gulan, A., Halamić, J., Haslinger, E., Hayoz, P., Hoogewerff, J., Hrvatovic, H., Husnjak, S., Jähne-Klingberg, F., Janik, L., Jordan, G., Kaminari, M., Kirby, J., Klos, V., Kwecko, P., Kuti, L., Ladenberger, A., Lima, A., Locutura, J., Lucivjansky, P., Mann, A., Mackovych, D., McLaughlin, M., Malyuk, B.I., Maquil, R., Meuli, R.G., Mol, G., O'Connor, P., Ottesen, R.T., Pasmieczna, A., Petersell, V., Pfeiderer, S., Ponavić, M., Prazeres, C., Radusinović, S., Rauch, U., Salpeteur, I., Scanlon, R., Schedl, A., Scheib, A., Schoeters, I., Sefcik, P., Sellersjö, E., Slaninka, I., Soriano-Disla, J.M., Sorsa, A., Svrkota, R., Staflov, T., Tarvainen, T., Tendavilov, V., Valera, P., Verougstraete, V., Vidojević, D., Zissimos, A., Zomeni, Z., Sadeghi, M., 2018. GEMAS: establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Appl. Geochem.* 88, 302–318. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.021>.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.11.023>.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., Dutter, R., 2008. *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Reimann, C., Garrett, R.G., 2005. Geochemical background - concept and reality. *Sci. Total Environ.* 350, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.01.047>.
- Ripin, S.N.M., Hasan, S., Kamal, M., 2014. Environmental geochemical mapping on distribution of metal contamination in topsoils perlis, Malaysia. *J. Med. Bioeng.* 3, 277–281. <https://doi.org/10.12720/jomb.3.4.277-281>.
- Rodrigues, A.S. de L., Malafafia, G., Costa, A.T., Nalini Júnior, H.A., 2013. Background values for chemical elements in sediments of the Gualaxo do Norte River Basin, MG. *Brazil. Rev. Ciências Ambient.* 7, 18.
- Rosa, W.D., 2014. Complexos acamados da Serra da Onça e Serra do Puma: geologia e petrologia de duas intrusões máfico-ultramáficas com sequência de cristalização distinta na província arqueana de Carajás. Universidade de Brasília, Brasil. RStudio Team, 2015. RStudio. Integrated Development for R.
- Sahoo, P.K., Dall'Agnol, R., Salomão, G.N., da Silva Ferreira Junior, J., da Silva, M.S., Martins, G.C., e Souza Filho, P.W.M., Powell, M.A., Maurity, C.W., Angélica, R.S., da Costa, M.F., Siqueira, J.O., 2019a. Source and background threshold values of potentially toxic elements in soils by multivariate statistics and GIS-based mapping: a high density sampling survey in the Parauapebas basin, Brazilian Amazon. *Environ. Geochem. Health*. <https://doi.org/10.1007/s10653-019-00345-z>.
- Sahoo, P.K., Dall'Agnol, R., Salomão, G.N., da Silva Ferreira Junior, J., Silva, M.S., e Souza Filho, P.W.M., Powell, M.A., Angélica, R.S., Pontes, P.R., da Costa, M.F., Siqueira, J.O., 2019b. High resolution hydrogeochemical survey and estimation of baseline concentrations of trace elements in surface water of the Itacaiúnas River Basin, southeastern Amazonia: implication for environmental studies. *J. Geochem. Explor.* <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.06.003>.
- Salgado, S.S., Caxito, F.A., Queiroga, G.N., Castro, M.P., 2019. Stratigraphy, petrography and tectonics of the manganese-bearing Buritirama Formation, Northern Carajás Domain, Amazon Craton. *Brazilian J. Geol.* 49 <https://doi.org/10.1590/2317-4889201920180106>.
- Salminen, R., Plant, J., Reeder, S., 2006. *Geochemical Atlas of Europe: Background Information, Methodology and Maps*. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Salminen, R., Tarvainen, T., 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochem. Explor.* 60, 91–98. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(97\)00028-9](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00028-9).
- Salminen, R., Tarvainen, T., Demetriades, A., Duris, M., Fordyce, F.M., Gregorauskiene, V., Kahelin, H., Kivisilla, J., Klaver, G., Klein, H., Larson, J.O., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mjartanova, H., Mouvet, C., O'Connor, P., Odor, L., Ottonello, G., Paukula, T., Plant, J.A., Reimann, C., Schermann, O., Siewers, U., Steenfelt, A., Van Der Sluys, J., DeVivo, B., Williams, L., 1998. *FOREGS Geochemical Mapping. Field Manual*. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Salomão, G., Dall'Agnol, R., Sahoo, P., Ferreira-Júnior, J., Silva, M., Souza-Filho, P., Berrêdo, J.F., Nascimento-Junior, W., Costa, M., 2018. Geochemical distribution and threshold values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. *Geochem. Bras.* 32, 180–198. <https://doi.org/10.21715/GB2358-2812.2018322180>.
- Salomão, G.N., Dall'Agnol, R., Angélica, R.S., Figueiredo, M.A., Sahoo, P.K., de Medeiros Filho, C.A., da Costa, M.F., 2019a. Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province, eastern Amazonian Craton, Brazil. *Geochem. Explor. Environ. Anal.* 20 <https://doi.org/10.1144/geochem2018-066>.
- Salomão, G.N., Figueiredo, M.A., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., Medeiros Filho, C., Costa, M.F., da Angélica, R., 2019b. Geochemical mapping and background determination of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil - implication for risk assessment. *J. South Am. Earth Sci.* 92 <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2019.03.014>.
- Santos, J.O.S., 2003. Geotectônica dos escudos das Guianas e Brasil-Central. In: Bizzi, L. A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonçalves, J.H. (Eds.), *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais Do Brasil*. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Brasília, pp. 169–195.
- Santos, P.A., Feio, G.R.L., Dall'Agnol, R., Costi, H.T., Lamarão, C.N., Galarza, M.A., 2013. Petrography, magnetic susceptibility and geochemistry of the Rio Branco granite, Carajás Province, Southeast of Pará, Brazil. *Brazilian J. Geol.* 43, 2–15. <https://doi.org/10.5327/Z2317-48892013000100002>.
- Santos, J.O.S., Hartmann, L.A., Gaudette, H.E., Groves, D.I., McNaughton, N.J., Fletcher, I.R., 2000. A New understanding of the provinces of the Amazon craton based on integration of field mapping and U-Pb and Sm-Nd geochronology. *Gondwana Res.* 3, 453–488. [https://doi.org/10.1016/S1342-937X\(05\)70755-3](https://doi.org/10.1016/S1342-937X(05)70755-3).
- Sardinha, A.S., Barros, C.E. de M., Krymsky, R., 2006. Geology, geochemistry, and U-Pb geochronology of the Archean (2.74 Ga) Serra do Rabo Granite stocks, Carajás Metallogenic Province, Northern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 20, 327–339. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2005.11.001>.
- Smith, S.L., MacDonald, D.D., Keenleyside, K.A., Ingersoll, C.G., Field, L.J., 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J. Great Lake Res.* 22, 624–638. [https://doi.org/10.1016/S0380-1330\(96\)70985-1](https://doi.org/10.1016/S0380-1330(96)70985-1).
- Soares, A., Mozeto, A.A., 2006. Water quality in the tietê river reservoirs (billings, barra bonita, bariri and promissão, SP-Brazil) and nutrient fluxes across the sediment-water interface (barra bonita). *Acta Limnol. Bras.* 18, 247–266.
- Sousa, S.D. de, Monteiro, L.V.S., Oliveira, D.C. de, Delnardo da Silva, M.A., Moreto, C.P.N., Juliani, C., 2015. O Greenstone Belt Sapucaia na região de Água Azul do Norte, Província Carajás: contexto geológico e caracterização petrográfica e geoquímica. *Contrib. a Geol. da Amaz.* 9, 317–338.
- Souza-Filho, P.W.M., Souza, E.B., Silva Júnior, R.O., Nascimento Jr., W.R., Mendonça, B. R.V., Guimarães, J.T.F., Dall'Agnol, R., Siqueira, J.O., 2016. Four decades of land-cover, land-use and hydroclimatology changes in the Itacaiúnas River watershed, southeastern Amazon. *J. Environ. Manag.* 167, 175–184. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.039>.
- Teng, Y., Ni, S., Wang, J., Niu, L., 2009. Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. *Environ. Geol.* 57, 1649–1660. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1446-2>.
- Tukey, J.W., 1977. *Exploratory Data Analysis*, first ed. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.
- Ure, A.M., Berrow, M.L., 1982. The chemical constituents of soils. In: Bowen, H.J.M. (Ed.), *Environmental Chemistry*. Burlington House, London, pp. 94–102.

G.N. Salomão et al.

Applied Geochemistry 118 (2020) 104608

- Vasquez, M.L., Sousa, C.S., Carvalho, K.M.A., 2008. Geologia e recursos minerais do estado do Pará. Belém.
- Villas, R.N., Lima, A.D.P. de, Kotschoubey, B., Neves, M.P., Osborne, G.A., 2007. Contexto geológico e origem da mineralização sulfetada estratiforme de São Martin, SW do Cinturão Araguaia. Pará. *Rev. Bras. Geociências* 37, 305–323. <https://doi.org/10.25249/0375-7536.2007373305323>.
- Wedepohl, K.H., 1978. *Handbook of Geochemistry*. Springer Verlag, Berlin. <https://doi.org/10.1002/jobm.19800200529>.
- Xavier, R.P., Monteiro, L.V.S., Moreto, C.P.N., Pestilho, A.L.S., Melo, G.H.C. de, Silva, M. A.D., Aires, B., Ribeiro, C., Silva, F.H.F. e, 2012. The iron oxide copper-gold systems of the Carajás Mineral Province, Brazil. *Special Publication 16. Society of Economic Geologists*, pp. 433–454.
- Yuan, G.L., Sun, T.H., Han, P., Li, J., 2013. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. *J. Geochem. Explor.* 130, 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.02.010>.
- Zheng, Y., Sun, X., Gao, S., Wang, C., Zhao, Z., Wu, S., Li, J., Wu, X., 2014. Analysis of stream sediment data for exploring the Zhunuo porphyry Cu deposit, southern Tibet. *J. Geochem. Explor.* 143, 19–30. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.02.012>.

4.3 ARTIGO III - GEOCHEMICAL MAPPING IN STREAM SEDIMENTS OF THE CARAJÁS MINERAL PROVINCE, PART 2: MULTI-ELEMENT GEOCHEMICAL SIGNATURES USING COMPOSITIONAL DATA ANALYSIS (CODA)

Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province, part 2: Multi-element geochemical signatures using Compositional Data Analysis (CoDA)

Gabriel Negreiros Salomão^{1,*}, Roberto Dall'Agnol^{1,2}, Rômulo Simões Angélica¹, Prafulla K. Sahoo^{2,3}, Xueqiu Wang^{4,5}

¹Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, 1, Belém, 66075-110, PA, Brazil.

²Instituto Tecnológico Vale, Rua Boaventura da Silva, 955, Belém, 66055-090, PA, Brazil.

³Department of Environmental Science and Technology, School of Environmental and Earth Sciences, Central University of Punjab, Bathinda 151001, India.

⁴UNESCO International Centre on Global-scale Geochemistry (ICGG), Langfang 065000, China.

⁵Institute of Geophysical and Geochemical Exploration (IGGE), CAGS, Langfang 065000, China.

ABSTRACT

The geological imprint on the geochemical background in stream sediment of the Itacaiúnas River Watershed (IRW), located in the most prominent mining area of Brazil, the Carajás Mineral Province, was evaluated. The stream sediment dataset from the Itacaiúnas Geochemical Mapping and Background Project of the Instituto Tecnológico Vale was used to address multi-element associations and for the definition of surface geochemical compartments by applying a series of multivariate geostatistics tools and geoprocessing techniques, through the Compositional Data Analysis (CoDA) perspective. In this study, the geochemical dataset was processed for centered log-ratio (clr) transformation prior to the Principal Factor Analysis (PFA). The spatial distribution of factor scores derived from PFA indicates a pronounced control on stream sediment geochemistry by the underlying geological setting and lithology. Relevant hidden correlations were observed among the nine extracted factors. An unsupervised classification based on k-means clustering algorithm was performed for the factor scores of 761 stream sediment samples. A multiproxy approach that combines the cluster classification and geoprocessing tools revealed a strong similarity in the spatial distribution of different geochemical compartments and geological domains of the IRW. Threshold values of 51 elements were calculated by a variety of statistical methods for references to the main four geological domains of the IRW defined using the geological framework and the geochemical

* Corresponding author.

E-mail: gabriel.salomao@ig.ufpa.br

Present address: Rua Augusto Corrêa, 01. Guamá. 66075-110. Belém – Pará, Brazil. Universidade Federal do Pará, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica.

compartments. These values were then compared to the background concentrations of the entire study area and to the investigation levels proposed by the Brazilian environmental agencies for potentially toxic elements. The new threshold values for the geochemical compartments of the IRW can be used for improving the assessment of environmental impact by anthropic activities, and to establish more realistic threshold values for different chemical elements in stream sediments. This study provides useful information for new mineral development projects and ore prospects, with potential benefit to the mineral sector and industry.

Keywords: Multi-element; Geochemical background; geochemical compartments; multivariate geostatistics; log-ratio transformations; Southeastern Amazon.

1 INTRODUCTION

Multi-scale geochemical survey, followed by multi-element analysis, is one of the most powerful strategies for evaluating the geochemical variability in terrestrial environments (Caritat and Cooper, 2016; Cheng et al., 2014; Costa et al., 2015; Labuschagne et al., 1993; Ripin et al., 2014; Salminen and Tarvainen, 1997; Yuan et al., 2013). Advances in data analysis with computational intelligence methods provide more affordable ways in analyzing georeferenced geochemical data in relation to different terrain characteristics (e.g., geological setting, mineralized zones, geomorphology and hydrology), particularly when dealing with complex sampling strategies in large areas, e.g., catchment-based sampling, as was done in Europe (Salminen et al., 1998), Australia (Caritat and Cooper, 2016) and China (Wang et al., 2015a). In this method, stream sediment samples collected at the catchment outlet are given as representative of the source catchment area and should register the contribution of various sources (e.g., minerals, soils, and rocks) affected by weathering processes and erosion. This technique offers the possibility of identifying the source of contamination in the environment, either natural and/or anthropic, with a reasonable cost-benefit analysis for regional geochemical surveys (Albanese et al., 2007; Darnley and Garrett, 1990; Darnley et al., 1995; Gałuszka, 2007; Plant et al., 2001). On the other hand, catchment-based sampling strategy is complex and requires an expert in Geographic Information System (GIS) for the correct delimitation of catchment areas (Caritat and Cooper, 2016).

The evaluation of stream sediment geochemistry is fundamental for understanding surface geochemical processes (Borovec, 1996; Buccianti et al., 2008; Carranza, 2008; Cheng, 2007), important for the identification of geochemical compartments, also called geochemical domains. Determining geochemical compartments and establishing provenance using information from different sampling media (e.g., stream sediments, stream water, groundwater and soils) directly

influence territorial management in a wide range of applications, including mineral exploration, land use planning, and environmental impact assessment (Carranza, 2011a; Guan et al., 2014; Rezaei et al., 2015; Thornton et al., 2008). There are several examples used in the literature to define geochemical compartments (Boente et al., 2018; Licht and Bittencourt, 2013; Liu et al., 2016). The simplest way is to evaluate geochemical distribution maps of all analyzed elements presented in a dataset. These maps are generally useful for identifying regional trends and anomalies and are widely applied in mineral exploration (Petrik et al., 2018). However, this procedure, besides being complicated and very time-consuming, involves a certain amount of subjectivity. Alternative methods are proposed for the evaluation of multi-element geochemical associations in stream sediments (Liu et al., 2016): i) concentration-area model; ii) traditional multivariate analysis; iii) catchment basin analysis; iv) Compositional Data Analysis (CoDA). In the last few decades, CoDA has emerged as a strong solution for statistical analyses of closed number systems (Boente et al., 2018; Buccianti and Grunsky, 2014; Carranza, 2011b; Fišerová et al., 2016; Liu et al., 2016; Talebi et al., 2019; Tolosana-Delgado, 2008), such as geochemical data sets (For more detail, see section 3.3).

Concerns about environmental issues have intensified geochemical mapping and background projects worldwide (Caritat and Cooper, 2016; Reimann et al., 2014a, 2014b; Salminen et al., 2006; Smith et al., 2014). The definition of geochemical background is widely discussed in the literature (Reimann et al., 2018a, 2005; Reimann and Garrett, 2005). Matschullat et al. (2000) define background as a relative measure to distinguish between natural element or compound concentrations and anthropogenically-influenced concentrations in real sample collections. The lower limit of the background highlights negative anomalies (depletion in an element), whereas the upper limit highlights positive anomalies (enrichment in an element) (Gałuszka et al., 2014). The upper background limit, also known as threshold, is used as a reference to define action levels in environmental legislation, particularly for potentially toxic elements (PTE; As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V, and Zn) (Reimann et al., 2018a; Reimann and Caritat, 2017).

In Brazil, the Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM; Geological Survey of Brazil) has been conducting regional geochemical mapping surveys since the 1970s, focusing on mineral exploration and geological mapping. Until 2016, CPRM developed low-density geochemical surveys of soils, water and stream sediments, which as a part of the global geochemical database under coordination of the International Union of Geological Sciences Commission on Global Geochemical Baselines (IUGS-CGGB, 2017). However, geochemical background projects in more detailed scales are unusual, particularly in the Amazon region.

The present study is associated to the 'Itacaiúnas Geochemical Mapping and Background Project' (ItacGMBP), a regional geochemical survey undertaken by the Instituto Tecnológico Vale in the Itacaiúnas River watershed (IRW). Several articles have been published recently about the surface

geochemistry of the IRW using the ItacGMBP and CPRM dataset of soils (Sahoo et al., 2020a; Salomão et al., 2019a), stream water (Sahoo et al., 2019; Salomão et al., 2018) and stream sediments (Salomão et al., 2020, 2019b). However, studies conducted to understand multi-element geochemical association and the definition of geochemical background values in different geochemical compartments of the IRW based on stream sediment compositional data are still lacking.

The purpose of this paper is to evaluate the geological imprint on geochemical background concentrations and distribution of elements in stream sediments in the IRW. Here we used the data from the ItacGMBP to:

- i. Describe the multi-element geochemical signatures for the definition of surface geochemical compartments by applying a series of multivariate geostatistics tools and geoprocessing techniques, under the CoDA perspective;
- ii. Determine geochemical threshold values of chemical elements for the geochemical compartments of the IRW by a variety of statistical methods;
- iii. Compare the statistically derived threshold values for PTE of each geochemical domain with the background values of the entire IRW and the investigation levels proposed by the Brazilian environmental agencies.

2 LOCATION AND GEOLOGICAL SETTING OF THE STUDY AREA

The IRW is located in the southeastern Amazon region, north of Brazil, and comprises an area of approximately 42,000 km² (Fig. 1a). The area has a tropical monsoon climate (Alvares et al., 2013), with total annual rainfall varying from 1,310 to 1,568 mm during the rainy season (November to May), and from 159 to 321 mm during the dry season (June to October) (Silva Júnior et al., 2017). The region has experienced a drastic change in the land cover and land use over the last few decades (Souza-Filho et al., 2018). The IRW topography is marked by plateaus (400 to 900 m), where most of the indigenous lands and protected areas (ILPA) are situated in. The adjacent lower lands (80 to 300 m) have predominance of pasturelands (Fig. 1b). The region encompasses six major urban areas (Fig. 1b) and has ~700,000 inhabitants.

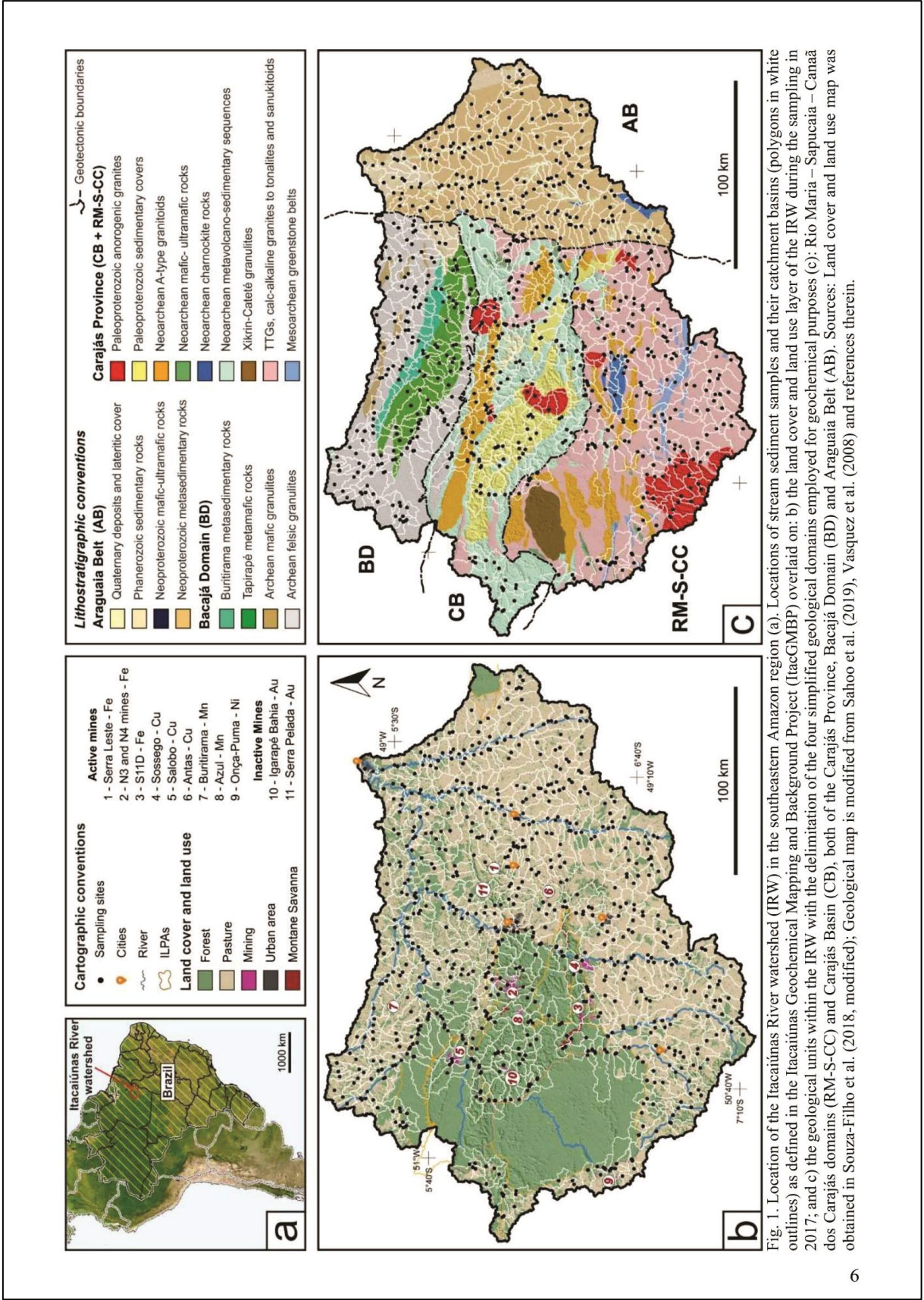
The IRW is located in the Amazonian Craton and Araguaia Belt and it is situated in the Carajás Mineral Province, the largest mining district of Brazil with active mines of Fe, Cu, Ni, and Mn (Alkmim, 2015; Feio et al., 2013; Martins et al., 2017; Santos, 2003). A more detailed description of the underlying geology of the IRW can be found in Alvarenga et al. (2000), Feio et al. (2013), Marangoanha et al. (2019b) and Vasquez et al. (2008). For the purpose of geochemical studies in the context of the ItacGMBP, the IRW was divided in four simplified geological domains (Fig. 1c; cf. Sahoo et al., 2019; Salomão et al., 2020):

Rio Maria - Sapucaia - Canaã dos Carajás domains (RM-S-CC): Comprises and area of 13.600 km² within the southern part of the IRW and is composed essentially of tonalite - trondhjemite - granodiorite (TTG) series associated with greenstone belt sequences and calc-alkaline granites to tonalites and sanukitoids (Feio et al., 2013; Marangoanha et al., 2019b; Moreto et al., 2015; Vasquez et al., 2008). Neoproterozoic A-type like granitoids, charnockitic rocks and mafic-ultramafic bodies crosscut the Mesoproterozoic units (Barros et al., 2009; Dall'Agnol et al., 2017; Feio et al., 2013; Mansur and Ferreira Filho, 2017; Marangoanha et al., 2019a, 2019b; Rosa, 2014).

Carajás Basin (CB): Comprises and area of 10.670 km² within the center of the IRW and is composed dominantly of Neoproterozoic mafic to felsic metavolcanic rocks and banded-iron formations (BIF), which hold the world-class Fe deposits of Carajás (Gibbs et al., 1986; Martins et al., 2017). Neoproterozoic A-type like granite plutons (Barros et al., 2009; Sardinha et al., 2006) and mafic-ultramafic stratified bodies (Mansur et al., 2020; Mansur and Ferreira Filho, 2017), as well as Paleoproterozoic anorogenic granites of the Serra dos Carajás Suite (Dall'Agnol et al., 2005; Machado et al., 1991; Teixeira et al., 2019, 2018) also occur.

Bacajá Domain (BD): Comprises and area of 8.170 km² within the north to northwestern part of the IRW and is mainly composed of high-grade charnockitic rocks, with subordinate mafic ortho-granulite and metasedimentary derived granulites (Oliveira et al., 2018), supracrustal mafic metamorphic rocks of the Tapirapé Formation, and metasedimentary lithologies of the Buritirama Formation (Macambira et al., 2009; Vasquez et al., 2008). The Buritirama Mn mine is situated in this domain (Salgado et al., 2019).

Araguaia Belt (AB): Comprises and area of 8.900 km² within the eastern part of the IRW and corresponds to an anchimetamorphic to low-grade metasedimentary terrain, composed by shales, phyllites, quartz schists and chlorite schists, with minor occurrences of mafic-ultramafic bodies along its western part (Alvarenga et al., 2000; Vasquez et al., 2008). Restricted occurrences of Phanerozoic sedimentary rocks and diabase bodies related to the Parnaíba Basin also occur in this domain (Vasquez et al., 2008).



3 MATERIAL AND METHODS

3.1 The data source, sampling procedure and chemical analysis

A computer-based framework associated with GIS environment was constructed to provide support in sampling strategies, data storage, screening and validation. A sampling guideline was structured to guide sampling with several map types and to store all field data using tablets in a geochemical database. The structure of the framework is presented in Souza-Filho et al. (2020, submitted).

The information provided here was firstly published in Salomão et al. (2020). The final distribution of the sampled catchments is presented in Fig. 1. Seven hundred and sixty-one catchments of a total of 920 could be sampled and, of these, 27 were sampled in duplicate. Most of the unsampled sites are located in remote areas, mainly in the ILPA, with severe access limitations, or in Indigenous Lands where sampling was not allowed. For each sampling site, two samples were collected, one of stream water and another one of stream sediments. Stream water sampling procedure and geochemical results are presented in Sahoo et al. (2019). Only stream sediment data is going to be used in this study.

Approximately 3 kg of stream sediments were collected from 0 to 10 cm depth in each sampling site. All 788 samples were oven-dried at 60°C and homogenized. A bulk split (c. 50%) of each sample was archived for future investigations. The left material was split and sieved to <80 mesh (0.177 mm) fraction. Approximately 50 g of each sample was grounded to 200 mesh (<75 µm) sieve and stored in polythene bags. Microwave assisted, aqua regia (HNO₃ + 3HCl) digestion of the <75 µm fraction was then submitted to chemical analyses.

Chemical analyses were carried out for 51 elements (Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, and Zr) using Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), and Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) at ALS Brasil Ltda. Six certified reference materials (AMIS0096, BCS-348, BXMG-5, GBM303-4, GBM908-10 and MRGeo08) were used for quality assurance and quality control (QA/QC) purposes. Protocols for sample preparation and analytical methods are similar to those adopted by the National Geochemical Survey of Australia (NGSA) manuals (Caritat et al., 2009).

3.2 Primary statistical assumptions and data analysis

Geochemical data commonly exhibit right skewed distribution due to the effect of outliers (Tukey, 1977), independent if derived from natural or anthropogenic source (Aitchison, 1986; Reimann et al., 2012). The whole dataset of stream sediments chemical analyses was submitted to non-parametric

statistics and exploratory data analysis. Analytical values below the lower limit of detection (<LLD) were replaced by $\frac{1}{2}$ LLD. A log-ratio approach was applied to satisfy criteria for multivariate compositional data analysis of geochemical data (For more detail, see section 3.3). Simple common logarithmic (\log_{10}) transformation was applied, whenever appropriate, particularly for geochemical threshold calculation. Descriptive statistical parameters were calculated for the log-ratio transformed data. Additionally, several uni- (e.g., boxplots, histograms, biplots and Cumulative probability plots) and multivariate statistical (e.g., correlation matrix, cluster analysis and factor analysis) techniques were applied. Data analyses were performed under R programming language in RStudio (RStudio Team, 2020), additionally to a combination of R packages (Epskamp et al., 2018; Filzmoser, 2015; Galili et al., 2018; Gross and Ligges, 2015; Raiche and Magis, 2010).

3.3 Log-ratio approach to compositional data

Geochemical data are compositional in nature. Chemical element concentrations expressed in elementary or in oxide forms are generally presented in mg kg^{-1} (also known as parts per million - ppm), $\mu\text{g kg}^{-1}$ (also known as parts per billion - ppb), weight percent (wt%) or some other form of proportion. According to Grunsky and Caritat (2019, 2017), there are two noteworthy limitations regarding the use of geochemical data as proportions: i) The data are restricted to the positive number space and must sum to a constant of 100%; ii) When one value (proportion) changes, one or more of the others must also change to maintain the constant sum.

Compositions are essentially multivariate data. In other words, each component represents the relative contribution of some parts forming a whole (Pawlowsky-Glahn and Olea, 2004). Selecting sub-compositions is not appropriate as there is no constant sum. The “constant sum” (also known as “closure effect”) problem lead to unreliable statistical measures (Grunsky and Caritat, 2019, 2017). Standard logarithmic transformations are not sufficient for multivariate statistics, because it is the ratio to another element that deals with the closure restraint, which may results in ‘spurious’ correlations (Filzmoser et al., 2010; Reimann et al., 2012).

The use of log-ratios is required when measuring moments (e.g., variance and covariance), essential to correctly evaluate multivariate signatures (Aitchison, 1986; Egozcue et al., 2003). Implementing log-ratio transformations can appropriately overcome closure effect and the spurious correlations, making geostatistical treatment more amenable (Pawlowsky-Glahn and Egozcue, 2016; Pawlowsky-Glahn and Olea, 2004; Tolosana-Delgado, 2005).

There are several types of log-ratio transformations relevant for geochemical purposes: the pairwise log-ratio (pwlr), additive log-ratio (alr), and centered log-ratio (clr) transformations (Aitchison, 1986), and the isometric log-ratio (ilr) transformation (Egozcue et al., 2003). All log-ratio

transformations have both, advantages and disadvantages, which are widely discussed in the literature (Boente et al., 2018; McKinley et al., 2016; Mert et al., 2016).

The clr transformation was chosen for the purpose of the present study as it is the prevailing function in geochemical studies as it uses the geometric mean as normalizer parameter (Grunsky and Caritat, 2019; Pawlowsky et al., 1995), and it has been used in similar studies (Boente et al., 2018; Caritat and Mann, 2019; Talebi et al., 2019) as the one proposed here. The centered log-ratios present the logarithms of ratios of each component to the geometric mean of all components. They are obtained via the Eq. 1 (adapted from Aitchison, 1986):

$$clr(\vec{z}_{(u)}) = \ln \left(\frac{\vec{z}_{(u)}}{\sqrt[D]{\prod_{i=1}^D z_{i(u)}}} \right) \quad (1)$$

This equation allows representation of the clr-transformed data as compositional data. This means that the sum of all elements after back-transformation is equal to 1. The clr transformation was performed using the ‘robCompositons’ (Templ et al., 2011) package in RStudio (RStudio Team, 2020).

3.4 Multivariate geostatistical procedures

A principal factor analysis (PFA) was applied to the clr-transformed dataset for the reduction of dimensionality in order to infer the controlling factors behind multi-element associations in relation to catchment geology, mineralized areas or anthropogenic activities. The aim of PFA is to explain the existing variations in a multivariate dataset by assuming that a few factors (controlling processes) can detect hidden multivariate data structures (Reimann et al., 2008, 2002). An advantage of this method in regional geochemistry is that maps assembling different factors containing a high percentage of information can be constructed instead of presenting maps for each individual element (Reimann et al., 2008, 2002). The statistical model expressed mathematically for the PFA is given in Eq. 2.

$$\hat{\Sigma} = \hat{L}\hat{L}' + \hat{\Psi} \quad (2)$$

Where, \hat{L} is the diagonal matrix of loading matrix and $\hat{\Psi}$ is a diagonal matrix, also called as uniqueness. There are different ways to estimate these parameters (Johnson and Wichern, 2007). In this study, it was performed the Maximum Likelihood method with a VariMax rotation that is highly recommended for geochemical data analysis in PFA (Liu et al., 2016; Reimann et al., 2008, 2002).

The Bartlett's Test of Sphericity (BTS) and Kaiser-Meyer-Olkin test (KMO) for sampling adequacy were used to certify the acceptance of the Factor Model (FM) (Cerny and Kaiser, 1977; Kaiser, 1974). Thus, the multivariate data were decomposed into factor scores and factor loadings, which were used for further investigation.

The factor scores for the 761 stream sediment samples were then computed in a k-means clustering (KMC) algorithm, in order to define clusters so that the total intra-cluster variation, in this case the number of factors, is minimized. The statistical model expressed mathematically for the KMC is given in Eq. 3 (Brodinová et al., 2019).

$$W_j^k = \sum_{r=1}^K \sum_{i \in K_r} (x_{ij} - m_{jr})^2, \quad W^k = \sum_{j=1}^p W_j^k \rightarrow \min_{K_1, \dots, K_k} \quad (3)$$

All available agglomeration methods were tested and the Ward's minimum variance method (ward.D2), which follows the Ward's (1963) clustering criterion (Legendre and Legendre, 2012), gave the most suitable results, which were displayed in a hierarchical clustering plot. Finally, the cluster classification of each sample was extracted and georeferenced in a GIS environment in order to provide a spatial visualization output. Both PFA and KMC were performed in RStudio (RStudio Team, 2020) using the 'Stats' package (R Core Team, 2020).

The GIS environment was designed according to the World Geodetic System 1984 (WGS84) datum. Spatial distribution maps of stream sediments were based on two techniques: i) Inverse Distance Weighting (IDW) spatial interpolation method (Cheng et al., 2014; Lima et al., 2003) for the evaluation of regional geochemical patterns; and, ii) Catchment-based representation (Bonham-Carter et al., 1987; Carranza, 2011b; Carranza and Hale, 1997; Salomão et al., 2018) for the hierarchical clustering classification. Map construction and geoprocessing techniques employed in this paper were performed under ArcGIS 10.4 (Esri, 2016).

3.5 Determination of geochemical threshold values

Geochemical threshold values were determined by integrating a variety of robust statistical methods, which are widely applied in the literature (Ander et al., 2013; Reimann et al., 2018a, 2005; Reimann and Caritat, 2017, 2005; Sahoo et al., 2020a, 2019): Tukey's inner fences (TIF), median \pm 2*median absolute deviation (mMAD) and percentile-based approaches (95th and 98th). The description and math equations for each method can be found in Matschullat et al., (2000), Reimann and Caritat (2005), Ander et al. (2013), Reimann et al. (2018a) and references therein.

4 RESULTS AND DISCUSSIONS

4.1 Results of multivariate geostatistics

Descriptive statistics results of the analyzed elements, after clr transformation, are summarized in Table 1. The Shapiro-Wilk test revealed non normal distribution ($p < 0.01$) for most of the elements, except for Al, Ba, Ca, Co, Cs, Hg, Mn, Ti, and Tl (Table 1). The majority of the analyzed elements exhibit a lower dispersion of compositional data (standard deviation, median absolute deviation and coefficient of variation; cf. Table 1) in comparison to the raw and \log_{10} -transformed data (cf. Salomão et al., 2020). The values for skewness and kurtosis between -2 and +2 are considered acceptable in order to guarantee a closer approximation to a normal univariate distribution (Gravetter et al., 2017; Trochim and Donnelly, 2006).

Boxplots of the \log_{10} (Fig. 2a) and clr (Fig. 2b) transformed data were constructed in order to compare the differences observed in these two different transformation procedures. The scale factor among the analyzed elements was drastically reduced after the clr transformation (Fig. 2a, b). In order to achieve similar results, in general the \log_{10} transformation is applied, however this procedure is not recommended because logarithmic transformations do not eliminate the “closure” effect, inherent to geochemical data (Grunsky and Caritat, 2019, 2017). Hence, the most effective solution is to apply log ratio transformations.

The Fig. 2c shows a Spearman’s correlation matrix for both the \log_{10} transformed data located in the upper half of the matrix, and clr-transformed data located in the lower half of the matrix. The strength and direction of the linear relationship between the elements, as well as the significance of the correlations presented in the correlation matrix confirm the presence of spurious correlations when applying only logarithmic transformation. For this reason, the use of clr transformation or other ratio transformation is important in any kind of multivariate analysis for closed data.

Table 1. Statistical summary of the clr transformed data of 51 elements in 761 active stream sediment samples of the ItacGMBP dataset.

Element	<LLD	Mean	SD	MAD	CV	Skew	Rku	Min	Q1	M	Q3	Max	p.SW
Ag	4.7	-4.82	0.57	-3.91	-11.77	0.51	2.25	-6.78	-5.14	-4.82	-4.52	-1.81	*
Al	0.0	8.12	0.49	9.05	6.03	0.10	0.13	6.48	7.79	8.10	8.45	9.79	0.09
As	4.7	-1.32	1.24	0.77	-93.40	0.48	-0.40	-3.94	-2.17	-1.58	-0.41	2.89	*
Au	97.0	-5.32	0.56	-4.45	-10.51	2.41	18.37	-6.59	-5.67	-5.39	-5.01	0.42	*
B	84.0	0.97	0.53	1.93	54.67	0.94	2.90	-0.28	0.61	0.91	1.30	3.80	*
Ba	0.1	3.32	0.56	4.41	16.89	-0.15	0.45	1.39	2.96	3.33	3.69	5.10	0.01
Be	1.4	-2.19	0.50	-1.17	-22.75	-0.25	0.41	-4.17	-2.50	-2.14	-1.85	-0.50	*
Bi	0.4	-3.51	0.68	-2.15	-19.33	-0.03	0.54	-5.68	-3.94	-3.51	-3.03	-0.76	*
Ca	1.0	5.23	0.64	6.38	12.14	-0.14	0.21	2.84	4.85	5.24	5.62	6.86	0.03
Cd	14.0	-4.96	0.66	-3.76	-13.28	0.32	0.56	-7.30	-5.40	-4.99	-4.56	-2.71	*
Ce	0.3	2.78	0.74	3.88	26.54	-3.72	43.52	-5.91	2.41	2.79	3.14	4.72	*
Co	0.0	0.89	0.75	2.41	84.02	-0.02	-0.17	-1.60	0.37	0.89	1.40	3.13	0.75
Cr	0.0	2.46	0.78	3.65	31.71	0.33	1.81	-0.45	2.01	2.40	2.87	6.37	*
Cs	2.9	-2.18	0.80	-0.45	-36.59	-0.17	-0.21	-5.24	-2.75	-2.17	-1.60	0.20	0.02
Cu	0.0	1.73	0.97	3.32	56.37	0.15	0.62	-2.06	1.16	1.63	2.34	5.43	*
Fe	0.0	9.14	0.51	10.02	5.58	0.83	1.72	7.79	8.79	9.08	9.43	11.84	*
Ga	0.0	0.52	0.47	1.36	90.73	0.66	0.26	-0.57	0.18	0.45	0.81	2.18	*
Ge	43.0	-3.74	0.54	-2.78	-14.44	0.73	2.44	-4.98	-4.09	-3.75	-3.44	-0.80	*
Hf	0.1	-3.04	0.95	-1.51	-31.13	1.02	1.66	-4.90	-3.68	-3.14	-2.54	1.09	*
Hg	4.4	-4.42	0.66	-3.13	-14.96	-0.01	0.40	-7.09	-4.86	-4.43	-3.98	-2.40	0.08
In	9.3	-4.93	0.64	-3.80	-12.89	0.13	-0.03	-6.56	-5.34	-4.96	-4.54	-2.77	*
K	1.4	5.11	0.75	6.78	14.70	-0.36	-0.41	2.72	4.58	5.20	5.68	7.10	*
La	0.0	1.85	0.71	3.12	38.24	0.35	0.74	-0.46	1.39	1.80	2.26	4.85	*
Li	0.0	-0.42	0.74	1.11	-175.77	-0.35	-0.001	-2.89	-0.89	-0.39	0.12	1.94	*
Mg	2.3	4.80	0.64	5.95	13.31	0.24	0.93	2.84	4.39	4.83	5.16	7.69	*
Mn	0.0	5.24	0.82	6.84	15.60	-0.03	0.38	2.50	4.74	5.24	5.80	8.17	0.10
Mo	0.0	-1.98	0.57	-1.00	-28.97	0.74	1.44	-3.89	-2.37	-2.06	-1.63	0.87	*
Na	59.0	3.50	0.65	4.67	18.54	0.63	0.49	1.92	3.03	3.45	3.84	5.99	*
Nb	0.1	-1.62	0.87	0.11	-53.37	0.43	-0.16	-3.74	-2.29	-1.70	-1.06	1.02	*
Ni	0.0	1.04	0.72	2.10	68.77	0.75	3.26	-1.15	0.64	0.99	1.39	5.10	*
P	0.0	4.34	0.49	5.28	11.22	-0.15	0.74	2.20	4.00	4.36	4.63	5.94	*
Pb	0.0	1.33	0.48	2.16	36.10	0.40	0.81	-0.07	1.03	1.30	1.62	3.60	*
Rb	0.0	0.79	0.70	2.21	88.38	-0.68	0.92	-2.01	0.39	0.89	1.28	3.43	*
Re	91.0	-8.31	0.47	-7.38	-5.63	0.17	-0.27	-9.59	-8.65	-8.36	-7.98	-7.00	*
S	39.0	3.78	0.62	5.03	16.50	0.27	-0.22	2.12	3.34	3.75	4.21	5.59	*
Sb	62.0	-3.83	0.94	-2.47	-24.53	0.85	-0.04	-5.69	-4.53	-4.08	-3.25	-0.29	*
Sc	0.0	0.25	0.60	1.34	240.99	0.53	-0.16	-1.28	-0.20	0.17	0.62	2.17	*
Se	22.0	-2.00	0.62	-0.63	-31.29	-0.13	-0.31	-3.85	-2.45	-1.96	-1.56	0.06	*
Sn	2.2	-1.39	0.44	-0.64	-31.79	0.70	1.24	-2.67	-1.68	-1.42	-1.16	0.63	*
Sr	0.0	0.81	0.79	2.28	97.80	0.36	-0.02	-1.36	0.26	0.74	1.31	3.22	*
Ta	93.0	-5.99	0.53	-5.04	-8.87	0.73	1.73	-7.30	-6.33	-6.04	-5.66	-3.65	*
Te	44.0	-5.40	0.61	-4.30	-11.38	0.61	0.50	-7.08	-5.82	-5.49	-5.00	-3.00	*
Th	0.0	1.29	0.90	3.11	69.96	0.47	0.07	-1.05	0.61	1.17	1.94	5.03	*
Ti	6.2	4.99	1.21	7.38	24.23	0.04	-0.09	1.94	4.26	4.96	5.82	8.75	0.20
Tl	8.0	-3.87	0.56	-2.72	-14.54	-0.10	0.06	-5.81	-4.23	-3.87	-3.46	-1.97	0.30
U	0.0	-0.85	0.65	0.27	-76.69	0.74	0.70	-2.41	-1.32	-0.95	-0.47	1.84	*
V	0.0	2.52	0.72	3.89	28.36	0.25	0.02	0.48	2.06	2.46	2.97	4.63	*
W	80.0	-4.18	0.68	-3.17	-16.28	2.38	14.27	-5.54	-4.62	-4.27	-3.89	2.14	*
Y	0.0	0.70	0.58	1.84	82.87	-0.15	0.77	-1.36	0.34	0.72	1.09	3.20	*
Zn	0.1	2.13	0.48	2.88	22.62	0.55	1.87	0.43	1.86	2.11	2.38	4.43	*
Zr	0.1	0.61	0.94	2.17	152.57	0.76	1.16	-1.59	-0.03	0.52	1.10	4.49	*

Note: LLD = Lower limit of detection; SD = standard deviation; MAD = median absolute deviation; CV = coefficient of variation (%); Skew = skewness; Rku = kurtosis; Min = minimum; Q1 = 1st quantile; M = Median; Q3 = 3rd quantile; Max = maximum. p.SW= p value of the Shapiro-Wilk test. ‘*’ represents p-value <0.01.

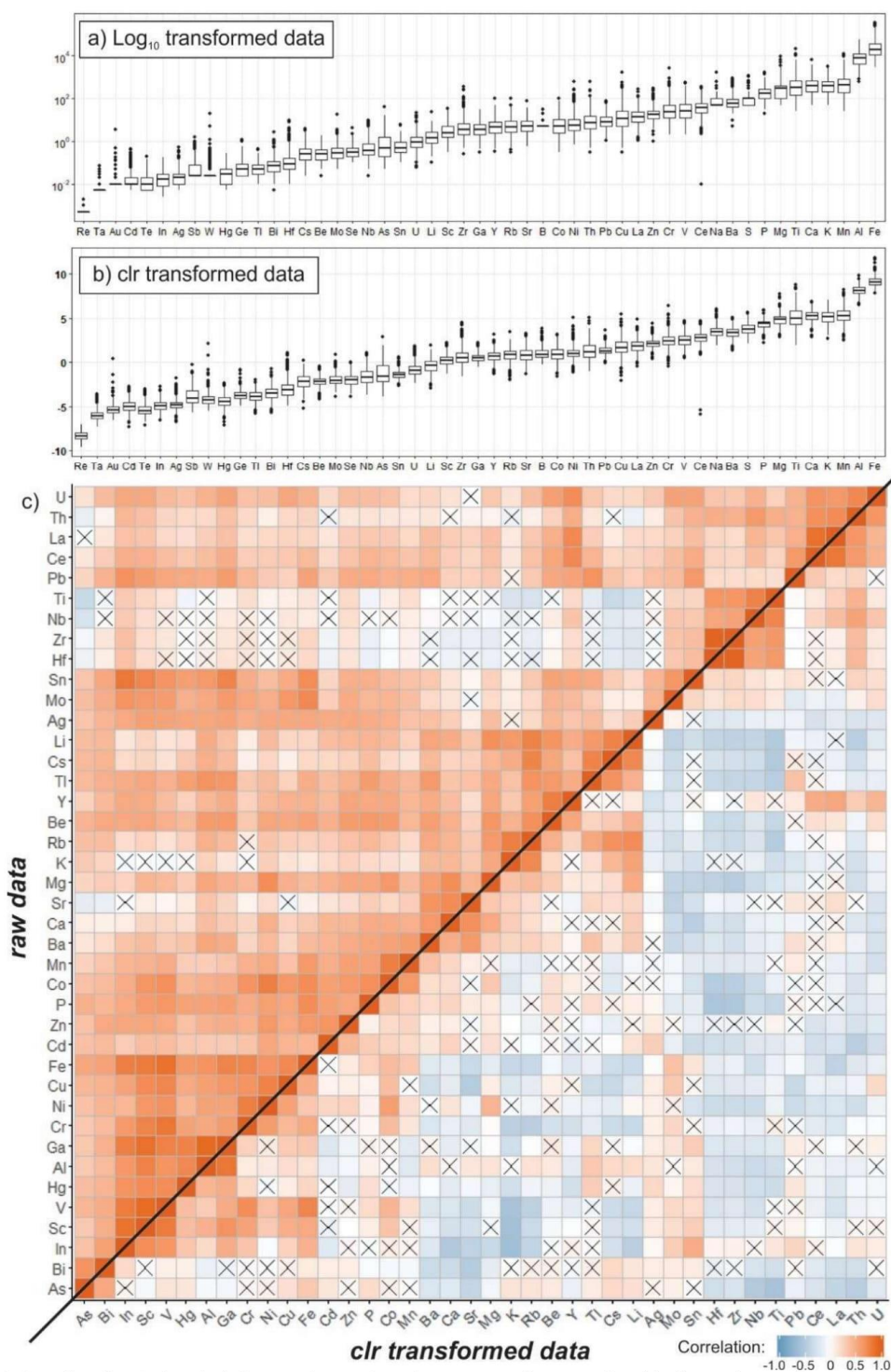


Fig. 2. Boxplots for 51 chemical elements in IRW's active stream sediment, ordered by increasing median value, in both (a) \log_{10} - and (b) clr-transformed data. (c) A Spearman's correlation matrix for 40 selected chemical elements in stream sediments by using the raw data (top-left half of the correlation matrix) and clr transformed data (bottom-right half of the correlation matrix). 'X' represents a p -value $> \alpha$ (0.05) and the correlation is not statistically significant. Refer to the web version of this article for color references.

PFA was applied to the stream sediment clr-transformed data to identify the underlying processes active in the study area. Initially, all 51 elements (cf. Table 1) were used to perform a FM, however, BTS and KMO tests revealed low acceptance of the model. For this reason, the elements that presented low explained variance and LLD greater than 20% (Au, B, Ge, Na, Re, S, Sb, Se, Ta, Te, and W) were removed in order to provide an acceptable FM. The remaining 40 elements (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, Hg, In, K, La, Li, Mg, MgO, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, Y, Zn, and Zr) were then used to create the accepted FM presented herein.

The scree plot test revealed an optimal coordinate of nine factors to be extracted, each one with eigenvalues > 1 , explaining 72.1% of the total variance (Fig. 3a). The variances of the individual factors and their respective eigenvalues are shown in supplementary materials (Table 1SM). The BTS revealed chi-square (χ^2) = 31,978.46, $df = 780$ and p -value $< 2.22 \cdot 10^{-16}$. KMO test revealed a value of 0.81 (meritorious). These results indicate that the PFA can be used for evaluation of the dataset used in this study (Cerny and Kaiser, 1977; Kaiser, 1974). Nevertheless, notice that Ag, Cd, Ce, Mo, Sn, and Zn presented uniqueness greater than communality values (SM 1), indicating low relevance/contribution of these elements to the FM.

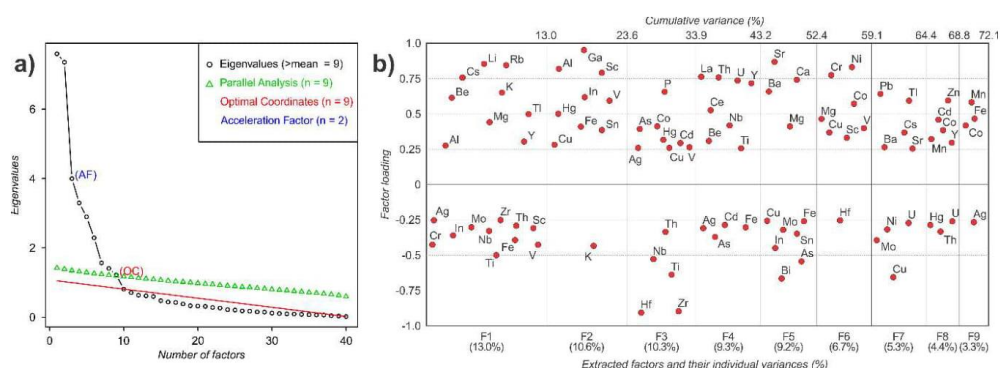


Fig. 3. Results of the PFA (Maximum Likelihood method with a VariMax rotation) for the clr transformed data of 40 selected elements in stream sediments samples of IRW. (a) Scree plot demonstrating the optimal coordinate of nine factors to be extracted and decreasing explained variance with an increasing number of factors. (b) Factor loadings for the first nine factors (F1 to F9) extracted and their individual variances (%).

4.2 Multi-element spatial distribution patterns

The factors were interpreted according to graphical visualization (e.g., factor loading plots; Fig. 3b) and, mostly, by using factor score distribution maps (Fig. 4, 5 and 6), which were important in identifying regional patterns among the extracted factors and their association with the underlying geological setting. For the purpose of this study, the factors are described and interpreted according to their element association and loadings, indicated by the '+' symbol for positive loadings and '-'

for negative loadings (e.g., F3⁺ and F4⁻). Only the results seen as more relevant are going to be discussed.

The F1⁺ association is mainly represented by alkali metals (Li, Rb, Cs, and K) and subordinate alkaline earth metals (Be and Mg) (Fig. 4a). The geochemical cycles of these elements are particularly complex, due to weathering, erosion and sedimentary surficial processes (e.g., dissolution of primary minerals of igneous and metamorphic rocks, authigenic formation of secondary phases, cation exchange on different minerals, transport and diagenesis) (Nesbitt et al., 1980). Weathering processes can readily mobilize and transport Tl together with alkaline metals (Salminen et al., 2006), and it can be adsorbed in Mn and Fe oxides present in the sediments (Kabata-pendias and Pendias, 2001). The spatial distribution indicates that F1⁺ influence is more accentuated in the southern area of the RM-S-CC domains, corresponding to part of the Rio Maria domain (RM; Fig. 4a) and in the entire AB. The geochemical signatures are similar; however, the geological background is distinct, suggesting different rock sources in those areas. The RM area in the southwestern IRW comprises mainly anorogenic granites (Fig. 1b), which are enriched in rock-forming minerals (e.g., iron-rich biotite, white micas, K-feldspar, alkali amphiboles) that can host relatively high amounts of alkali trace elements (Wedepohl, 1978). The association of F1⁺ is strongly indicative of evolved granites and pegmatites (Černý, 2002; Ure and Berrow, 1982). Evolved leucogranitic facies, such as the leucosyenogranite dikes cross-cutting the Seringa Granite (Paiva Júnior et al., 2011) and mineralized related rocks, can explain this geochemical signature. In contrast, the AB domain is a classical metasedimentary terrain (Vasquez et al., 2008), formed by phyllites, quartz schists and chlorite schists from Couto Magalhães and Pequizeiro formations that were originally deposited in a passive continental margin and metamorphosed under low-grade conditions (Alvarenga et al., 2000). Argillaceous marine sediments can have relatively high Li contents (Wedepohl, 1978). The F1⁺ distribution in the AB is interpreted as a geological inheritance of the sedimentary protoliths formed in a marine paleo-environment.

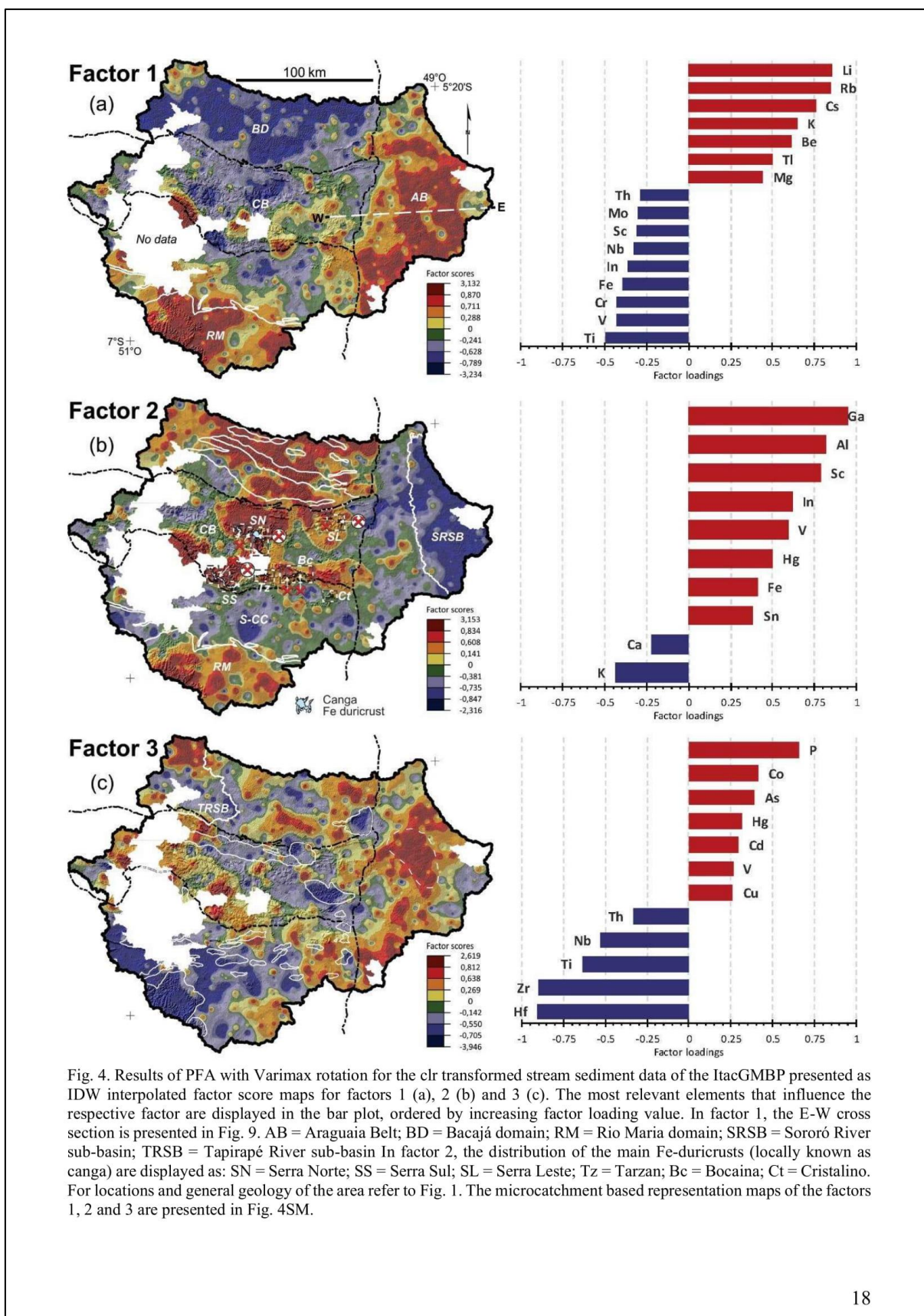
The F1⁻ and F2⁺ are going to be discussed together as they are apparently correlated in terms of geochemical sources and geology. The F1⁻ (Ti, V, Cr, Fe, In, Nb, Sc, Mo and Th; Fig. 4a) and F2⁺ (Ga, Al, Sc, In, V, Hg, Fe, Sn; Fig. 4b) associations are mainly represented by elements of the first-row transition series. Despite the contrast due to F1⁻ and F2⁺ loading values, the spatial distribution of these two associations are almost coincident in the BD and CB. In the BD and CB, metavolcano-sedimentary sequences are dominant: i) In BD, they are represented by mafic to ultramafic schists, amphibolites and BIF of the Tapirapé Formation and ferruginous quartzites, mica schists, calc-silicate rocks and marbles of the Buritirama Formation (Faraco et al., 2005, 2004; Macambira et al., 2009; Salgado et al., 2019; Vasquez et al., 2008); ii) In CB, by the Itacaiúnas Supergroup, composed of mafic to ultramafic schists, mica schists, and BIF of the Rio Novo group, metasedimentary and

metavolcanic rocks of the Pojuca, Igarapé Bahia and Grão-Pará groups, the latter formed by continental meta-tholeiitic basalts and rhyolites of the Parauapebas Formation, associated to BIF and volcanogenic sediments of the Carajás Formation (Machado et al., 1991; Vasquez et al., 2008; Zucchetti, 2007). The CB is associated to a 2.76 Ga crustal extension event (plume or decompressional mafic underplating), resulting in basaltic to rhyolitic flows and formation of Fe-rich rocks, responsible for the Fe deposits of Carajás (e.g., N4, N5 and S11D) (Beisiegel et al., 1973; Docegeo, 1988; Grainger et al., 2008; Lobato et al., 2005; Tolbert et al., 1971). In addition, the spatial distribution of these associations, particularly the F2+, is coincident with the main occurrences of Fe-duricrusts (locally known as canga), derived mostly from BIF of the Carajás Formation and situated on the top of different plateaus in the region (e.g., Serra Norte, Serra Sul, Serra Leste, Tarzan, Bocaina and Cristalino) (Fig. 4b). Geochemical studies conducted in modern lacustrine sediments from small lakes or close-basins situated on the top of these plateaus (Moraes et al., 2020; Sahoo et al., 2015) also confirm the relative enrichment during depositional processes of the elements from F1- and F2+ associations related to source-sink relationships in the areas under influence of Fe-Al-duricrusts.

The F2- corresponds only to K and Ca, and its spatial distribution highlights two different areas. The first area comprises an E-W elongated region in the RM-S-CC domains (Fig. 4b) that is restricted to the Sapucaia and Canaã dos Carajas (S-CC) domains. This area is dominated by Mesoarchean TTG, sanukitoids and calc-alkaline leucogranodiorites and Neoproterozoic A-type granitoids (Fig. 1c), which are composed predominantly of Ca-bearing plagioclase and/or K-feldspar. The second area covers the entire AB domain with the most prominent score values in the area of the Sororó River sub-basin (SRSB; Fig. 4b). The high K content can be explained by the large occurrence of rocks derived from argillaceous sediments and metagraywackes containing altered K-feldspar and glauconite, forming muscovite and biotite during metamorphism (Klein and Dutrow, 2007).

The F3+ association is strongly influenced by P, due to its high loading value (0.657; cf. Fig. 3b) in comparison to other elements of this group (<0.450; Co, As, Hg, Cd, V, Cu, and Ag; cf. Fig. 3b). F3+ spatial distribution exhibits multiple segregated anomaly regions spread along the entire IRW (Fig. 4), revealing an unclear regional pattern recognition in the area. This signature can potentially suggest the release of phosphates from diffuse sources. Two different areas exhibit the greatest contribution of F3+: the first area is in the upstream catchment of Tapirapé River (TRSB; Fig. 4c) situated in the northwest part of IRW; and the second area is located in the east of IRW along the AB. In Britain and central Europe, these associations were interpreted as human influence, mainly through the agricultural use of phosphate fertilizers and mineralized areas with P included in the paragenesis (Salminen et al., 1998). However, the IRW does not have vast agricultural lands, instead the pasturelands (Fig. 1b) are dominated by livestock production (McManus et al., 2016).

The F3- association is mainly represented by lithophile metallic elements from the group 4 of the periodic table (Zr, Hf and Ti), Nb and Th. These elements are high field strength elements (HFSE), show strong geochemical affinity (Salminen et al., 2006) and tend to exhibit a very coincident geochemical behavior since their non-bonded atomic radius are similar (Zr and Hf = 2.23 Å; Ti = 2.11 Å; Nb = 2.18 Å; Th = 2.45 Å) (Wedepohl, 1978). These elements are concentrated in accessory rock-forming minerals in igneous or metamorphic rocks, such as zircon, baddeleyite, thorite, pyrochlore, and Ti-bearing phases (e.g., ilmenite, titanomagnetite, titanite, and rutile) or occur as trace-elements in diversified mafic minerals (e.g., biotite, amphibole, pyroxene, titanite). In general, alkali feldspar granites, syenogranites and monzogranites, as well charnockitic rocks contain the highest concentrations of these elements. This is consistent with the scores observed in the southwestern part of the IRW (Fig. 4), comprising the area of the RM-S-CC domains (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**), in which anorogenic granite plutons and Neoproterozoic A-type granites are abundant. This is also verified in the areas of occurrence of the Estrela Complex and Cigano Granite in the CB (Fig. 4c).



The F4+ association (Fig. 5a) is represented by rare-earth elements (La, Ce, and Y) and radioactive elements (U and Th). These are strongly lithophilic elements generally concentrated or dispersed in trace quantities in several accessory minerals (e.g., zircon, titanite, epidote, uraninite, allanite and apatite) of igneous rocks (Klein and Dutrow, 2007). As shown by Costa et al. (2020; cf. also fig. 2C), U and Th are strongly concentrated along the hydrothermal mineralized area of the northern copper belt (Moreto et al., 2015; Sahoo et al., 2019b, Salomão et al., 2020) and in the areas of occurrence of Neoproterozoic A-type granites, as exemplified by the Estrela complex, Igarapé Gelado granite and Planalto suite and Vila União granitoids (Barros et al., 2009; Dall'Agnol et al., 2017; Marangoanha et al., 2019a), Paleoproterozoic anorogenic granites (Cigano, Serra dos Carajás, Seringa and São João granites; Teixeira et al., 2018, 2019), and charnockitic or granulitic rocks (Diopside norite Pium, Enderbite Vila União to the south of the CB, Marangoanha et al., 2019b; and granulitic rocks of Tapirapé area, Vasquez et al., 2008, in the northwestern IRW). In addition, the F6- (Hf, Sn, Zr, and Nb; Fig. 5c) and the F8- (Th, Hg, and U; Fig. 6b) associations exhibit similar elements and partially coincident geochemical spatial patterns as the ones described in the F4+ (Fig. 5a).

The F5+ association is entirely represented by alkaline earth metals (Sr, Ca, Ba, and Mg). All these elements are major or trace-element constituents of rock-forming minerals typically associated to granitic lithologies, including feldspars, pyroxenes, amphiboles and micas (Klein and Dutrow, 2007). Remarkably, the F5+ spatial distribution is strongly accentuated in the Mesoarchean RM-S-CC domains (Fig. 5b), which are essentially composed of TTGs, calc-alkaline granites to tonalites and sanukitoids (Feio et al., 2013; Gabriel and Oliveira, 2014; Marangoanha et al., 2019a; Santos et al., 2013; Silva et al., 2018). A hydrogeochemical survey conducted in the IRW (Sahoo et al., 2019) revealed also an accentuated Ba-enrichment in stream water, highly suggesting a control by exogenic factors, such as kinetics of Ba mineral weathering. In contrast, the Seringa Anorogenic Granite exhibits a different behavior even if located in the same domains. In addition, this association is indicative of calcareous rocks, and when associated to REEs it can indicate felsic intrusions with bedrock geology favorable for skarn mineralization (Salminen et al., 2006). The high score values in the east of CB domain may be related to dolomitic marble and decalcified marble reported in the region (Figueiras and Villas, 1984; Grainger et al., 2002; Moroni et al., 2001; Tallarico et al., 2000), stratigraphically positioned below the fine siliciclastics deposits of the Lower Member of the Paleoproterozoic Águas Claras Formation, which hosted the unusual Au-(Pd-Pt) deposit of Serra Pelada (Bettencourt et al., 2008; Monteiro et al., 2014; Tavares and Silva, 2013).

The F4- (As, Ag, Fe, Cd; Fig. 5a) and the F5- (Bi, As, In, Sn, and Mo; Fig. 5b) associations are represented by chalcophile elements, with As or Bi as the predominant element. The higher score values of both associations occur in the AB, in the eastern part of the IRW, in a large part of the RM-S-CC domains in southern IRW and in some areas of the CB in the center of IRW. The influence of

As and Bi is remarkable and both exert strong influence in the AB. However, in the RM-S-CC domains, the F4- scores are marked in the southeastern areas, whereas that of the F5- scores are stronger in the southwestern area, where the Seringa granite occurs (Fig. 5a; b). This contrast is a clear evidence of the influence of Bi that is concentrated in stream sediments in the AB and in the southwestern area of RM-S-CC (Geochemical Atlas of the IRW; Dall'Agnol et al., unpublished) and is the element with stronger influence in F5-. The integrated effect of As, In, Sn and Mo can explain the relevant scores of F5- and that of As, Cd and Fe in F4- in part of the CB (Fig. 5b), because Bi distribution in CB is limited.

The F6+ association (Ni, Cr, Co, Mg, V, Cu, and Sc) corresponds mainly to elements of the first row transition series, with a strong lithophilic affinity, well-known to reflect mafic-ultramafic parent materials (Salminen et al., 1998; Ure and Berrow, 1982). The spatial distribution of F6+ is strongly controlled by lithology and it is well marked in different geologic domains of the IRW (Fig. 5c). In the Carajás Province (RM-S-CC and CB), higher scores are associated to mafic-ultramafic rocks of the Mesoarchean Sapucaia greenstone belt (Sousa et al., 2015) and mafic-ultramafic stratified complexes. These include the Cateté suite intrusions (Machado et al., 1991; Mansur and Ferreira Filho, 2017; Vasquez et al., 2008), the Luanga (Mansur et al., 2020), Onça and Puma (Rosa, 2014) complexes. The Onça-Puma nickel mine, the Luanga PGE-Ni reef deposit (Mansur et al., 2020; Mansur and Ferreira Filho, 2017) and several other Ni-Cr-Co mineral deposits (e.g., Vermelho and Fafá) exert accentuated influence in the spatial distribution of F6+ association. Minor positive scores of F6+ are also observed in the AB domain in the surrounding area of influence of the Neoproterozoic Serra do Tapa and Quatipuru mafic-ultramafic complexes, and in the BD, in the areas of occurrence of the Tapirapé metamafic rocks and mafic granulites (Fig. 5c).

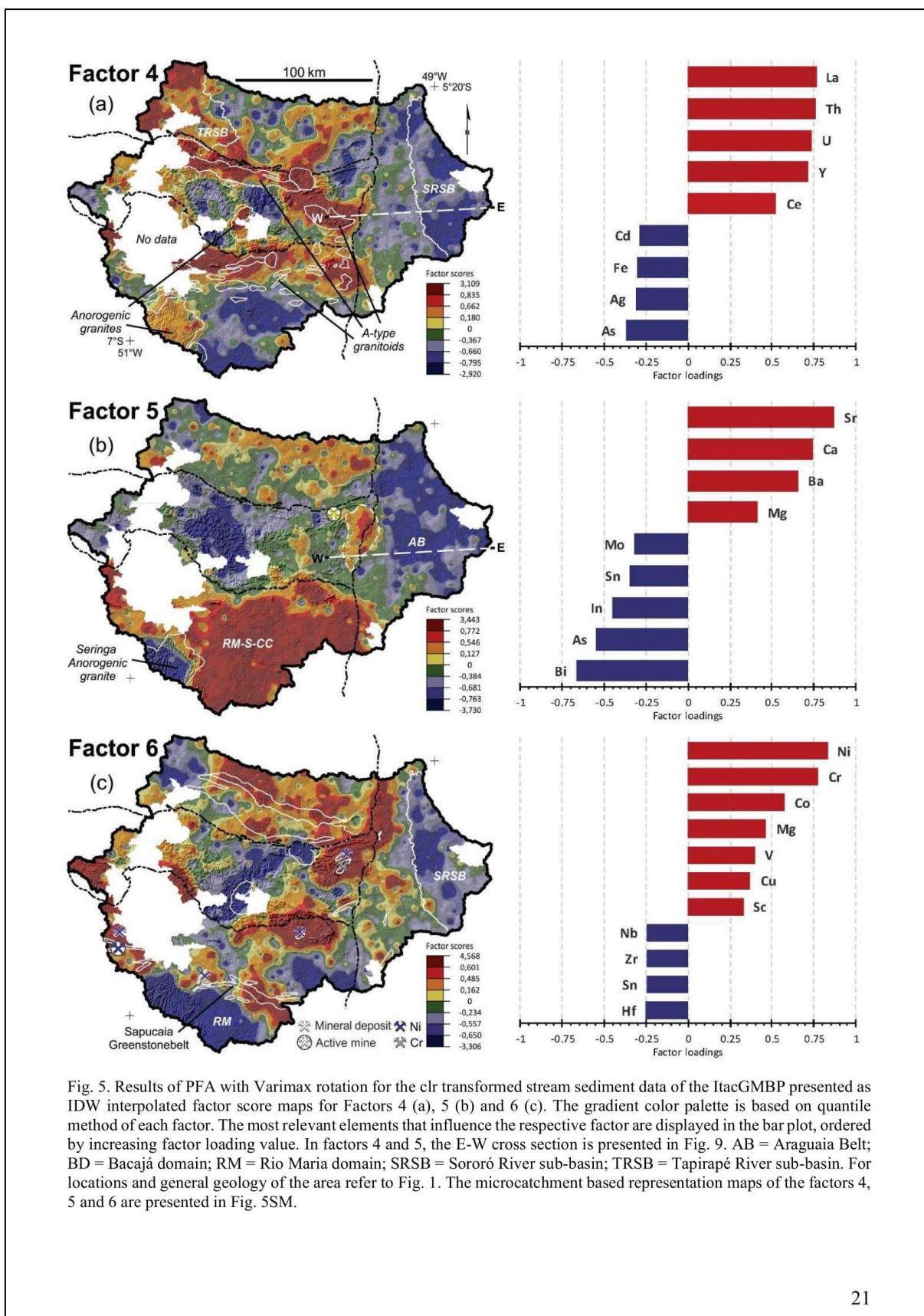


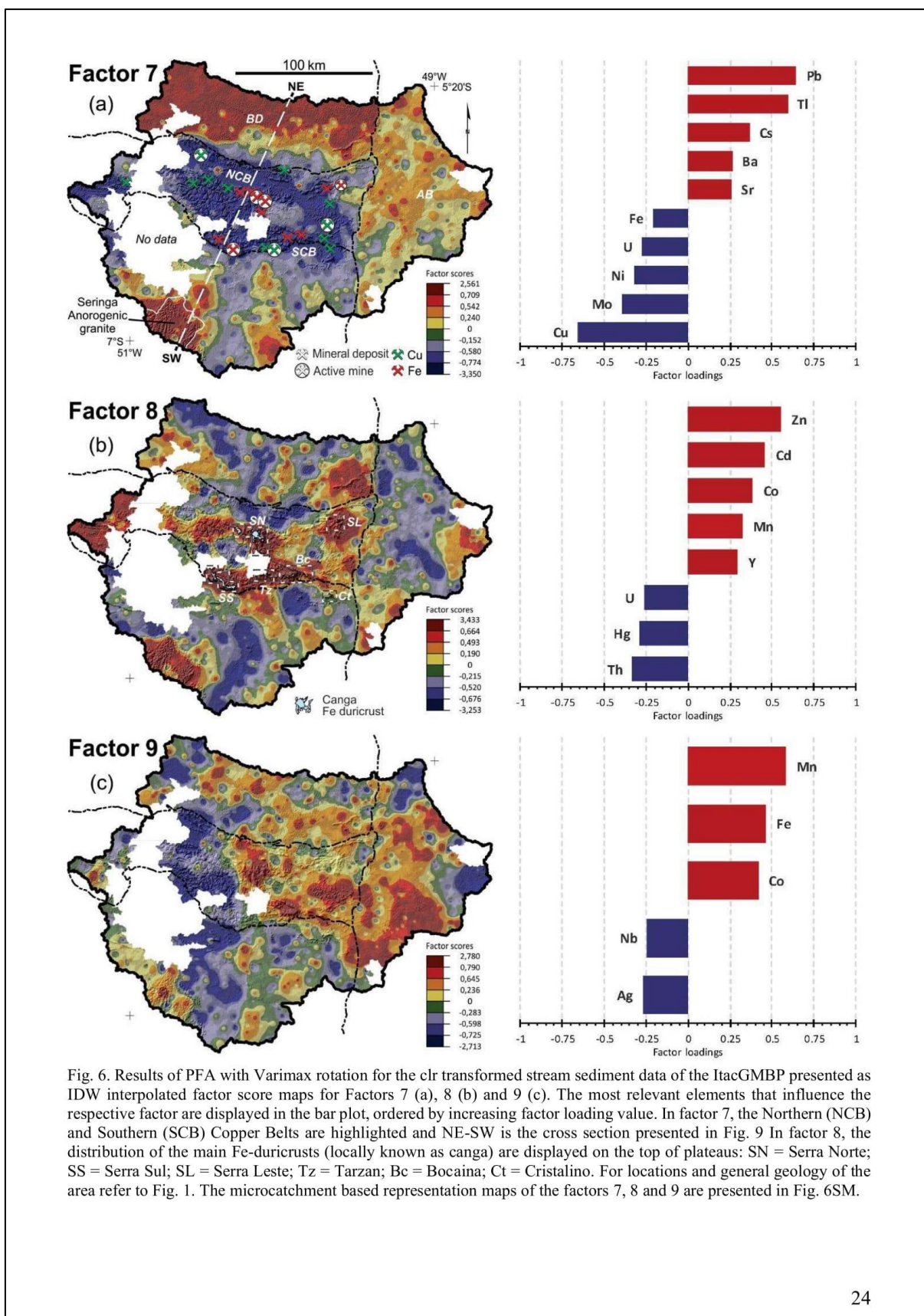
Fig. 5. Results of PFA with Varimax rotation for the clr transformed stream sediment data of the ItacGMBP presented as IDW interpolated factor score maps for Factors 4 (a), 5 (b) and 6 (c). The gradient color palette is based on quantile method of each factor. The most relevant elements that influence the respective factor are displayed in the bar plot, ordered by increasing factor loading value. In factors 4 and 5, the E-W cross section is presented in Fig. 9. AB = Araguaia Belt; BD = Bacajá domain; RM = Rio Maria domain; SRSB = Sororó River sub-basin; TRSB = Tapirapé River sub-basin. For locations and general geology of the area refer to Fig. 1. The microcatchment based representation maps of the factors 4, 5 and 6 are presented in Fig. 5SM.

The F7⁺ association is predominantly influenced by Pb and Tl, whereas Cs, Ba, and Sr play a secondary role. The most marked anomalies are observed in the BD area, in the north of the IRW (Fig. 6a), moderate values are found in the AB domain and more local anomalies in the southern RM-S-CC domains, in the area of influence of the Seringa and São João anorogenic granites. According to Kabata-pendias and Pendias (2001), Pb and Tl are both chalcophile metallic elements naturally enriched in felsic igneous rocks relative to mafic rocks, which explains the positive scores related to the Paleoproterozoic granites. The high clay content in the sedimentary protoliths of low-grade metamorphic of the AB justify the moderate levels of F7⁺ elements in it (Fig. 6a). The prominent signature observed in the BD domain may be associated to the geochemical signature of ortho-derived granulitic rocks and charnockites such as those of the Cajazeiras and Bacajá complexes (Faraco et al., 2005; Macambira et al., 2009).

The F7⁻ association (Cu, Mo, Ni, and U) is dominant in the entire CB area, which is a complex Neoproterozoic rift (Gibbs et al., 1986; Vasquez et al., 2008), that hosts world-class Cu and Fe deposits (Grainger et al., 2008; Melo et al., 2016; Moreto et al., 2015, 2014; Xavier et al., 2012). The F7⁻ distribution is related to the remarkable iron-oxide-copper-gold (IOCG; Co-Ni-U-REE) ore deposits in the region (Monteiro et al., 2008; Moreto et al., 2015). These deposits are spatially distributed along two hydrothermal corridors, following the regional E-W structural trend (Fig. 6a): i) Cinzento strike-slip fault (Northern Copper Belt - NCB, 2.57 Ga; e.g., Salobo, Paulo Afonso, GT46/Igarapé Cinzento, Grota Funda, Serra Verde, and Furnas deposits; Melo et al., 2016); ii) Canaã shear zone (Southern Copper Belt - SCB, 2.72-2.68 Ga; e.g., Sossego, Cristalino, Bacaba, 118, Castanha, and Estrela deposits (Monteiro et al., 2008; Moreto et al., 2015, 2014). Minor Cu-Zn disseminated volcanogenic deposits (e.g., Pojuca) are coincident with the F8⁺ association (Zn, Cd, Co, Mn, and Y; Fig. 6b) in the CB area, apparently also related to the northern and southern copper belts and Fe-duricrusts in the region.

The F9⁺ association is formed by Mn, Fe, and Co. The F9⁺ spatial distribution shows higher score values and is mostly represented in the Vermelho and Sororó sub-basins of the AB domain, and in the middle Parauapebas sub-basin in the CB (Fig. 6c). Relatively high values are also observed around the N4-N5 Fe mines and Bocaina plateau. Sahoo et al. (2019) reported very similar geochemical distribution for Fe and Mn, and to a lesser extent for Al, in stream water of the IRW. There is a wide discussion about the geochemical behavior and relationship among these elements, especially for Fe and Mn, which are mainly controlled by biogeochemical factors (Raiswell and Canfield, 2012; Stumm and Morgan, 1995; Thamdrup, 2000; Younger et al., 2002). Cobalt does not form residual silicate minerals, and its elemental form is most mobile under acidic and reducing conditions in the surface environment, where the formation of high valency phases of Fe and Mn is inhibited (Salminen et al., 2006). Hydrogeochemical studies conducted in the AB domain (Salomão et al., 2018) and in

the entire IRW (Sahoo et al., 2019) revealed neutral to moderately alkaline (pH between 6 and 8) conditions and high surface-oxidized (E_h between 0.2 and 0.6 V) stream water. In those conditions, the naturally occurring hydrous Fe and Mn oxides act as scavengers of heavy metals in the aquatic environment (Singh et al., 1984) and cobalt is rapidly removed from solution by co-precipitation and sorption in the originally dissolved Fe and Mn that precipitate as secondary oxides (Kabata-pendias and Pendias, 2001). Furthermore, it is interesting to notice that the F9+ distribution highlights areas highly impacted by anthropogenic activities marked by changes in land use and land cover, mainly replacement of tropical forest by pasturelands (Fig. 1b).



4.3 The evaluation of stream sediment geochemical compartments in the IRW

The relationship between simplified geological domains and the distribution of chemical elements, particularly PTE, in the IRW has been discussed in different sampling materials in previous studies (Sahoo et al., 2020b, 2019; Salomão et al., 2020). However, the use of simplified geological domains should be evaluated against different major geochemical compartments, defined solely with geochemical data, to verify its consistency.

In this study, stream sediment multi-element associations were investigated by using the first nine extracted factors and score maps (Figs. 4, 5 and 6). Some of these factors revealed a possible anthropic influence (e.g., F3+), others a strong lithological control in restricted areas (e.g., F2+, F4+, F6+ and F8+) or a regional control related to the simplified geological domains (e.g., F1+ and F5- for AB; F1- and F7+ for BD; F7- for CB; F5+ for RM-S-CC).

Spatial analysis of the factor score distribution maps revealed a possible correlation among the nine extracted factors. However, there are no significant correlation coefficients among the factors for the whole dataset (Fig. 7). This may indicate an effect of decorrelation performed by using the PFA technique, which can be observed when comparing different extracted factors (Liu et al., 2016). On the other hand, by considering the geological domain of each stream sediment sample location (Fig. 1b), relevant correlations are apparent (Fig. 7), which may suggest hidden correlations inside the factors.

A Q-mode hierarchical cluster analysis based on KMC algorithms was performed for the nine extracted factors in order to evaluate the similarity/dissimilarity among the factor scores obtained for the 761 stream sediment samples (Fig. 8a). Geoprocessing tools were used to display the results obtained by the cluster classification in a catchment-based distribution map (Fig. 8b). These results summarize the overall stream sediment dataset of the ItacGMBP, which revealed a strong similarity in the spatial distribution of different geochemical clusters and geological domains of the IRW (Fig. 8c). This reinforces the existence of a clear and strong relationship between the geochemical compartments of the IRW and its simplified geological domains. In conclusion, all evidences suggest a dominant influence of geological setting as a natural factor rather than anthropic effects in the geochemistry of stream sediments in the IRW.

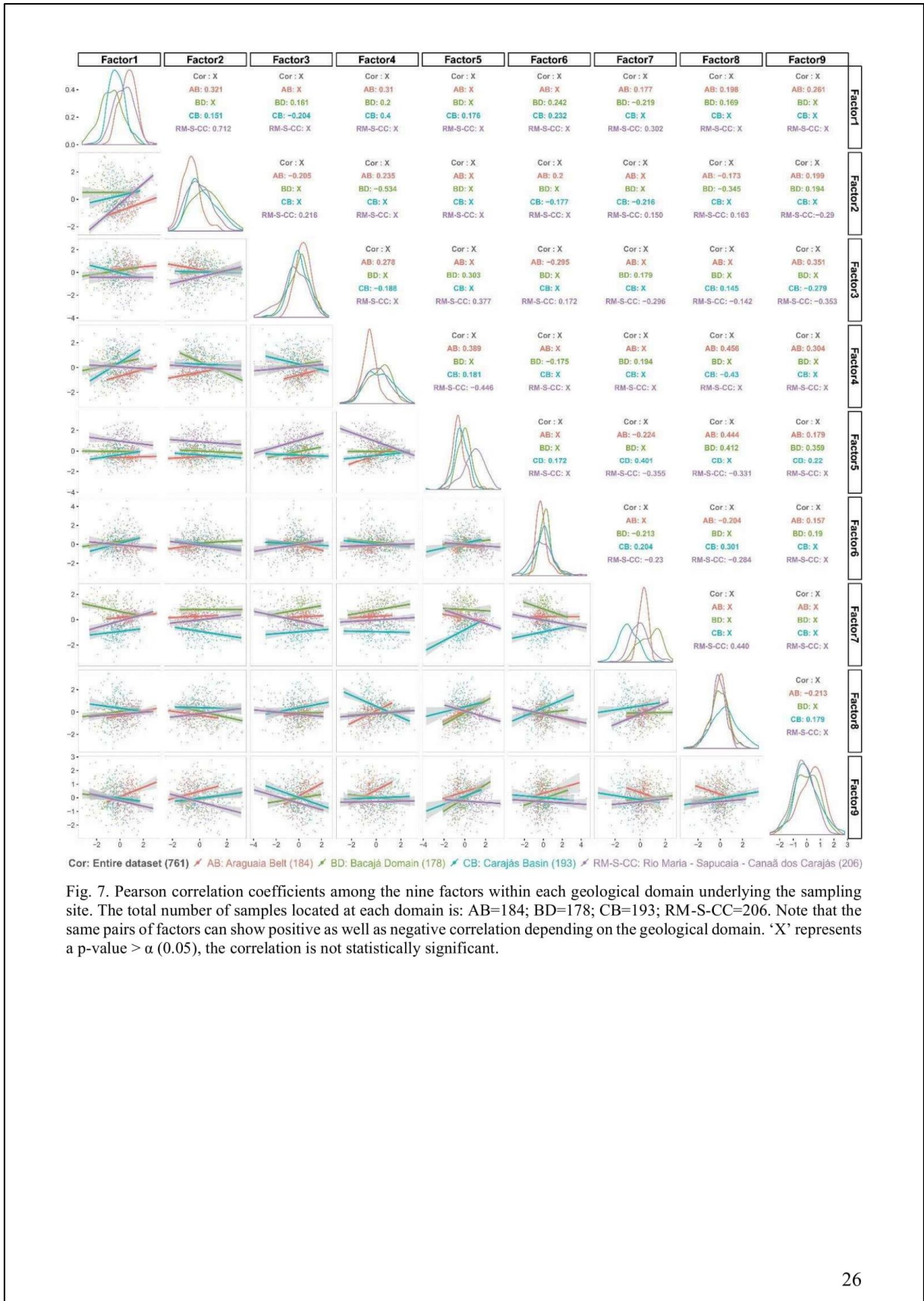


Fig. 7. Pearson correlation coefficients among the nine factors within each geological domain underlying the sampling site. The total number of samples located at each domain is: AB=184; BD=178; CB=193; RM-S-CC=206. Note that the same pairs of factors can show positive as well as negative correlation depending on the geological domain. 'X' represents a p-value > α (0.05), the correlation is not statistically significant.

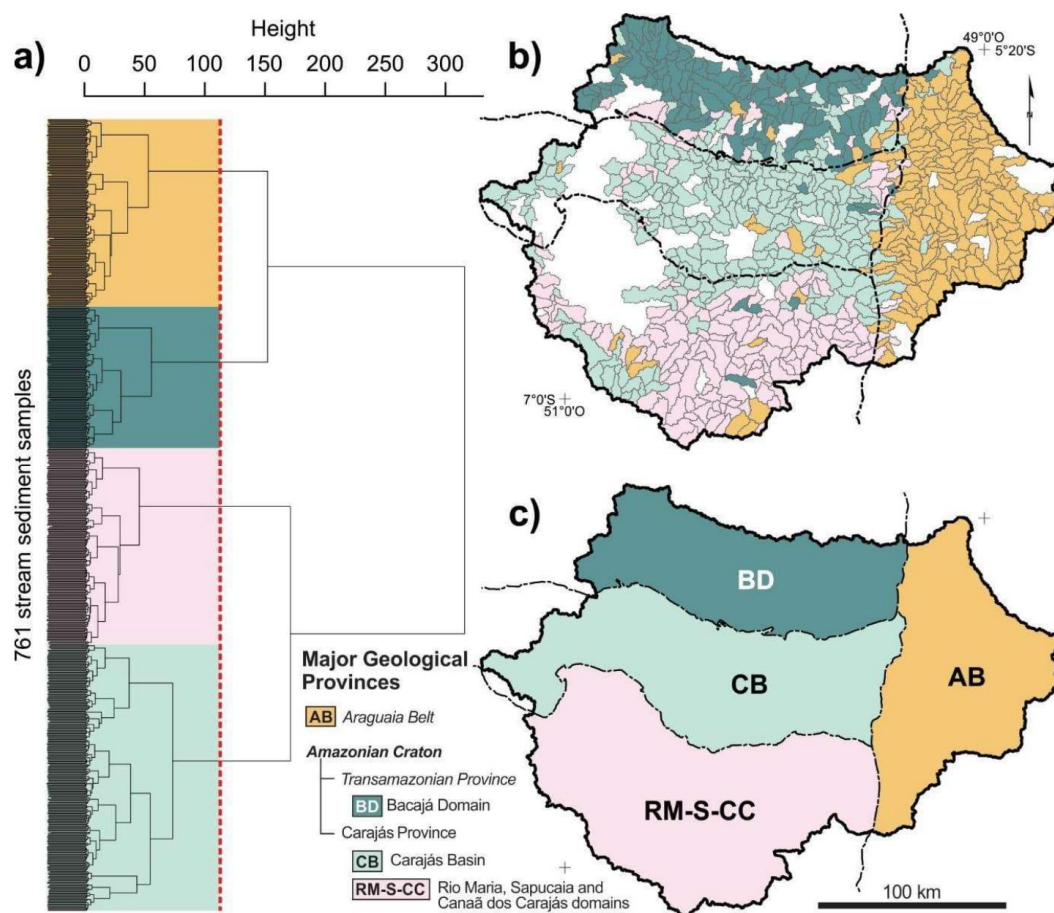


Fig. 8. The relationship between stream sediment geochemical compartments and geological domains of the IRW. (a) Dendrogram from the Q-mode hierarchical cluster analysis based on k-means algorithms applied to the nine extracted factors obtained from the principal factor analysis for the 761 stream sediment samples of the ItacGMBP. The Ward's method was used as amalgamation rule, while the Squared Euclidean distance was used as similarity measurement; (b) Catchment-based distribution map of the cluster classification, representing the main geochemical compartments of the IRW. (c) Simplified geological domains of the study area.

4.4 Implications for geological studies and mineral exploration

Factor scores maps (Figs. 4, 5 and 6) give not only valuable information for general geological studies (e.g., geological mapping and environmental geology), but also for selecting potential areas for mineral exploration surveys. The regional distribution of the extracted factors indicates a pronounced control on stream sediment geochemistry by the underlying geological setting and catchment lithology (Fig. 9a; b). The geochemical signature observed for Cu and Fe in the CB (Fig. 9a) and for As, Sb and Li in the AB (Fig. 9b) is commonly related to 'large-scale' (>1,000 km²) geochemical provinces (cf. Fig. 9c) (Hosseini-Dinani et al., 2019; Wang et al., 2007; Xie and Yin, 1993). The strong geochemical imprints of Cu and Fe in Carajás and more particularly in the CB are clearly

related to the remarkable mineralizations of these elements found in that area, and in this specific case it should be considered the definition of mineralized background (Hosseini-Dinani et al., 2019; Palumbo-Roe et al., 2016).

The geochemistry of Sb has strong similarities with that of As. Antimony was not included in the multivariate geostatistical analysis due to the high proportion of data below the LLD. However, when analysing the spatial distribution of Sb concentrations $>LLD$, it is evident its enrichment in the AB domain (Fig. 9b). In terms of mineral exploration, As-Sb-Bi association act generally as pathfinder elements when searching for Au-Ag mineral deposits (Gałuszka, 2007). However, in the IRW, Ag deposits where not found so far, gold mineralizations are generally related to Archean greenstone belts and there is no evidence of significant gold mineralizations in the AB (Vasquez et al., 2008).

In conclusion, in terms of understanding in deep the multi-element associations, in areas with strongly contrasting geological settings, an analysis based on subset geological domains should be seen as imperative.

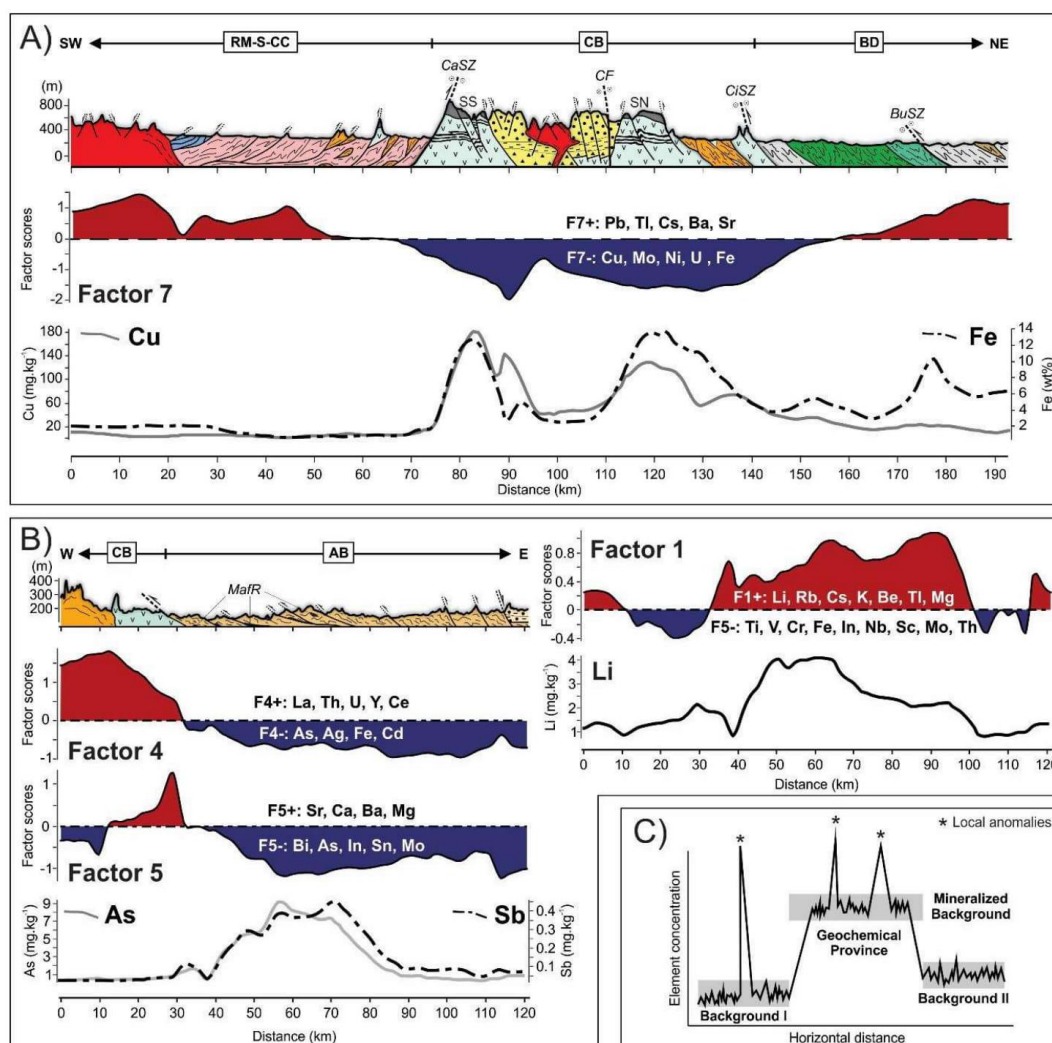


Fig. 9. Cross section comparing the geology, score values of extracted factors and elements related to the factor presented from A) NE-SW profile in the Amazonian Craton and B) E-W profile in the Araguaia Belt. Refer to Fig. 1c for the reference color of each geological unit. Geological domains: RM-S-CC = Rio Maria – Sapucais – Canaã dos Carajás domains; CB = Carajás Basin; BD = Bacajá domain; AB = Araguaia Belt; The distribution of the main Fe-duricrusts on the top of plateaus are displayed as: SN = Serra Norte; SS = Serra Sul; The main geological structures are displayed as: CaSZ = Canaã shear zone; CiSZ = Cinzento strike-slip fault; BuSZ = Buritirama shear zone. MafR represents occurrences of mafic-ultramafic rocks. C) Schematic profile showing a geochemical province and local anomalies in comparison to natural background variations. Source: c) Modified from Hosseini-Dinani et al. (2019) and based in Palumbo-Roe et al. (2016).

4.5 Implications for environmental and land management

Understanding geochemical processes can exert direct influence in environmental and territorial management (Carranza, 2011a; Guan et al., 2014; Rezaei et al., 2015; Thornton et al., 2008). The interpretation of the concentrations and variations of toxic metals should consider the geological settings, soil types, geographic landscape, and human activities (mining, urbanization) (Wang et al.,

2019, 2015b). Cumulative probability plot for selected PTE (Cu, Ni, As, Cr, Pb, and Hg) were constructed in order to observe its variations in geochemical concentrations along each geological domain (Fig. 10). Copper and Ni are more abundant in the CB, As in the AB, and Cr, Pb and Hg in the BD (cf. Figs. 8c and 9). This result reinforces that in watersheds with contrasting geological setting, it is more suitable to define background values based on geochemical compartments instead than for the whole area. This was established as the main criterion for threshold calculation in the geochemical background guideline procedures of Finland (MEF, 2007). As observed in this study, the geochemical compartments are clearly related to the geological domains of the IRW (Figs. 8c) and this indicates a low influence of anthropic activity in the area.

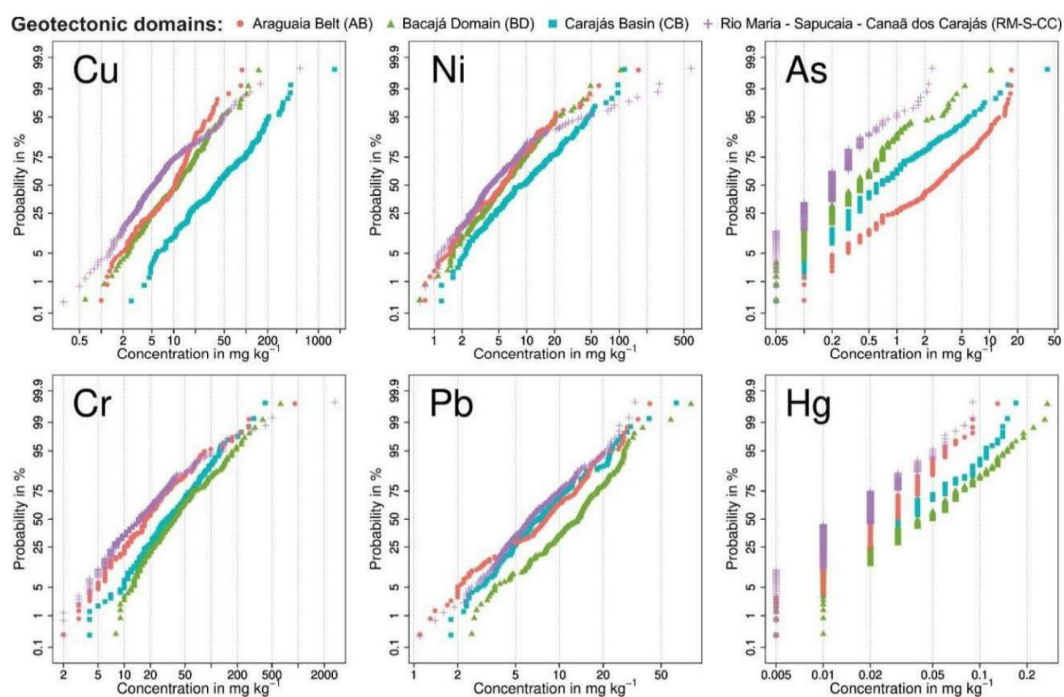


Fig. 10. Cumulative probability (CP) distribution diagrams for six selected potentially toxic elements (Cu, Ni, As, Cr, Pb, and Hg) in stream sediments of the Itacaiúnas River Watershed, presented according to the geological domains of the study area. CP plots for all 51 elements are provided in the supplementary material, Fig 10SM.

In Table 2, Threshold values derived by different techniques (TIF, mMAD, and percentile based approaches) are presented for PTE contemplated in the stream sediment Brazilian environmental regulation (Conselho Nacional de Meio Ambiente - CONAMA, 2012) for the whole IRW and for each one of the four independent geological domains (Fig. 8c). Threshold values for all 51 elements in stream sediments are provided in supplementary material (Table 2SM) and summarized in parallel coordinate plots for the normalized threshold concentration values of 44 selected elements (Fig. 11).

Among the statistical methods used herein, the mMAD method provides the most appropriate results for deriving threshold values. A similar conclusion has been reported in different studies (Reimann et al., 2018b; Reimann and Caritat, 2017; Sahoo et al., 2020a; Salomão et al., 2020, 2019b). The threshold concentrations here presented are coherent with the spatial distribution of various elements in the IRW, particularly for the PTE. The AB domain exhibits high threshold values of As (33.32 mg.kg^{-1} ; cf. Table 2), as well as for Sb and Li (respectively, 2.49 mg.kg^{-1} and 17.47 mg.kg^{-1} ; Table 2SM), in comparison to the entire IRW (respectively, 7.57 mg.kg^{-1} , 0.46 mg.kg^{-1} and 16.74 mg.kg^{-1}). The BD presented high threshold values for Pb (40.98 mg.kg^{-1}) and together with the CB also for Hg (0.23 mg.kg^{-1}) in comparison to the IRW background (cf. Table 2). However, the most prominent contrasts were obtained for threshold values of Cu ($489.73 \text{ mg.kg}^{-1}$) and Ni (66.79 mg.kg^{-1}) in the CB, which are significantly greater than those defined for the entire IRW and also than the environmental levels proposed by CONAMA (2012) (cf. Table 2 and Fig. 10). The enormous differences observed for Cu (Fig. 11) are mostly associated to mineralized areas, where the local background concentrations of metal and metalloid elements in stream sediments, derived from the weathering and dispersion of metalliferous mineralization, are often higher than the regional backgrounds (Palumbo-Roe et al., 2016). In this case, the term mineralized background (Mimba et al., 2018; Palumbo-Roe et al., 2016) is perfectly valid for Cu in the CB area (Fig. 11).

The threshold concentration values presented in this study are very important for decision making in environmental management to define actions in cases of potential contamination. The magnitude of contamination risk limits in a certain area is a matter that should consider the local geochemical background. Results presented here reflect the actual stream sediment geochemical signature of the IRW. It is evident that for many elements a uniform background value for the whole IRW is not suitable. In addition, it is strongly recommended, in the near future, the execution of geochemical background studies dedicated for ILPA in the IRW, because this information will allow a more complete vision of the geochemical signature of the watershed.

Table 2. Geochemical threshold values for eight selected elements in stream sediments of the IRW estimated by a variety of methods: Tukey Inner Fence (TIF), Median \pm 2*Median Absolute Deviation (mMAD) and percentile-based approaches (P98 and P95). The results are presented for the entire Itacaiúnas River Watershed (IRW; n=761) dataset and separately for the four geological domains: Rio Maria – Sapucaia – Canaã dos Carajás (RM-S-CC; n=206); Carajás Basin (CB; n=193); Bacajá Domain (BD; n=178); Araguaia Belt (AB; n=184). Refer to Fig. 8c for the geological domains. Additionally, the reference values proposed by the CONAMA Brazilian regulation (Level 1 - L1, equivalent to the Threshold Effect Level – TEL; and Level 2 – L2, equivalent to the Probable Effect Level - PEL) are presented for comparison. The threshold values for all 51 elements and descriptive statistics are provided in Table 2SM.

Element	Domain	Threshold values proposed according to the geological domains				CONAMA ^b	
		TIF	mMAD	P98	P95	L1 (TEL ^c)	L2 (PEL ^c)
As	IRW ^a	30.81	7.57	11.38	7.4	5.9	17.0
As	AB	64.15	33.32	15.64	12.49	5.9	17.0
As	BD	4.58	2.56	3.78	2.49	5.9	17.0
As	CB	16.77	4.69	9.20	5.82	5.9	17.0
As	RM-S-CC	1.56	1.56	1.70	0.95	5.9	17.0
Cd	IRW ^a	0.06	0.08	0.11	0.08	0.6	3.5
Cd	AB	0.16	0.16	0.05	0.05	0.6	3.5
Cd	BD	0.06	0.08	0.09	0.05	0.6	3.5
Cd	CB	0.32	0.16	0.25	0.11	0.6	3.5
Cd	RM-S-CC	0.06	0.01	0.05	0.04	0.6	3.5
Cr	IRW ^a	323.09	154.78	224.40	140.00	37.3	90.0
Cr	AB	172.59	99.13	187.86	83.54	37.3	90.0
Cr	BD	305.29	179.30	256.23	176.00	37.3	90.0
Cr	CB	336.70	176.23	205.07	124.40	37.3	90.0
Cr	RM-S-CC	195.81	96.74	193.21	125.62	37.3	90.0
Cu	IRW ^a	320.30	138.15	178.70	118.50	35.7	197.0
Cu	AB	77.25	43.29	39.47	31.83	35.7	197.0
Cu	BD	143.75	77.97	83.76	45.75	35.7	197.0
Cu	CB	1,282.86	489.73	333.81	203.38	35.7	197.0
Cu	RM-S-CC	72.71	35.69	72.18	48.82	35.7	197.0
Hg	IRW ^a	0.60	0.14	0.14	0.11	0.17	0.486
Hg	AB	0.15	0.16	0.08	0.06	0.17	0.486
Hg	BD	0.46	0.23	0.19	0.15	0.17	0.486
Hg	CB	0.31	0.23	0.14	0.11	0.17	0.486
Hg	RM-S-CC	0.06	0.16	0.06	0.05	0.17	0.486
Ni	IRW ^a	60.93	33.90	59.04	36.0	18.0	35.9
Ni	AB	42.74	30.11	40.14	20.4	18.0	35.9
Ni	BD	43.21	24.12	39.82	20.41	18.0	35.9
Ni	CB	133.04	66.79	73.80	45.33	18.0	35.9
Ni	RM-S-CC	42.36	20.06	122.97	38.37	18.0	35.9
Pb	IRW ^a	58.79	35.55	29.08	25.4	35.0	91.3
Pb	AB	68.34	37.65	27.80	21.99	35.0	91.3
Pb	BD	58.01	40.98	32.27	27.82	35.0	91.3
Pb	CB	39.03	23.96	27.17	22.52	35.0	91.3
Pb	RM-S-CC	34.91	20.47	25.43	20.63	35.0	91.3
Zn	IRW ^a	91.12	59.90	99.77	59.0	123.0	315.0
Zn	AB	89.23	53.56	43.00	38.00	123.0	315.0
Zn	BD	80.82	56.64	59.36	52.15	123.0	315.0
Zn	CB	185.28	100.24	266.48	121.89	123.0	315.0
Zn	RM-S-CC	71.79	49.92	51.8	42.75	123.0	315.0

Note: All concentrations are expressed in mg kg⁻¹. '**Bold**' Threshold value > maximum (cf. Table 2SM). ^a Background values presented in Salomão et al. (2020). ^b Limits reported in CONAMA (2012) retrieved from ^c Smith et al. (1996).

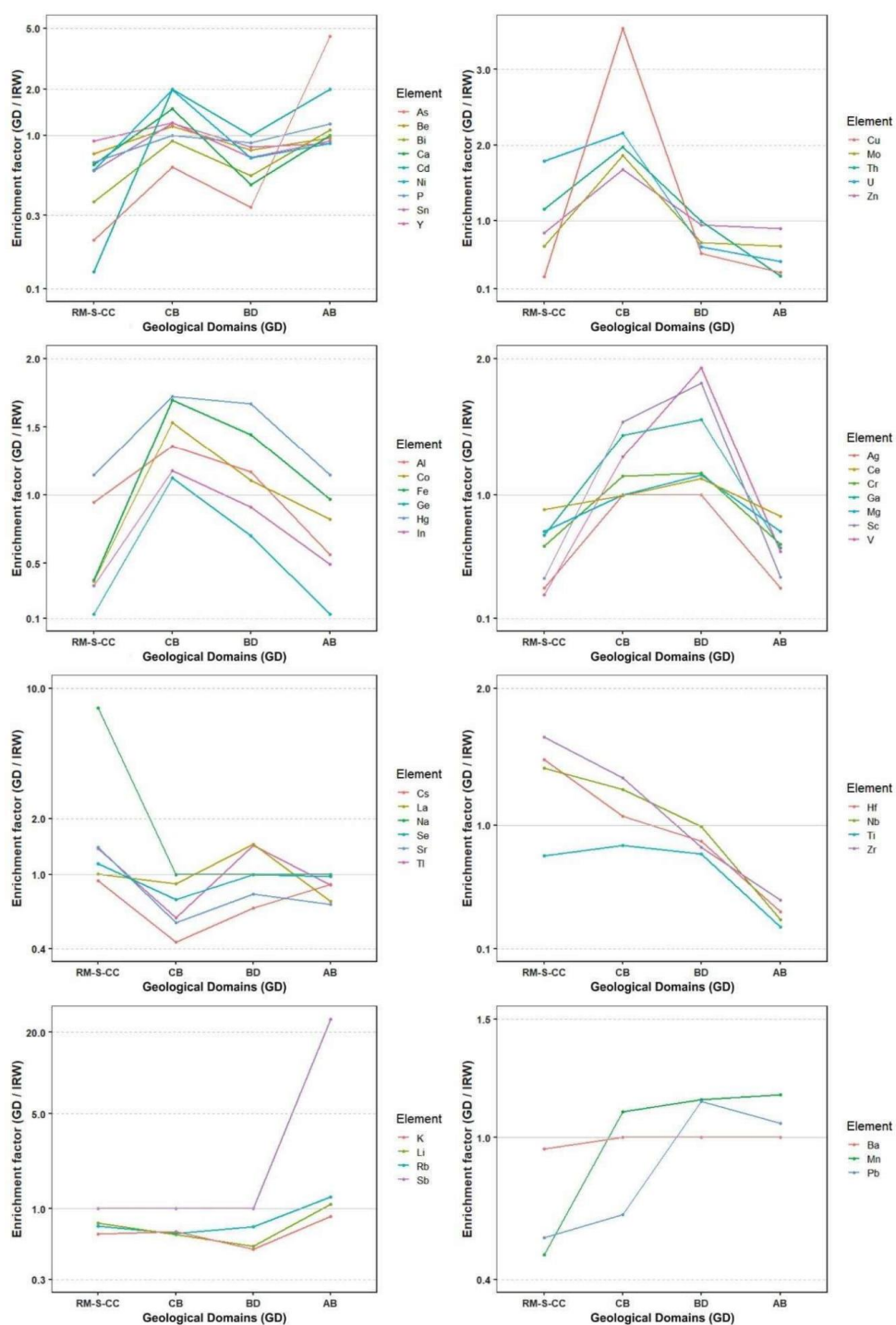


Fig. 11. Parallel coordinates plots for 44 selected elements in stream sediments of the ItacGMBP, divided in eight groups based on their geochemical signature. The displayed values are the ratio between the threshold value of the mMAD calculated for each Geological Domain – GD (RM-S-CC: Rio Maria - Sapucaia - Canaã dos Carajás; CB: Carajás Basin; BD: Bacajá Domain; AB: Araguaia Belt) and the whole study area (IRW). Refer to Table 2 and Table 2SM for the threshold values. Refer to Fig. 1 for the location and geological maps.

5 CONCLUSIONS

The ItacGMBP regional geochemical survey can provide useful information and improve the understanding of surface geochemical variations in a wide range of applications, from geological studies to environmental assessment and mineral exploration.

The raw and \log_{10} transformed data presented spurious correlations among the analyzed elements in comparison to the clr transformed data. The clr transformation is strongly recommended as it reduces the closure effect and improves the interpretation of geochemical associations.

The spatial distribution of the nine extracted factors derived from PFA indicates a pronounced control on stream sediment geochemistry by the underlying geological setting and catchment lithology. Some factors revealed a strong lithological control in restricted areas (e.g., F2+, F4+, F6+ and F8+) or a regional control related to the simplified geological domains (e.g., F1+ and F5- for AB; F1- and F7+ for BD; F7- for CB; F5+ for RM-S-CC). In contrary, some factors (e.g., F3+) exhibit an unclear regional pattern in the IRW, and the understanding of its element associations needs to be further investigated.

Relevant hidden correlations were observed among the nine extracted factors. An unsupervised classification based on k-means clustering algorithm was performed for the factor scores. A multiproxy approach that combines the cluster classification and geoprocessing tools assists in defining the major geochemical compartments of the IRW. The results revealed a strong similarity between geochemical compartments and the simplified geological domains.

The new threshold concentrations presented in this study were based on well-established statistical methods integrated with spatial analysis in a GIS framework. The results indicate two types of geochemical background, regional and mineralized, which depend on the element in discussion. For instance, the $489.73 \text{ mg.kg}^{-1}$ threshold concentration of Cu, interpreted as a mineralized background, was determined for the CB, proposed as a multi-element geochemical province. The proposed threshold values determined for each geological domain of the IRW can assist the assessment of environmental pressures by monitoring anomalous concentrations of PTE, which exceed the background concentration.

In conclusion, even by experiencing major changes in the land use and land cover over the last few decades, the IRW surface geochemistry, based on regional stream sediment data, is strongly influenced by the natural geological setting rather than anthropic activities. The methodology applied in this study provides a consistent approach for investigating the background concentrations of any element and can be applied to other areas, even for those with unusual high concentrations derived from mineralization zones.

CONFLICT OF INTEREST STATEMENT

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

ACKNOWLEDGEMENTS

The Instituto Tecnológico Vale provided the stream sediment geochemical dataset of the Itacaiúnas Geochemical Mapping and Background Project. This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. This work was partially supported by Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq (202864/2019-7 to GNS; 306108/2014-3 and 304648/2019-1 to RD; 305392/2014-0 to RSA; 443247/2015-3 and 402727/2018-5 projects coordinated by RD). The authors acknowledge Pedro Walfir Martins e Souza Filho, Wilson da Rocha Nascimento Junior and Jair da Silva Ferreira Júnior for the project conceptualization and sampling design; Marcio Sousa da Silva and Carlos Augusto de Medeiros Filho for the management of the field work and sampling. Marlene F. da Costa for the financial support to the project development.

DATA AVAILABILITY

The geochemical dataset used for this manuscript is property of Instituto Tecnológico Vale, and will only be available upon request.

REFERENCES

- Aitchison, J., 1986. The statistical analysis of compositional data: Monographs on statistics and applied probability. Chapman & Hall Ltd., London. doi:10.1007/978-94-009-4109-0
- Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A., Cicchella, D., 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *J. Geochemical Explor.* 93, 21–34. doi:10.1016/j.gexplo.2006.07.006
- Alkmim, F.F. de, 2015. Geological background: A tectonic panorama of Brazil, in: Hermelin, M. (Ed.), *Landscapes and Landforms of Colombia*. Springer, Dordrecht, pp. 1–210. doi:10.1007/978-3-319-11800-0
- Alvarenga, C.J.S., Moura, C.A. V., Gorayeb, P.S.S., Abreu, F.A.M., 2000. Paraguay and Araguaia belts, in: Cordani, U.G., Milani, E.J., Thomas Filho, A., Campos, D.A. (Eds.), *Tectonic*

- Evolution of South America. 31st International Geological Congress. Rio de Janeiro, pp. 183–193.
- Alvares, C.A., Stape, J.L., Sentelhas, P.C., Moraes Gonsalves, J.L., Sparovek, G., 2013. Koppen's climate classification map for Brazil. *Meteorol. Zeitschrift* 22, 711–728. doi:10.1127/0941-2948/2013/0507
- Ander, E.L., Johnson, C.C., Cave, M.R., Palumbo-Roe, B., Nathanail, C.P., Lark, R.M., 2013. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. *Sci. Total Environ.* 454–455, 604–618. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.005
- Barros, C.E.M., Sardinha, A.S., Barbosa, J.P.O., Macambira, M.J.B., Barley, P., Boullier, A., 2009. Structure, petrology, geochemistry and zircon U/Pb and Pb/Pb geochronology of the synkinematic Archean (2.7 Ga) A-type Granitites from the Carajás Metallogenic Province, Northern Brazil. *Can. Mineral.* 47, 1423–1440.
- Beisiegel, V.R., Bernardelli, A.L., Drummond, N.F., Ruff, A.W., Tremaine, J.W., 1973. Geologia e recursos minerais da Serra dos Carajás. *Rev. Bras. Geociências* 3, 215–242.
- Bettencourt, J.S., Girardi, V.A.V., Moroni, M., 2008. The Au-PGE mineralizations of the Serra Pelada deposit, Serra dos Carajás (Pará state, Brazil): a stable isotope reconnaissance study, in: South American Symposium on Isotope Geology. INGEIS - Instituto de Geocronología y Geología Isotópica, Buenos Aires.
- Boente, C., Albuquerque, M.T.D., Fernández-Braña, A., Gerassis, S., Sierra, C., Gallego, J.R., 2018. Combining raw and compositional data to determine the spatial patterns of Potentially Toxic Elements in soils. *Sci. Total Environ.* 631–632, 1117–1126. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.03.048
- Bonham-Carter, G.F., Rogers, P.J., Ellwood, D.J., 1987. Catchment basin analysis applied to surficial geochemical data, Cobequid Highlands, Nova Scotia. *J. Geochemical Explor.* 29, 259–278. doi:10.1016/0375-6742(87)90081-1
- Borovec, Z., 1996. Evaluation of the concentrations of trace elements in stream sediments by factor and cluster analysis and the sequential extraction procedure. *Sci. Total Environ.* 177, 237–250. doi:10.1016/0048-9697(95)04901-0
- Brodinová, Š., Filzmoser, P., Ortner, T., Breiteneder, C., Rohm, M., 2019. Robust and sparse k-means clustering for high-dimensional data. *Adv. Data Anal. Classif.* 13, 905–932. doi:10.1007/s11634-019-00356-9
- Buccianti, A., Egozcue, J.J., Pawlowsky-Glahn, V., 2008. Another Look at the Chemical Relationships in the Dissolved Phase of Complex River Systems. *Math. Geosci.* 40, 475–488. doi:10.1007/s11004-008-9168-2
- Buccianti, A., Grunsky, E., 2014. Compositional data analysis in geochemistry: Are we sure to see

- what really occurs during natural processes? *J. Geochemical Explor.* 141, 1–5. doi:10.1016/j.gexplo.2014.03.022
- Caritat, P., Cooper, M., 2016. A continental-scale geochemical atlas for resource exploration and environmental management: the National Geochemical Survey of Australia. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 16, 3–13. doi:10.1144/geochem2014-322
- Caritat, P., Cooper, M., Lech, M., McPherson, A., Thun, C., 2009. National Geochemical Survey of Australia: Sample Preparation Manual. Geoscience Australia.
- Caritat, P., Mann, A., 2019. An improved method for assessing the degree of geochemical similarity (DOGS2) between samples from multi-element geochemical datasets. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 19, 58–73. doi:10.1144/geochem2018-021
- Carranza, E.J.M., 2011a. Geochemical sampling for geological–environmental studies. *J. Geochemical Explor.* 111, 57–58. doi:10.1016/j.gexplo.2011.09.010
- Carranza, E.J.M., 2011b. Analysis and mapping of geochemical anomalies using logratio-transformed stream sediment data with censored values. *J. Geochemical Explor.* 110, 167–185. doi:10.1016/j.gexplo.2011.05.007
- Carranza, E.J.M., 2008. *Geochemical anomaly and mineral prospectivity mapping in GIS*, 1st ed. Elsevier Science.
- Carranza, E.J.M., Hale, M., 1997. A catchment basin approach to the analysis of reconnaissance geochemical-geological data from Albay Province, Philippines. *J. Geochemical Explor.* 60, 157–171. doi:10.1016/S0375-6742(97)00032-0
- Cerny, C.A., Kaiser, H.F., 1977. A study of a measure of sampling adequacy for factor-analytic correlation matrices. *Multivariate Behav. Res.* 12, 43–47.
- Černý, P., 2002. Mineralogy of beryllium in granitic pegmatites. *Rev. Mineral. geochemistry* 50, 405–444. doi:10.2138/rmg.2002.50.10
- Cheng, Q., 2007. Mapping singularities with stream sediment geochemical data for prediction of undiscovered mineral deposits in Gejiu, Yunnan Province, China. *Ore Geol. Rev.* 32, 314–324. doi:10.1016/j.oregeorev.2006.10.002
- Cheng, Z., Xie, X., Yao, W., Feng, J., Zhang, Q., Fang, J., 2014. Multi-element geochemical mapping in Southern China. *J. Geochemical Explor.* 139, 183–192. doi:10.1016/j.gexplo.2013.06.003
- Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, 2012. Resolução CONAMA N° 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasil.
- Costa, R. de V. da, Leite, M.G.P., Mendonça, F.P.C., Junior, H.A.N., 2015. Geochemical mapping of arsenic in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil.

Geosciences 43–51. doi:10.1590/0370-44672015680077

- Dall’Agnol, R., Cunha, I.R.V. da, Guimarães, F.V., Oliveira, D.C. de, Teixeira, M.F.B., Feio, G.R.L., Lamarão, C.N., 2017. Mineralogy, geochemistry, and petrology of Neoproterozoic ferroan to magnesian granites of Carajás Province, Amazonian Craton: The origin of hydrated granites associated with charnockites. *Lithos* 277, 3–32. doi:<https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.09.032>
- Dall’Agnol, R., Teixeira, N.P., Rämö, O.T., Moura, C.A. V, Macambira, M.J.B., de Oliveira, D.C., 2005. Petrogenesis of the Paleoproterozoic rapakivi A-type granites of the Archean Carajás metallogenic province, Brazil. *Lithos* 80, 101–129. doi:10.1016/j.lithos.2004.03.058
- Darnley, A., Garrett, R.G. (eds), 1990. International Geochemical Mapping Special Issue. *J. Geochemical Explor.* 39.
- Darnley, A.G., Bjiirklund, A., Belviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steenfelt, A., Tauchid, M., Xuejing, X., Xie, X., 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management : Recommendations for International Geochemical Mapping : Final Report of IGCP Project 259. UNESCO Publishing.
- Docegeo, (Rio Doce Geologia e Mineração), 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás, in: 35 Congresso Brasileiro de Geologia. CVRD/SBG, Belém, pp. 11–59.
- Egozcue, J.J., Pawlowsky-Glahn, V., Mateu-Figueras, G., Barceló-Vidal, C., 2003. Isometric Logratio Transformations for Compositional Data Analysis. *Math. Geol.* 35, 279–300. doi:<https://doi.org/10.1023/A:102381821>
- Epskamp, S., Costantini, G., Haslbeck, J., Cramer, A.O.J., Waldorp, L.J., Schmittmann, V.D., Borsboom, D., 2018. Graph Plotting Methods, Psychometric Data Visualization and Graphical Model Estimation.
- Esri, 2016. ArcGIS for Desktop.
- Faraco, M.T.L., Marinho, P.A.C., Vale, A.G., Costa, E.J.S., Maia, R.G.N., Ferreira, A.L., Valente, C.R., Lacerda Filho, J. V., Moreton, L.C., Camargo, M.A., Vasconcelos, A.M., Oliveira, M., Oliveira, I.W.B., Abreu Filho, W.A., Gomes, I.P., 2004. Folha SB.22-Araguaia, in: Schobbenhaus, C., Gonçalves, J.H., Santos, J.O.S., Abram, M.B., Leão Neto, R., Matos, G.M.M., Vidotti, R.M., Ramos, M.A.B., Jesus, J.D.A. (Eds.), Carta Geológica Do Brasil Ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia Do Brasil. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), Brasília.
- Faraco, M.T.L., Vale, A.G., Santos, J.O.S., Luzardo, R., Ferreira, A.L., Oliveira, M., Marinho, P.A.C., 2005. Levantamento geológico da região ao norte da província Carajás, in: Horbe, A., Souza, W. (Eds.), Contribuições à Geologia Da Amazônia. pp. 16–31.
- 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. doi:10.1016/j.precamres.2012.04.007
- Figueiras, A.J.M., Villas, R.N.N., 1984. Estudo petrológico e sedimentológico da sequência clástica (pós-Grupo Grão Pará) da Serra dos Carajás, estado do Pará, in: 33 Congresso Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geologia, Rio de Janeiro, pp. 832–846.
- Filzmoser, P., 2015. *StatDA: Statistical Analysis for Environmental Data*.
- Filzmoser, P., Hron, K., Reimann, C., 2010. The bivariate statistical analysis of environmental (compositional) data. *Sci. Total Environ.* 408, 4230–4238. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.011
- Fišerová, E., Donevska, S., Hron, K., Bábek, O., Vaňkátová, K., 2016. Practical aspects of log-ratio coordinate representations in regression with compositional response. *Meas. Sci. Rev.* 16, 235–243. doi:10.1515/msr-2016-0029
- Gabriel, E.O., Oliveira, D.C. de, 2014. Geologia, petrografia e geoquímica dos granitoides arqueanos de alto magnésio da região de Água Azul do Norte, porção sul do Domínio Carajás, Pará. *Bol. do Mus. Para. Emilio Goeldi* 9, 53.
- Galili, T., Sidi, J., O’Callaghan, A., Benjamini, Y., 2018. Interactive Cluster Heat Maps Using “plotly.”
- Gałaszka, A., 2007. Different approaches in using and understanding the term “Geochemical background” - Practical implications for environmental studies. *Polish J. Environ. Stud.* 16, 389–395.
- Gałaszka, A., Migaszewski, Z.M., Zalasiewicz, J., 2014. Assessing the Anthropocene with geochemical methods. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* 395, 221–238. doi:10.1144/SP395.5
- Gibbs, A.K., Wirth, K.R., Hirata, K.H., Olszewski Junior, W.J., 1986. Age and composition of the Grao Para Group volcanics, Serra dos Carajas, Brazil. *Rev. Bras. Geociencias* 16, 201–211.
- Grainger, C.J., Groves, D.I., Costa, C.H.C., 2002. The Epigenetic Sediment-Hosted Serra Pelada Au-PGE Deposit and Its Potential Genetic Association with Fe Oxide Cu-Au Mineralization within the Carajás Mineral Province, Amazon Craton, Brazil, in: Goldfarb, R.J., Nielsen, R.L. (Eds.), *Integrated Methods for Discovery: Global Exploration in the Twenty-First Century*. Society of Economic Geologists, pp. 47–64. doi:10.5382/SP.09.03
- 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 Geol. Rev.* 33, 451–489. doi:10.1016/j.oregeorev.2006.10.010
- Gravetter, F.J., Wallnau, L.B., Forzano, L.-A.B., 2017. *Essentials of statistics for the behavioral sciences*, 9th ed. Cengage Learning.

- Gross, J., Ligges, U., 2015. nortest: Tests for Normality.
- Grunsky, E.C., Caritat, P. de, 2019. State-of-the-art analysis of geochemical data for mineral exploration. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* geochem2019-031. doi:10.1144/geochem2019-031
- Grunsky, E.C., Caritat, P. de, 2017. Advances in the Use of Geochemical Data for Mineral Exploration, in: Tschirhart, V., Thomas, M.D. (Eds.), *Proceedings of Exploration 17: Sixth Decennial International Conference on Mineral Exploration*. pp. 441–456.
- Guan, Y., Shao, C., Ju, M., 2014. Heavy metal contamination assessment and partition for industrial and mining gathering areas. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11, 7286–7303. doi:10.3390/ijerph110707286
- Hosseini-Dinani, H., Mokhtari, A.R., Shahrestani, S., De Vivo, B., 2019. Sampling Density in Regional Exploration and Environmental Geochemical Studies: A Review. *Nat. Resour. Res.* 28, 967–994. doi:10.1007/s11053-018-9431-2
- International Union of Geological Sciences - IUGS, Commission on Global Geochemical Baselines - CGGB, 2017. 2016 Annual Report of the International Union of Geological Sciences Commission on Global Geochemical Baselines.
- Johnson, R.A., Wichern, D.W., 2007. *Applied Multivariate Statistical Analysis*, 6th ed. Pearson.
- Kabata-pendias, A., Pendias, H., 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*, 3rd ed. CRC Press, Boca Raton. doi:10.1201/b10158-25
- Kaiser, H., 1974. An index of factor simplicity. *Psychometrika* 39, 31–36.
- Klein, C., Dutrow, B., 2007. *Manual of mineral science*, 23rd ed. Wiley, New York.
- Labuschagne, L., Holdsworth, R., Stone, T., 1993. Regional stream sediment geochemical survey of South Africa. *J. Geochemical Explor.* 47, 283–296.
- Legendre, P., Legendre, L., 2012. *Numerical Ecology*, 3rd ed. Elsevier.
- Licht, O.A.B., Bittencourt, A.V.L., 2013. Paisagens Geoquímicas - Naturais e Antrópicas - No Estado do Paraná. *Rev. Técnico Científica CREA-PR* 27.
- Lima, A., De Vivo, B., Cicchella, D., Cortini, M., Albanese, S., 2003. Multifractal IDW interpolation and fractal filtering method in environmental studies: An application on regional stream sediments of (Italy), Campania region. *Appl. Geochemistry* 18, 1853–1865. doi:10.1016/S0883-2927(03)00083-0
- Liu, Y., Cheng, Q., Zhou, K., Xia, Q., Wang, X., 2016. Multivariate analysis for geochemical process identification using stream sediment geochemical data: A perspective from compositional data. *Geochem. J.* 50, 293–314. doi:10.2343/geochemj.2.0415
- Lobato, L.M., Rosière, C.A., Silva, R.C.F., Zucchetti, M., Baars, F.J., Seoane, J.C.S., Rios, F.J., Pimentel, M., Mendes, G.E., Monteiro, A., 2005. A mineralização hidrotermal de ferro da

- Província Mineral de Carajás: Controle estrutural e contexto na evolução metalogenética da província, in: *Caracterização de Depósitos Minerais Em Distritos Mineiros Da Amazônia*. DNPM-CT/Mineral-ADIMB, Brasília, pp. 21–92.
- Macambira, M.J.B., Vasquez, M.L., Silva, D.C.C. da, Galarza, M.A., Barros, C.E. de M., Camelo, J. de F., 2009. Crustal growth of the central-eastern Paleoproterozoic domain, SW Amazonian Craton: Juvenile accretion vs. reworking. *J. South Am. Earth Sci.* 27, 235–246. doi:10.1016/j.jsames.2009.02.001
- Machado, N., Lindenmayer, Z.G., Krogh, T.E., Lindenmayer, D., 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Res.* 49, 329–354. doi:10.1016/0301-9268(91)90040-H
- Mansur, E.T., Ferreira Filho, C.F., 2017. Chromitites from the Luanga Complex, Carajás, Brazil: Stratigraphic distribution and clues to processes leading to post-magmatic alteration. *Ore Geol. Rev.* 90, 110–130. doi:10.1016/j.oregeorev.2017.03.016
- Mansur, E.T., Ferreira Filho, C.F., Oliveira, D.P.L., 2020. The Luanga deposit, Carajás Mineral Province, Brazil: different styles of PGE mineralization hosted in a medium-size layered intrusion. *Ore Geol. Rev.* 103340. doi:10.1016/j.oregeorev.2020.103340
- Marangoanha, B., Oliveira, D.C. de, Dall’Agnol, R., 2019a. The Archean granulite-enderbite complex of the northern Carajás province, Amazonian craton (Brazil): Origin and implications for crustal growth and cratonization. *Lithos* 350–351, 105275. doi:10.1016/j.lithos.2019.105275
- Marangoanha, B., Oliveira, D.C. de, Oliveira, V.E.S. de, Galarza, M.A., Lamarão, C.N., 2019b. Neoproterozoic A-type granitoids from Carajás province (Brazil): New insights from geochemistry, geochronology and microstructural analysis. *Precambrian Res.* 324, 86–108. doi:10.1016/j.precamres.2019.01.010
- Martins, P.L.G., Toledo, C.L.B., Silva, A.M., Chemale, F., Santos, J.O.S., Assis, L.M., 2017. Neoproterozoic magmatism in the southeastern Amazonian Craton, Brazil: Petrography, geochemistry and tectonic significance of basalts from the Carajás Basin. *Precambrian Res.* 302, 340–357. doi:10.1016/j.precamres.2017.10.013
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C., 2000. Geochemical background—can we calculate it? *Environ. Geol.* 39, 990–1000.
- McKinley, J.M., Hron, K., Grunsky, E.C., Reimann, C., de Caritat, P., Filzmoser, P., van den Boogaart, K.G., Tolosana-Delgado, R., 2016. The single component geochemical map: Fact or fiction? *J. Geochemical Explor.* 162, 16–28. doi:10.1016/j.gexplo.2015.12.005
- McManus, C., Barcellos, J.O.J., Formenton, B.K., Hermuche, P.M., De Carvalho, O.A., Guimarães, R., Gianezini, M., Dias, E.A., Do Nascimento Lampert, V., Zago, D., Neto, J.B., 2016. Dynamics of cattle production in Brazil. *PLoS One* 11. doi:10.1371/journal.pone.0147138

- Melo, G.H.C., Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Moreto, C.P.N., Santiago, E.S.B., Dufrane, A., Aires, B., Santos, A.F.F., 2016. Temporal evolution of the giant Salobo IOCG deposit, Carajás Province (Brazil): constraints from paragenesis of hydrothermal alteration and U-Pb geochronology. *Min. Depos.* 52, 709–732.
- Mert, M.C., Filzmoser, P., Hron, K., 2016. Error Propagation in Isometric Log-ratio Coordinates for Compositional Data : Theoretical and Practical Considerations. *Math. Geosci.* 48, 941–961. doi:10.1007/s11004-016-9646-x
- Mimba, M.E., Ohba, T., Nguemhe Fils, S.C., Nforba, M.T., Numanami, N., Bafon, T.G., Aka, F.T., Suh, C.E., 2018. Regional geochemical baseline concentration of potentially toxic trace metals in the mineralized Lom Basin, East Cameroon: a tool for contamination assessment. *Geochem. Trans.* 19, 11. doi:10.1186/s12932-018-0056-5
- Ministry of the Environment of Finland (MEF), 2007. Government Decree on the Assessment of Soil Contamination and Remediation Needs. 214/2007 (March 1, 2007) [WWW Document]. URL <http://www.finlex.fi/en/laki/kaannokset/2007/en20070214>
- Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., de Souza Filho, C.R., Moreto, C.P.N., 2014. Metalogênese da Província Carajás, in: Silva, M. da G., Rocha Neto, M.B. da, Jost, H., Kuyumijan, R.M. (Eds.), *Metalogênese Das Províncias Tectônicas Brasileiras*. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Belo Horizonte, pp. 43–92.
- Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Hitzman, M.W., Juliani, C., de Souza Filho, C.R., Carvalho, E. de R., 2008. Mineral chemistry of ore and hydrothermal alteration at the Sossego iron oxide-copper-gold deposit, Carajás Mineral Province, Brazil, *Ore Geology Reviews*. doi:10.1016/j.oregeorev.2008.01.003
- Moraes, A.M., Sahoo, P.K., Guimarães, J.T.F., Leite, A.S., Salomão, G.N., Souza-Filho, P.W.M. e, Nascimento-Junior, W., Dall’Agnol, R., 2020. Multivariate statistics and geochemical approaches for understanding source-sink relationship - a case study from close-basin lakes in Southeast Amazon. *J. South Am. Earth Sci.* doi:<https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102497>
- Moreto, C.P.N., Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Creaser, R.A., DuFrane, S.A., Melo, G.H.C., Delinardo da Silva, M.A., Tassinari, C.C.G., Sato, K., 2014. Timing of multiple hydrothermal events in the iron oxide–copper–gold deposits of the Southern Copper Belt, Carajás Province, Brazil. *Miner. Depos.* 50, 517–546. doi:10.1007/s00126-014-0549-9
- Moreto, C.P.N., Monteiro, L.V.S., Xavier, R.P., Creaser, R.A., DuFrane, S.A., Tassinari, C.C.G., Sato, K., Kemp, A.I.S., Amaral, W.S., 2015. Neoproterozoic and Paleoproterozoic iron oxide-copper-gold events at the Sossego deposit, Carajás Province, Brazil: Re-Os and U-Pb geochronological evidence. *Econ. Geol.* 110, 809–835. doi:10.2113/econgeo.110.3.809
- Moroni, M., Girardi, V.A., Ferrario, A., 2001. The Serra Pelada Au-PGE deposit, Serra dos Carajás

- (Pará State, Brazil): geological and geochemical indications for a composite mineralising process. *Miner. Depos.* 36, 768–785. doi:10.1007/s001260100201
- Nesbitt, H.W., Markovics, G., Price, R.C., 1980. Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 1659–1666.
- Oliveira, F.A. de, Almeida, J. de A.C. de, Figueira, R.L., 2018. Magnetic petrology of rocks of the Novolândia Granulite, Cruzeiro do Sul Village, Bacajá Domain. *Rev. Sumaúma* 10, 61–74.
- Paiva Júnior, A.L. de, Lamarão, C.N., Araújo, P.H., 2011. Geologia, Petrografia e Geoquímica do Batólito Seringa, Província Carajás, SSE do Pará. *Rev. Bras. Geociências* 41, 185–202.
- Palumbo-Roe, B., Ander, L., Cave, M., Johnson, C., Cooper, M., 2016. Background concentrations in mineralised catchments in Northern Ireland: assessment of “pressures” on water bodies in fulfilment of Water Framework Directive objectives, in: Young, M.E. (Ed.), *Unearthed: Impacts of the Tellus Surveys of the North of Ireland*. Royal Irish Academy, Dublin, pp. 293–302. doi:10.3318/978-1-908996-88-6.ch23
- Pawlowsky-Glahn, V., Egozcue, J.J., 2016. Spatial analysis of compositional data: A historical review. *J. Geochemical Explor.* 164, 28–32. doi:10.1016/j.gexplo.2015.12.010
- Pawlowsky-Glahn, V., Olea, R.A., 2004. *Geostatistical Analysis of Compositional Data*. Studies in Mathematical Geology. Oxford University Press, New York.
- Pawlowsky, V., Olea, R.A., Davis, J.C., 1995. Estimation of regionalized compositions: A comparison of three methods. *Math. Geol.* 27, 105–127. doi:10.1007/BF02083570
- Petrik, A., Albanese, S., Lima, A., Jordan, G., Rolandi, R., Rezza, C., Vivo, B. De, 2018. Spatial pattern recognition of arsenic in topsoil using high-density regional data.
- Plant, J., Smith, D., Smith, B., Williams, L., 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Appl. Geochemistry* 16, 1291–1308. doi:10.1016/S0883-2927(01)00036-1
- R Core Team, 2020. *R: A language and environment for statistical computing*.
- Raiche, G., Magis, D., 2010. Parallel Analysis and Non Graphical Solutions to the Cattell Scree Test.
- Raiswell, R., Canfield, D.E., 2012. *The Iron Biogeochemical Cycle Past and Present*. *Geochemical Perspect.* 1, 1–232.
- Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., O'Connor, P., 2014a. Chemistry of Europe's agricultural soils, part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set, *Geologisches Jahrbuch Reihe B, Band B 102*. Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart.
- Reimann, C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., O'Connor, P., 2014b. Chemistry of Europe's agricultural soils, part B: General background information and further analysis of the GEMAS data set, *Geologisches Jahrbuch Reihe B, Band B 103*. Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart.
- Reimann, C., Caritat, P., 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values

- for 59 elements in Australian surface soil. *Sci. Total Environ.* 578, 633–648. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.11.010
- Reimann, C., Caritat, P., 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci. Total Environ.* 337, 91–107. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.06.011
- Reimann, C., Fabian, K., Birke, M., Filzmoser, P., Demetriades, A., Négrel, P., Oorts, K., Matschullat, J., de Caritat, P., Albanese, S., Anderson, M., Baritz, R., Batista, M.J., Bel-Ian, A., Cicchella, D., De Vivo, B., De Vos, W., Dinelli, E., Đuriš, M., Dusza-Dobek, A., Eggen, O.A., Eklund, M., Ernsten, V., Flight, D.M.A., Forrester, S., Fügedi, U., Gilucis, A., Gosar, M., Gregorauskiene, V., De Groot, W., Gulan, A., Halamić, J., Haslinger, E., Hayoz, P., Hoogewerff, J., Hrvatovic, H., Husnjak, S., Jähne-Klingberg, F., Janik, L., Jordan, G., Kaminari, M., Kirby, J., Klos, V., Kwećko, P., Kutu, L., Ladenberger, A., Lima, A., Locutura, J., Lucivjansky, P., Mann, A., Mackovych, D., McLaughlin, M., Malyuk, B.I., Maquil, R., Meuli, R.G., Mol, G., O'Connor, P., Ottesen, R.T., Pasniecna, A., Petersell, V., Pfliederer, S., Poňavič, M., Prazeres, C., Radusinović, S., Rauch, U., Salpeteur, I., Scanlon, R., Schedl, A., Scheib, A., Schoeters, I., Šefčik, P., Sellersjö, E., Slaninka, I., Soriano-Disla, J.M., Šorša, A., Svrkota, R., Stafilov, T., Tarvainen, T., Tendavilov, V., Valera, P., Verougstraete, V., Vidojević, D., Zissimos, A., Zomeni, Z., Sadeghi, M., 2018a. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Appl. Geochemistry* 88, 302–318. doi:10.1016/j.apgeochem.2017.01.021
- Reimann, C., Filzmoser, P., Fabian, K., Hron, K., Birke, M., Demetriades, A., Dinelli, E., Ladenberger, A., The GEMAS Project Team, 2012. The concept of compositional data analysis in practice — Total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe. *Sci. Total Environ.* 426, 196–210. doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.032
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2005. Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346, 1–16. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.11.023
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., 2002. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Appl. Geochemistry* 17, 185–206.
- Reimann, C., Filzmoser, P., Garrett, R.G., Dutter, R., 2008. *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*. John Wiley & Sons, Chichester.
- Reimann, C., Flem, B., Gasser, D., Eggen, O.A., Birke, M., 2018b. Background values of gold, potentially toxic elements and emerging high-tech critical elements in surface water collected in a remote northern European environment. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 18, 185–195. doi:10.1144/geochem2017-090
- Reimann, C., Garrett, R.G., 2005. Geochemical background - Concept and reality. *Sci. Total Environ.*

350, 12–27. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.01.047

Rezaei, A., Shayestehfar, M., Hassani, H., Mohammadi, M.R.T., 2015. Assessment of the metals contamination and their grading by SAW method: a case study in Sarcheshmeh copper complex, Kerman, Iran. *Environ. Earth Sci.* 74, 3191–3205. doi:10.1007/s12665-015-4356-0

Ripin, S.N.M., Hasan, S., Kamal, M., 2014. Environmental Geochemical Mapping on Distribution of Metal Contamination in Topsoils Perlis, Malaysia. *J. Med. Bioeng.* 3, 277–281. doi:10.12720/jomb.3.4.277-281

Rosa, W.D., 2014. Complexos acamadados da Serra da Onça e Serra do Puma: geologia e petrologia de duas intrusões máfico-ultramáficas com sequência de cristalização distinta na província arqueana de Carajás, Brasil. Universidade de Brasília.

RStudio Team, 2020. RStudio: Integrated Development for R.

Sahoo, P.K., Dall’Agnol, R., Salomão, G.N., da Silva Ferreira Junior, J., da Silva, M.S., Martins, G.C., e Souza Filho, P.W.M., Powell, M.A., Maurity, C.W., Angelica, R.S., da Costa, M.F., Siqueira, J.O., 2020a. Source and background threshold values of potentially toxic elements in soils by multivariate statistics and GIS-based mapping: a high density sampling survey in the Parauapebas basin, Brazilian Amazon. *Environ. Geochem. Health* 42, 255–282. doi:10.1007/s10653-019-00345-z

Sahoo, P.K., Dall’Agnol, R., Salomão, G.N., da Silva Ferreira Junior, J., Silva, M.S., e Souza Filho, P.W.M., Powell, M.A., Angélica, R.S., Pontes, P.R., da Costa, M.F., Siqueira, J.O., 2019. High resolution hydrogeochemical survey and estimation of baseline concentrations of trace elements in surface water of the Itacaiúnas River Basin, southeastern Amazonia: Implication for environmental studies. *J. Geochemical Explor.* 205, 106321. doi:10.1016/j.gexplo.2019.06.003

Sahoo, P.K., Dall’Agnol, R., Salomão, G.N., Ferreira Júnior, J. da S., Silva, M.S., Souza-Filho, P.W.M., Costa, M.L., Angélica, R.S., Medeiros Filho, C.A., Costa, M.F., Guilherme, L.R.G., Siqueira, J.O., 2020b. Regional-scale mapping for determining geochemical background values in soils of the Itacaiúnas River Basin, Brazil: the use of compositional data analysis (CoDA). *Geoderma* (in press).

Sahoo, P.K., Souza-Filho, P.W.M., Guimarães, J.T.F., da Silva, M.S., Costa, F.R., Manes, C.L. de O., Oti, D., Júnior, R.O.S., Dall’Agnol, R., 2015. Use of multi-proxy approaches to determine the origin and depositional processes in modern lacustrine sediments: Carajás Plateau, Southeastern Amazon, Brazil. *Appl. Geochemistry* 52, 130–146. doi:10.1016/j.apgeochem.2014.11.010

Salgado, S.S., Caxito, F. de A., Queiroga, G.N., Castro, M.P. de, 2019. Stratigraphy, petrography and tectonics of the manganese-bearing Buritirama Formation, Northern Carajás Domain, Amazon Craton. *Brazilian J. Geol.* 49. doi:10.1590/2317-4889201920180106

- Salminen, R., Plant, J., Reeder, S., 2006. Geochemical Atlas of Europe: Background information, methodology and maps. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Salminen, R., Tarvainen, T., 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *J. Geochemical Explor.* 60, 91–98. doi:10.1016/S0375-6742(97)00028-9
- Salminen, R., Tarvainen, T., Demetriades, A., Duris, M., Fordyce, F.M., Gregorauskiene, V., Kahelin, H., Kivisilla, J., Klaver, G., Klein, H., Larson, J.O., Lis, J., Locutura, J., Marsina, K., Mjartanova, H., Mouvet, C., O'Connor, P., Odor, L., Ottonello, G., Paukola, T., Plant, J.A., Reimann, C., Schermann, O., Siewers, U., Steenfelt, A., Van Der Sluys, J., DeVivo, B., Williams, L., 1998. FOREGS geochemical mapping, field manual. Geological Survey of Finland, Espoo.
- Salomão, G., Dall'Agnol, R., Sahoo, P., Ferreira-Júnior, J., Silva, M., Souza-Filho, P., Berrêdo, J.F., Nascimento-Junior, W., Costa, M., 2018. Geochemical distribution and threshold values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. *Geochim. Bras.* 32, 180–198. doi:10.21715/GB2358-2812.2018322180
- Salomão, G.N., Dall'Agnol, R., Angélica, R.S., Figueiredo, M.A., Sahoo, P.K., de Medeiros Filho, C.A., da Costa, M.F., 2019a. Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province, eastern Amazonian Craton, Brazil. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 19, 431–447. doi:10.1144/geochem2018-066
- Salomão, G.N., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., Angélica, R.S., de Medeiros Filho, C.A., Ferreira Júnior, J. da S., Sousa da Silva, M., Souza Filho, P.W.M. e, Nascimento Junior, W. da R., da Costa, M.F., Guilherme, L.R.G., Siqueira, J.O. de, 2020. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province: Background values for the Itacaiúnas River watershed, Brazil. *Appl. Geochemistry* 118, 104608. doi:10.1016/j.apgeochem.2020.104608
- Salomão, G.N., Figueiredo, M.A., Dall'Agnol, R., Sahoo, P.K., de Medeiros Filho, C.A., da Costa, M.F., Angélica, R.S., 2019b. Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil – implication for risk assessment. *J. South Am. Earth Sci.* 92, 151–166. doi:10.1016/j.jsames.2019.03.014
- Santos, P.A. dos, Feio, G.R.L., Dall'Agnol, R., Costi, H.T., Lamarão, C.N., Galarza, M.A., 2013. Petrography, magnetic susceptibility and geochemistry of the Rio Branco Granite, Carajás Province, southeast of Pará, Brazil. *Brazilian J. Geol.* 43, 2–15. doi:10.5327/Z2317-48892013000100002
- Santos, J.O.S., 2003. Geotectônica dos escudos das Guianas e Brasil-Central, in: Bizzi, L.A., Schobbenhaus, C., Vidotti, R.M., Gonçalves, J.H. (Eds.), *Geologia, Tectônica e Recursos*

- Minerais Do Brasil. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Brasília, pp. 169–195.
- Sardinha, A.S., Barros, C.E. de M., Krymsky, R., 2006. Geology, geochemistry, and U-Pb geochronology of the Archean (2.74 Ga) Serra do Rabo granite stocks, Carajás Metallogenetic Province, northern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 20, 327–339. doi:10.1016/j.jsames.2005.11.001
- Silva Júnior, R.O., Queiroz, J.C.B., Ferreira, D.B.S., Tavares, A.L., Souza-Filho, P.W.M. e, Guimarães, J.T.F., Rocha, E.J.P. da, 2017. Estimativa de precipitação e vazões médias para a bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI), Amazônia Oriental, Brasil (Estimation of Precipitation and average Flows for the Itacaiúnas River Watershed (IRW) - Eastern Amazonia, Brazil). *Rev. Bras. Geogr. Física* 10, 1638–1654. doi:10.26848/rbgf.v.10.5.p1638-1654
- Silva, L.R., Oliveira, D.C., Santos, M.N.S., 2018. Diversity, origin and tectonic significance of the Mesoarchean granitoids of Ourilândia do Norte, Carajás province (Brazil). *J. South Am. Earth Sci.* 82, 33–61. doi:10.1016/j.jsames.2017.12.004
- Singh, S.K., Subramanian, V., Gibbs, R.J., 1984. Hydrous FE and MN oxides — scavengers of heavy metals in the aquatic environment. *Crit. Rev. Environ. Control* 14, 33–90. doi:10.1080/10643388409381713
- Smith, D.B., Cannon, W.F., Woodruff, L.G., Solano, F., Ellefsen, K.J., 2014. Geochemical and Mineralogical Maps for Soils of the Conterminous United States. United States Geological Survey, Denver.
- Smith, S.L., MacDonald, D.D., Keenleyside, K.A., Ingersoll, C.G., Field, L.J., 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *J. Great Lakes Res.* 22, 624–638. doi:10.1016/S0380-1330(96)70985-1
- Sousa, S.D. de, Monteiro, L.V.S., Oliveira, D.C. de, Delinardo da Silva, M.A., Moreto, C.P.N., Juliani, C., 2015. O Greenstone Belt Sapucaia na região de Água Azul do Norte, Província Carajás: Contexto geológico e caracterização petrográfica e geoquímica. *Contrib. a Geol. da Amaz.* 9, 317–338.
- Souza-Filho, P.W.M. e, Sahoo, P.K., Sousa da Silva, M., Medeiros Filho, C.A., Dall’Agnol, R., da Silva Ferreira Junior, J., Nascimento-Junior, W., Silva, G. da S. e, Salomão, G.N., Sarracini, F., Silva Júnior, R.O., Guimarães, J.T.F., Costa, M.F., 2020. General guidelines for baselines mapping and geochemical background in the Itacaiúnas River watershed, Carajás Mineral Province, Brazilian Amazon. Prep.
- Souza-Filho, P.W.M., Nascimento, W.R., Santos, D.C., Weber, E.J., Silva, R.O., Siqueira, J.O., 2018. A GEOBIA approach for multitemporal land-cover and land-use change analysis in a tropical watershed in the southeastern Amazon. *Remote Sens.* 10. doi:10.3390/rs10111683
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1995. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural*

- Waters, 3rd ed. Wiley-Interscience.
- Talebi, H., Mueller, U., Tolosana-Delgado, R., Grunsky, E.C., McKinley, J.M., Caritat, P. de, 2019. Surficial and Deep Earth Material Prediction from Geochemical Compositions. *Nat. Resour. Res.* 28, 869–891. doi:10.1007/s11053-018-9423-2
- Tallarico, F.H.B., Coimbra, C.R., Costa, C.H.C., 2000. The Serra Leste sediments-hosted Au-(Pd-Pt) mineralization, Carajás Province. *Rev. Bras. Geociências* 30, 226–229.
- Tavares, F.M., Silva, C.M.G. da, 2013. Carta geológica: folha Serra Pelada - SB.22-X-C-VI [WWW Document]. *Cia. Pesqui. Recur. Minerais - CPRM.* URL <http://rigeo.cprm.gov.br/jspui/handle/doc/17758> (accessed 6.15.20).
- Teixeira, M.F.B., Dall’Agnol, R., Santos, J.O.S., Kemp, A., Evans, N., 2019. Petrogenesis of the Paleoproterozoic (Orosirian) A-type granites of Carajás Province, Amazon Craton, Brazil: Combined in situ Hf O isotopes of zircon. *Lithos* 332–333, 1–22. doi:10.1016/j.lithos.2019.01.024
- Teixeira, M.F.B., Dall’Agnol, R., Schneider Santos, J.O., Carvalho de Oliveira, D., Lamarão, C.N., McNaughton, N.J., 2018. Crystallization ages of Paleoproterozoic A-type granites of Carajás province, Amazon craton: Constraints from U-Pb geochronology of zircon and titanite. *J. South Am. Earth Sci.* 88, 312–331. doi:10.1016/j.jsames.2018.08.020
- Templ, M., Hron, K., Filzmoser, P., 2011. robCompositions: an R-package for robust statistical analysis of compositional data, in: Pawlowsky-Glahn, V., Buccianti, A. (Eds.), *Compositional Data Analysis. Theory and Applications*. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 341–355.
- Thamdrup, B., 2000. Bacterial Manganese and Iron Reduction in Aquatic Sediments, in: Schink, B. (Ed.), *Advances in Microbial Ecology*. Springer, Boston, pp. 41–84. doi:10.1007/978-1-4615-4187-5_2
- Thornton, I., Farago, M.E., Thums, C.R., Parrish, R.R., McGill, R.A.R., Breward, N., Fortey, N.J., Simpson, P., Young, S.D., Tye, A.M., Crout, N.M.J., Hough, R.L., Watt, J., 2008. Urban geochemistry: Research strategies to assist risk assessment and remediation of brownfield sites in urban areas. *Environ. Geochem. Health* 30, 565–576. doi:10.1007/s10653-008-9182-9
- Tolbert, G.E., Tremaine, J.W., Malcher, G.C., Gomes, C.B., 1971. The Recently Discovered Serra dos Carajás Iron Deposits,. *Econ. Geol.* 66, 985–994.
- Tolosana-Delgado, R., 2008. *Compositional Data Analysis in a Nutshell. Statistics (Ber)*.
- Tolosana-Delgado, R., 2005. *Geostatistics for constrained variables: positive data, compositions and probabilities. Applications to environmental hazard monitoring. University of Girona.*
- Trochim, W., Donnelly, J.P., 2006. *The research methods knowledge base, 3rd ed. Atomic Dog.*
- Tukey, J.W., 1977. *Exploratory data analysis, 1st ed. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts.*

- Ure, A.M., Berrow, M.L., 1982. The chemical constituents of soils, in: Bowen, H.J.M. (Ed.), *Environmental Chemistry*. Burlington House, London, pp. 94–102.
- Vasquez, M.L., Sousa, C.S., Carvalho, K.M.A., (Orgs.), 2008. Mapa Geológico e de Recursos Minerais do Estado do Pará, escala 1:1.000.000. Programa Geologia do Brasil (PGB), Integração, Atualização e Difusão de Dados da Geologia do Brasil, Mapas Geológicos Estaduais. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Belém.
- Wang, X., Chi, Q., Liu, H., Nie, L., Zhang, B., 2007. Wide-spaced sampling for delineation of geochemical provinces in desert terrains, northwestern China. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.* 8, 153–161. doi:<https://doi.org/10.1144/1467-7873/07-124>
- Wang, X., Chi, Q., Zhou, J., Zhang, B., Xu, S., Xu, G., Wei, W., Zhao, B., Zhao, S., Liu, H., Liu, Z., Nie, L., Sun, B., Shen, W., Sun, Z., Li, P., Li, W., Zhao, L., Han, Z., Liu, D., Liu, X., Lin, X., Zhao, Q., Wang, W., Liu, Q., 2015a. China geochemical baselines: Sampling methodology. *J. Geochemical Explor.* 148, 25–39. doi:10.1016/j.gexplo.2014.05.018
- Wang, X., Han, Z., Wang, W., Zhang, B., Wu, H., Nie, L., Zhou, J., Chi, Q., Xu, S., Liu, H., Liu, D., Liu, Q., 2019. Continental-scale geochemical survey of lead (Pb) in mainland China's pedosphere: Concentration, spatial distribution and influences. *Appl. Geochemistry* 100, 55–63. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.003>
- Wang, X., Liu, X., Han, Z., Zhou, J., Xu, S., Zhang, Q., Chen, H., Bo, W., Xia, X., 2015b. Concentration and distribution of mercury in drainage catchment sediment and alluvial soil of China. *J. Geochemical Explor.* 154, 32–48. doi:<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.01.008>
- Ward, J.H., 1963. *Journal of the American Statistical Association: Comment.* *Am. Stat. Assoc. J.* 58, 236–224.
- Wedepohl, K.H., 1978. *Handbook of geochemistry.* Springer Verlag, Berlin. doi:10.1002/jobm.19800200529
- Xavier, R.P., Monteiro, L.V.S., Moreto, C.P.N., Pestilho, A.L.S., Melo, G.H.C. de, Silva, M.A.D. da, Aires, B., Ribeiro, C., Silva, F.H.F. e, 2012. The Iron Oxide Copper-Gold Systems of the Carajás Mineral Province, Brazil, in: *Special Publication 16. Society of Economic Geologists*, pp. 433–454. doi:<https://doi.org/10.5382/SP.16.17>
- Xie, X., Yin, B., 1993. Geochemical patterns from local to global. *J. Geochemical Explor.* 47, 109–129. doi:10.1016/0375-6742(93)90061-P
- Younger, P.L., Banwart, S.A., Hedin, R.S., 2002. *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation, Environmental Pollution.* Springer Netherlands, Dordrecht. doi:10.1007/978-94-010-0610-1
- Yuan, G.L., Sun, T.H., Han, P., Li, J., 2013. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. *J. Geochemical Explor.* 130, 15–21. doi:10.1016/j.gexplo.2013.02.010

Zucchetti, M., 2007. Rochas máficas do Grupo Grão Pará e sua relação com a mineralização de ferro dos depósitos N4 e N5, Carajás, PA. Universidade Federal de Minas Gerais.

5 CONCLUSÕES, CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos nesta pesquisa são fundamentais para o entendimento da geoquímica de superfície da BHRI, sendo de vital importância para a manutenção do ambiente natural e descoberta de recursos naturais na região. A partir deste estudo foi possível concluir que a metodologia (escolha do meio amostral, procedimentos de coleta, preparação de amostras e análises químicas) aplicada nos levantamentos geoquímicos do ITV e da CPRM na região da BHRI é similar, fator este importante para efeitos de comparação. Indiscutivelmente, os resultados obtidos para cada um dos projetos convergem de forma harmônica. Utilizou-se uma abordagem consistente e replicável para a análise e tratamento dos dados geoquímicos. O uso de métodos estatísticos multivariados e técnicas de geoprocessamento em um ambiente SIG permitiu avaliar as associações geoquímicas em sedimentos de corrente da BHRI, assim como as suas distribuições espaciais.

Mesmo passando por grandes mudanças no uso e cobertura da terra nas últimas décadas, a geoquímica dos sedimentos de corrente da BHRI é fortemente influenciada pelo ambiente geológico natural ao invés de atividades antrópicas. Na escala dos levantamentos geoquímicos conduzidos pelo ITV e pela CPRM, não há evidências conclusivas de contaminação relacionada à atividade humana, e sim fortíssimas evidências de uma marcante contribuição geológica na área de estudo.

Os resultados obtidos a partir da análise estatística dos dados geoquímicos da CPRM, na região centro-sul da BHRI, revelou a existência de quatro associações geoquímicas entre os EPT estudados, sendo elas: a) Ni-Cr-Cu, relacionados a rochas metavulcânicas máficas em uma parte da BC e nas regiões de influência do Complexo máfico-ultramáfico do Vermelho e do *greenstone belt* de Sapucaia; b) Co-V-Fe-Mn, relacionados às FFB, metavulcânicas e crosta lateríticas da BC; c) Sn-Mo, relacionados com rochas graníticas, em particular nos granitos tipo A reduzidos; d) Zn-Pb-Ba, provavelmente relacionados ao intemperismo de rochas hidrotermalizadas ricas em sulfeto da BC, na região de influência do corredor sul do Cobre, e valores altos de Ba e Pb na porção sul da bacia, no domínio RM-S-CC. Estas interpretações somadas a avaliação dos mapas geoquímicos permitiram distinguir duas sub-regiões, RCO e SR, geologicamente situadas nos domínios geológicos BC e RM-S-CC, respectivamente. Grandes diferenças foram observadas nas concentrações de *background* geoquímico nestas sub-regiões em comparação com o conjunto total dos dados (cf. Apêndice A). Estas diferenças refletem as características naturais dos domínios geológicos na região.

Os dados do projeto BGI-ITV permitiram construir uma avaliação mais robusta a respeito das características geoquímicas de sedimentos de corrente na totalidade da BHRI. Constatou-se que a assinatura geoquímica dos EPT em sedimentos de corrente é fortemente influenciada pelos domínios geológicos da bacia. Altas concentrações de Fe são observadas principalmente na BC, associadas as crostas ferro-aluminosas formadas sobre as FFB e rochas metavulcânicas das sequências metavulcano-sedimentares. Os valores anômalos do Cu estão claramente relacionados aos dois grandes cinturões hidrotermais norte (Cinzento) e sul (Canaã dos Carajás) do Cu, localizados na BC. As altas concentrações de Ni, Cr e Co ocorrem em todos os quatro domínios geológicos da bacia, e estão principalmente associadas as intrusões máfico-ultramáficas. As anomalias de Mn mais proeminentes estão situadas no DB, relacionadas provavelmente a Formação Buritirama. Altas concentrações de As são observadas no CA.

A determinação dos valores de *background* em sedimentos de corrente para a totalidade da BHRI (cf. Apêndice B) é fundamental para avaliações ambientais, em função da inexistência de uma legislação sobre a qualidade dos sedimentos para a proteção da vida aquática, principalmente quando se trata de EPT. Uma avaliação detalhada revelou que a única resolução legal em território brasileiro que se aplica a este tema é a CONAMA N°454/2012. No entanto, como a única regulamentação brasileira disponível para controle de qualidade química de sedimentos de corrente é baseada exclusivamente em valores determinados no Canadá, logo, esta não considera os contrastes acentuados entre as diferentes regiões e não é capaz de definir valores limites consistentes para o Brasil. Os valores de *background* obtidos para os oito elementos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) na BHRI revelaram fortes inconformidades com os limites propostos nesta resolução (cf. Apêndice C). Além disso, a diferença de concentração de vários elementos nos quatro domínios geológicos é notável e aponta para a necessidade de determinar diferentes valores de *background*. O que corrobora com a assertiva de que não é adequado trabalhar com valores uniformes de diretrizes de qualidade de sedimentos.

Utilizou-se os dados geoquímicos de sedimentos de corrente do projeto BGI-ITV para identificar as principais associações de multielementares e para a definição de compartimentos geoquímicos de superfície da BHRI. Para este objetivo, adotou-se uma série de ferramentas geoestatísticas multivariadas e técnicas de geoprocessamento, por meio da perspectiva CoDA. Os dados geoquímicos foram transformados para escala clr e em seguida submetidos a análise fatorial. Os resultados dessa análise permitiram identificar importantes associações geoquímicas, sendo algumas controladas pelos domínios geológicos da BHRI:

- Domínio CA: F1+ (Li-Rb-Cs-K-Be-Tl-Mg) e F5- (Bi-As-In-Sn-Mo).
- Domínio DB: F1- (Ti-V-Cr-Fe-In-Nb-Sc-Mo-Th) e F7+ (Pb-Tl-Cs-Ba-Sr).

- Domínio BC: F7- (Cu-Mo-Ni-U-Fe) e F8+ (Zn-Cd-Co-Mn-Y).
- Domínio RM-S-CC: F5+ (Sr-Ca-Ba-Mg).

Controladas por litologias específicas em áreas restritas:

- A associação F2+ (Ga-Al-Sc-In-V-Hg-Fe-Sn) está relacionada com áreas de ocorrência de crostas lateríticas (canga) encontradas no topo de diferentes platôs na BHRI (e.g., Serra Norte, Serra Sul, Serra Leste, Tarzan, Bocaina e Cristalino).
- A associação F4+ (La-Th-U-Y-Ce) está fortemente relacionada com granitos tipo A Neoarqueanos e granitos anorogênicos Paleoproterozóicos.
- A associação F6+ (Ni-Cr-Co-Mg-V-Cu-Sc) reflexo da química de rochas máfica-ultramáficas que ocorrem e toda extensão da bacia.

Ao contrário, alguns fatores (por exemplo, F9+: Mn-Fe-Co e F3+: P-Co-As-Hg-Cd-V-Cu) foram inicialmente interpretados como característicos de fatores biogeoquímicos, no entanto, a compreensão de suas associações elementares ainda precisa ser melhor investigada.

Correlações ocultas foram observadas entre os fatores (associações) extraídos. Por esta razão, utilizou-se técnicas de classificação não supervisionada (algoritmo *k-means*), para a identificação de similaridades entre os nove fatores gerados. Este procedimento estatístico mostrou ser eficaz na delimitação de compartimentos geoquímicos. Os resultados revelaram uma forte semelhança entre os compartimentos geoquímicos e os domínios geológicos simplificados da BHRI.

Com estes resultados, novos valores de *background* foram calculados para cada um dos domínios geológicos. Foram observadas diferenças significativas entre os resultados de cada domínio em relação a bacia. Por exemplo, o *background* geoquímico do Cu para a BHRI é de 138,15 mg.kg⁻¹, enquanto que o *background* para BC é de 489,73 mg.kg⁻¹ (Apêndice C). Este resultado é compatível com a primeira indicação de alta concentração de *background* de Cu para a RCO (244,36 mg.kg⁻¹), inserida na BC, com os dados da CPRM (Apêndice C). Similarmente, o As apresenta *background* de 7,57 mg.kg⁻¹ para a BHRI, enquanto que o domínio CA exibiu um *background* de 33,32 mg.kg⁻¹. Estes resultados indicam dois tipos de *background* geoquímico, regional e mineralizado, que dependem da distribuição do elemento sob investigação. Desta forma, considera-se indispensável definir valores de *background* com base em compartimentos geoquímicos, ou até mesmo em uma simples configuração geológica, independentemente da área sob investigação. Considerar valores de referência uniformes para uma vasta área é minimamente inadequado e irrealista. Desta forma, os valores de *background* determinados nesta pesquisa poderão auxiliar na avaliação de possíveis impactos ambientais,

por meio do monitoramento de concentrações anômalas de EPT, que excedam as concentrações de *background* da BHRI e seus compartimentos geoquímicos.

Com relação as análises estatísticas multivariadas usadas neste estudo, observou-se que a utilização de dados brutos ou log transformados não é recomendada em função da geração de correlações espúrias entre os elementos em investigação. Desta forma, recomenda-se o uso de análises estatísticas sob perspectiva CoDA. Dados geoquímicos são composicionais por natureza, desta forma, recomenda-se o uso de transformações por razões logarítmicas (sejam elas, \ln , \log ou \log_{10}), eficazes para sistemas numericamente fechados (soma constante). O uso destas transformações minimiza o efeito de soma constante, além de reduzir a ocorrência de correlações espúrias, tornando o tratamento estatístico mais favorável a interpretações.

Com relação aos métodos de determinação de valores de *background* geoquímico, notou-se uma ampla variação em relação aos resultados obtidos por cada um dos métodos recomendados pela literatura especializada. Em geral, os valores de *background* obtidos seguem a seguinte ordem TIF>P98>mMAD>P95>P90>P75>FDC>I2 σ . Esta diferença é influenciada pelo critério central do método estatístico. As técnicas FDC e I2 σ não são recomendadas para derivar concentrações de *background* em função de fragilidades na conceitualização dos métodos e, principalmente, por estes derivarem valores muito conservadores, geralmente entre os percentis 50° e 75°. As abordagens baseadas em percentis não apresentam uma explicação científica válida ao, obrigatoriamente, considerar uma porcentagem fixa (p. ex., 2, 5 ou 10%) das amostras como outliers. Dentre estes métodos, o mMAD fornece os resultados mais consistentes e realistas para a determinação do *background*.

Os resultados apresentados nesta pesquisa mostram a assinatura geoquímica atual de sedimentos de corrente da BHRI. Além de seu interesse científico, os resultados aqui apresentados podem ser úteis para a formulação de políticas ambientais em território brasileiro. Compreender a distribuição dos elementos é um papel fundamental na definição de valores de *background* mais realistas para a região, que irão certamente auxiliar estudos futuros.

A partir das conclusões desta pesquisa, o autor considera necessário enumerar algumas recomendações:

- i. Promover levantamentos geoquímicos com uma maior resolução, pela adoção de redes de amostragem mais densas, em regiões estratégicas que apresentaram concentrações anômalas ou que estão próximas de grandes empreendimentos mineiros na BHRI.

- ii. Conduzir uma análise integrada dos dados geoquímicos nos diferentes meios amostrais (solos superficiais e profundos, sedimentos de corrente e águas fluviais coletadas nos períodos chuvoso e seco) da BHRI.
- iii. Promover a divulgação científica dos resultados publicados nesta pesquisa visando orientar estudos conduzidos por empresas públicas e privadas (p. ex., Secretaria de Estado de Meio Ambiente – Semas e Instituto de Desenvolvimento Florestal e da Biodiversidade do Estado do Pará - Ideflor-bio, Agência Nacional das Águas – ANA, entre outros) para gestão ambiental sustentável e para a exploração mineral por empresas de mineração na BHRI.
- iv. Análises laboratoriais adicionais podem ser conduzidas visando explorar da melhor forma o banco de amostras do projeto BGI-ITV. Para aplicações em estudos geológicos voltados a geoquímica de exploração, recomenda-se a análise total da fração <0,177 mm via fusão com adição de boratos, ou pelo método de digestão multiácidos (“quase-total”). Para aplicações ambientais, recomenda-se investigar a especiação dos elementos presentes nos solos e sedimentos, na fração <2 mm, utilizando-se os protocolos 3050 ou 3051A da USEPA, assim como sugerido pelo CONAMA, ou quantificação das concentrações biodisponíveis, adotando-se os métodos de extração MMI[®], EDTA, DTPA ou Mehlich para todo o conjunto de dados.
- v. Investigar a mineralogia dos materiais por métodos de Difração de Raios-X, *Mid InfraRed Spectroscopy* (MIRS) e *Visible Near InfraRed Spectroscopy* (VNIRS), buscando compreender e validar os resultados químicos obtidos. Recomenda-se conduzir a quantificação das fases minerais com o objetivo de construir mapas mineralógicos para a BHRI.

REFERÊNCIAS

- Abreu F. A. M. 1978. O Supergrupo Baixo Araguaia. *In: SBG, 30° Congresso Brasileiro de Geologia, Recife*, p. 539–545.
- Abreu F. A. M., Gorayeb P. S. S., Hasui Y. 1994. Tectônica e inversão metamórfica no Cinturão Araguaia. *In: SBG, 4° Simpósio de Geologia da Amazônia, Belém*, p. 1–4.
- Aitchison J. 1986. The statistical analysis of compositional data: monographs on statistics and applied probability. London, Chapman & Hall Ltd. DOI: 10.1007/978-94-009-4109-0.
- Aitchison J., Barceló-Vidal C., Martín-Fernández J. A., Pawlowsky-Glahn V. 2000. Logratio analysis and compositional distance. *Mathematical Geosciences*, **32**(3): 271–275. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1007529726302>
- Albanese S., Vivo B. de, Lima A., Cicchella D. 2007. Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, **93**(1): 21–34. DOI: 10.1016/j.gexplo.2006.07.006
- Albanese S., Sadeghi M., Lima A., Cicchella D., Dinelli E., Valera P., Falconi M., Demetriades A., Vivo B. de. 2015. GEMAS: Cobalt, Cr, Cu and Ni distribution in agricultural and grazing land soil of Europe. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 81–93. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.01.004
- Alkmim F. F. de. 2015. Geological background: A tectonic panorama of Brazil. *In: Hermelin M. (ed.). Landscapes and landforms of Colombia*. Dordrecht, Springer, p. 1–210. DOI: 10.1007/978-3-319-11800-0
- Almeida J. A., Dall’Agnol R., Rocha M. C. 2017. Tonalite–trondhjemite and Leucogranodiorite–granite Suites from the Rio Maria Domain, Carajás Province, Brazil: Implications for Discrimination and Origin of the Archean Na-granitoids. *The Canadian Mineralogist*, **55**(3): 437–456. DOI: <https://doi.org/10.3749/canmin.1600068>
- ALS Global 2020. *Schedule of Services & Fees – Geochemistry*. Disponível em: <https://www.alsglobal.com/-/media/als/resources/services-and-products/geochemistry/fee-schedules/als-geochemistry-fee-schedule-eur.pdf>. Acesso em: 01/07/2020.
- Alvarenga C. J. S., Moura C. A. V., Gorayeb P. S. S., Abreu F. A. M. 2000. Paraguay and Araguaia belts. *In: Cordani U.G., Milani E.J., Thomas Filho A., Campos D.A. (eds.). Tectonic Evolution of South America*. 31° International Geological Congress, Rio de Janeiro, p. 183-193.
- Alvares C. A., Stape J. L., Sentelhas P. C., Moraes Gonsalves J. L., Sparovek G. 2013. Koppen’s climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, **22**(6): 711–728. DOI: 10.1127/0941-2948/2013/0507.
- Anand R. R. & Paine M. 2002. Regolith geology of the Yilgarn Craton, Western Australia: implications for exploration. *Australian Journal of Earth Sciences*, **49**(1): 3–162. DOI: 10.1046/j.1440-0952.2002.00912.x.
- Ander E.L., Johnson C.C., Cave M.R., Palumbo-Roe B., Nathanail C.P., Lark R.M. 2013. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. *Science of the Total Environment*, **454–455**: 604–618. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.03.005
- Andrade M. S., Nakashima J., Podestá P. R. 1986. Depósito de manganês da Serra de Buritirama, Pará. *In: Schobbenhaus C. & Coelho C. E. S. (eds.). Principais depósitos minerais do Brasil*. DNP/Companhia Vale do Rio Doce, p. 153–166.

- Andrews J. E., Brimblecombe P., Jickells T. D., Liss P. S., Reid B. 2004. *An introduction to environmental chemistry*. United Kingdom, Wiley-Blackwell, 326 p.
- Araújo R. & Nogueira A. 2019. Serra Sul diamictite of the Carajás Basin (Brazil): A Paleoproterozoic glaciation on the Amazonian craton. *Geology*, **47**(12): 1166–1170. DOI: 10.1130/G46923.1
- Arioli E. E. & Andriotti J. L. S. 2007. Representatividade da amostragem na prospecção geoquímica. In: Licht O. A. B., Mello C. S. B., Silva C. R. (eds.). *Prospecção geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás*. Rio de Janeiro, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), p. 583–594.
- Arnett D. 1996. *Supernovae and nucleosynthesis*. Princeton, Princeton University Press, 496 p.
- Bäckström M., Karlsson S., Bäckman L., Folkesson L., Lind B. 2004. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research*, **38**(3): 720–732. DOI: 10.1016/j.watres.2003.11.006.
- Baize D. & Sterckeman T. 2001. Of the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. *Science of the Total Environment*, **264**(1-2): 127–139. DOI: 10.1016/S0048-9697(00)00615-X.
- Barber C. P., Cochrane M. A., Souza C. M., Laurance W. F. 2014. Roads, deforestation, and the mitigating effect of protected areas in the Amazon. *Biological Conservation*, **177**: 203–209. DOI: 10.1016/j.biocon.2014.07.004.
- Barnett V. & Lewis T. 1994. *Outliers in statistical data*. 3rd ed. New York, Wiley & Sons.
- Barros C. E. D. M., Dall’Agnol R., Barbey P., Boullier A. M. 1997. Geochemistry of the Estrela Granite Complex, Carajás region, Brazil: an example of an Archaean A-type granitoid. *Journal of South American Earth Sciences*, **10**(3-4): 321–330. DOI: 10.1016/S0895-9811(97)00017-5.
- Barros C. E. M., Sardinha A. S., Barbosa J. P. O., Macambira M. J. B., Barley P., Boullier A. 2009. Structure, petrology, geochemistry and zircon U/Pb and Pb/Pb geochronology of the synkinematic Archean (2.7 Ga) A-type Granitites from the Carajás Metallogenic Province, Northern Brazil. *The Canadian Mineralogist*, **47**(6): 1423–1440.
- Boente C., Albuquerque M. T. D., Fernández-Braña A., Gerassis S., Sierra C., Gallego J. R. 2018. Combining raw and compositional data to determine the spatial patterns of Potentially Toxic Elements in soils. *Science of the Total Environment*, **631–632**: 1117–1126. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.048.
- Bölviken B., Bogen J., Demetriades A., Vos W. de, Ebbing J., Hindel R., Langedal M., Locutura J., O’Connor P., Ottesen R. T., Pulkkinen E., Salminen R., Schermann O., Swennen R., Van der Sluys J., Volden T. 1996. Regional geochemical mapping of Western Europe towards the year 2000. *Journal of Geochemical Exploration*, **56**(2): 141–166. DOI: 10.1016/0375-6742(96)00025-8.
- Bowman C. A., Bobrowsky P. T., Selinus O. 2003. Medical geology: new relevance in the earth sciences. *Episodes*, **26**(4): 270–278. DOI: 10.18814/epiugs/2003/v26i4/001.
- Brasil. Conselho Nacional de Recursos Hídricos. *Resolução n. 32*, de 15 de outubro de 2003. Institui a Divisão Hidrográfica Nacional. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução n. 420*, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução n. 454*, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF.

Brito Neves B. B. & Cordani U. G. 1991. Tectonic evolution of South America during the Late Proterozoic. *Precambrian Research*, **53**(1-2): 23–40. DOI: 10.1016/0301-9268(91)90004-T

Buccianti A., Egozcue J. J., Pawlowsky-Glahn V. 2008. Another Look at the Chemical Relationships in the Dissolved Phase of Complex River Systems. *Mathematical Geosciences*, **40**(5): 475–488. DOI: 10.1007/s11004-008-9168-2

Buccianti A. & Grunsky E. 2014. Compositional data analysis in geochemistry: Are we sure to see what really occurs during natural processes? *Journal of Geochemical Exploration*, **141**: 1–5. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.03.022.

Bundschuh J., Maity J. P., Mushtaq S., Vithanage M., Seneweera S., Schneider J., Bhattacharya P., Khan N. I., Hamawand I., Guilherme L. R. G., Reardon-Smith K., Parvez F., Morales-Simfors N., Ghaze S., Pudmenzky C., Kouadio L., Chen C. Y. 2017. Medical geology in the framework of the sustainable development goals. *Science of the Total Environment*, **581–582**: 87–104. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.208

Cadastro Nacional de Unidades de Conservação – CNUC & Ministério do Meio Ambiente MMA. 2019. *Dados georreferenciados do cadastro nacional de unidades de conservação*. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/areas-protegidas/cadastro-nacional-de-ucs/dados-georreferenciados.html>. Acesso em: 01/05/2019.

Calado B. O. 2016. *Atlas geoquímico do estado do Ceará*. Rio de Janeiro, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 157 p.

Caritat P. 2011. *The national geochemical survey of Australia*. Lefkosia, Geochemical Atlas of Cyprus Symposium, 55 p.

Caritat P. & Cooper M. 2016. A continental-scale geochemical atlas for resource exploration and environmental management: The National Geochemical Survey of Australia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **16**(1): 3–13. DOI: 10.1144/geochem2014-322.

Caritat P. & Mann A. 2019. An improved method for assessing the degree of geochemical similarity (DOGS2) between samples from multi-element geochemical datasets. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **19**: 58–73. DOI: 10.1144/geochem2018-021.

Caritat P., Lech M. E., McPherson A. A. 2008. Geochemical mapping ‘down under’: selected results from pilot projects and strategy outline for the National Geochemical Survey of Australia. *Geochemistry Explor. Environ. Anal.*, **8**(3-4): 301–312. DOI: 10.1144/1467-7873/08-178.

Caritat P., Simpson T., Woods B. 2019. Predictive Soil Provenancing (PSP): An innovative forensic soil provenance analysis tool. *Journal of Forensic Sciences*, **64**(5): 1359–1369. DOI: 10.1111/1556-4029.14060.

- Caritat P., Reimann C., Smith D. B., Wang X. 2018. Chemical elements in the environment: multi-element geochemical datasets from continental- to national-scale surveys on four continents. *Applied Geochemistry*, **89**: 150–159. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.11.010.
- Caritat P., Reimann C., Bogatyrev I., Chekushin V., Finne T. E., Halleraker J. H., Kashulina G., Niskavaara H., Pavlov V., Äyräs M. 2001. Regional distribution of Al, B, Ba, Ca, K, La, Mg, Mn, Na, P, Rb, Si, Sr, Th, U and Y in terrestrial moss within a 188,000 km² area of the central Barents region: Influence of geology, seaspray and human activity. *Applied Geochemistry*, **16**: 137–159. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00026-3.
- Carranza E. J. M. 2011. Geochemical sampling for geological–environmental studies. *Journal of Geochemical Exploration*, **111**: 57–58. DOI: 10.1016/j.gexplo.2011.09.010.
- Carranza E. J. M. 2008. Geochemical anomaly and mineral prospectivity mapping in GIS. [S.l.], Elsevier Science, 368 p.
- Cave M. R., Johnson C. C., Ander E., Palumbo-Roe B. 2012. *Methodology for the determination of normal background contaminant concentrations in English soils*. British Geological Survey Commissioned Report, CR/12/003, 42 p.
- Chen J., Zhang X., Hron K., Templ M., Li S. 2018. Regression imputation with Q-mode clustering for rounded zero replacement in high-dimensional compositional data. *Journal of Applied Statistics*, **45**: 2067–2080. DOI: 10.1080/02664763.2017.1410524
- Cheng Q. 2007. Mapping singularities with stream sediment geochemical data for prediction of undiscovered mineral deposits in Gejiu, Yunnan Province, China. *Ore Geology Reviews*, **32**: 314–324. DOI: 10.1016/j.oregeorev.2006.10.002
- Cheng Z., Xie X., Yao W., Feng J., Zhang Q., Fang J. 2014. Multi-element geochemical mapping in Southern China. *Journal of Geochemical Exploration*, **139**: 183–192. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.06.003
- Ciminelli V. S. T., Antônio D. C., Caldeira C. L., Freitas E. T. F., Delbem I. D., Fernandes M. M., Gasparon M., Ng J. C. 2018. Low arsenic bioaccessibility by fixation in nanostructured iron (Hydr)oxides: Quantitative identification of As-bearing phases. *Journal of Hazardous Materials*, **353**: 261–270. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.03.037
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM. 2012. *Projeto avaliação do potencial dos recursos minerais estratégicos do Brasil: área Carajás Oriental*. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 12/10/2018.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM. 2013. *Projeto metalogenia das províncias minerais do Brasil: área Sapucaia*. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em: 12/10/2018.
- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM. 2019. *Geochemistry* Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/en/Geology/Geochemistry-513.html>. Acesso em: 13/11/2019.
- Connor J. J., Keith J. R., Anderson B. M. 1976. Trace-metal variation in soils and sagebrush in the Powder River Basin, Wyoming and Montana. *Journal of Research of the United States Geological Survey*, **4**: 49–59.
- Cordani U. G. & Teixeira W. 2007. Proterozoic accretionary belts in the Amazonian Craton. In: Hatcher R. D. J., Carlson M. P., McBride J. H., Martinez Catalán J. R. (eds.). *The 4D Framework of Continental Crust*. Boulder, Geological Society of America, p. 297–320.
- Correa R. T. 2019. *Mapa de anomalia radiométrica do Brasil*. Escala 1:5.000.000. 3 ed. Brasília, SBG-CPRM, Serviço Geológico do Brasil.

- Costa R. V., Leite M. G. P., Mendonça F. P. C., Junior H. A. N. 2015. Geochemical mapping of arsenic in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. *Geosciences*, **68**(1): 43–51. DOI: 10.1590/0370-44672015680077
- Cunha F. G. da, Shintaku I. 2011. Levantamento geoquímico de baixa densidade no Estado do Espírito Santo. *In: 13 Congresso Brasileiro de Geoquímica*. Gramado, p. 1–4.
- Cunha F. G. da, Viglio E. P. 2015. *Atlas geoquímico da bacia do rio Subaé: estado da Bahia*. Salvador, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 163 p.
- Dall’Agnol R., Cunha I. R. V. da, Guimarães F. V., Oliveira D. C. de, Teixeira M. F. B., Feio G. R. L., Lamarão C. N. 2017. Mineralogy, geochemistry, and petrology of Neoproterozoic ferroan to magnesian granites of Carajás Province, Amazonian Craton: The origin of hydrated granites associated with charnockites. *Lithos* **277**: 3–32. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2016.09.032>
- Dall’Agnol R., Oliveira D.C., Guimarães F.V., Gabriel E.O., Feio G.R.L., Lamarão C.N., Althoff F.J., Santos P.A., Teixeira M.F., Silva A.C., Rodrigues D.S., Santos, M.J.P. Silva C.R.P., Santos R.D., Santos P.J.L. 2013. Geologia do subdomínio de transição do Domínio Carajás – implicações para a evolução arqueana da Província Carajás – Pará. *In: 13 Simpósio de Geologia Da Amazônia*. SBG, Belém, p. 1082–1085.
- Dall’Agnol R., Teixeira N.P., Rämö O.T., Moura C.A. V, Macambira M.J.B., Oliveira D.C. 2005. Petrogenesis of the Paleoproterozoic rapakivi A-type granites of the Archean Carajás metallogenic province, Brazil. *Lithos*, **80**: 101–129. DOI: 10.1016/j.lithos.2004.03.058
- Darnley A. G. 1997. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. *Journal of Geochemical Exploration*, **60**: 1–5. DOI: 10.1016/S0375-6742(97)00020-4
- Darnley A. & Garrett R.G. (eds.). 1990. International Geochemical Mapping – IGCP Project 259. *Journal of Geochemical Exploration*, **39**(1/2): 253 p.
- Darnley A. G., Bjiirklund A., Belviken B., Gustavsson N., Koval P.V., Plant J.A., Steenfelt A., Tauchid M., Xuejing X., Xie X. 1995. *A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management. Recommendations for International Geochemical Mapping – Final Report of IGCP Project 259*.
- Demetriades A., Birke M., Albanese S., Schoeters I., Vivo, B. 2015. Continental, regional and local scale geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 1–5. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.02.011
- Demetriades A., Reimann C., Filzmoser P. 2014. Evaluation of GEMAS project quality control results. *In: Reimann C., Birke M., Demetriades A., Filzmoser P., O'Connor P. Chemistry of Europe’s agricultural soils, part A: methodology and interpretation of the GEMAS data set, Geologisches Jahrbuch Reihe B, Band B 102*. Stuttgart, Schweizerbart Science Publishers, p. 47–60.
- Demetriades A., Smith D., Wang X. 2018. General concepts of geochemical mapping at global, regional, and local scales for mineral exploration and environmental purposes. *Geochimica Brasiliensis*, **32**: 136–179. DOI: 10.21715/gb2358-2812.2018322136
- Drličková G., Vaculík M., Matejkovič P., Lux A. 2013. Bioavailability and toxicity of arsenic in Maize (*Zea mays* L.) Grown in Contaminated Soils. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*: **91**: 235–239. DOI: 10.1007/s00128-013-1035-2
- Eggen O. A., Reimann C., Flem B. 2019. Reliability of geochemical analyses: Deja vu all over again. *Science of the Total Environment*, **670**: 138–148. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.185

Egozcue J. J., Pawlowsky-Glahn V., Mateu-Figueras G., Barceló-Vidal C. 2003. Isometric Logratio Transformations for Compositional Data Analysis. *Mathematical Geosciences*, **35**: 279-300. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:102381821>

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) Amazônia Oriental & Embrapa Solos. 2016. *Solos das áreas alteradas do estado do Pará. Sistema Interativo de Análise Geoespacial da Amazônia Legal (Siageo Amazônia)*. Disponível em: https://www.amazonia.cnptia.embrapa.br/publicacoes_estados/Para/Aptidao_Solos/Mapas_de_solos_e_aptidao_agricola_das_areas_alteradas_do_Para.pdf. Acesso em: 01/07/2019.

Epskamp S., Costantini G., Haslbeck J., Cramer A. O. J., Waldorp L. J., Schmittmann V. D., Borsboom D. 2018. qgraph: Graph Plotting Methods, Psychometric Data Visualization and Graphical Model Estimation. DOI: 10.18637/jss.v048.i04

Esri 2016. *ArcGIS 10.4 for Desktop*. Disponível em: <https://www.esri.com/en-us/home>. Acesso em: 02/06/2018.

Faraco M. T. L., Marinho P. A. C., Vale A. G., Costa E. J. S., Maia R. G. N., Ferreira A. L., Valente C. R., Lacerda Filho J. V., Moreton L. C., Camargo M. A., Vasconcelos A. M., Oliveira M., Oliveira I. W. B., Abreu Filho W. A., Gomes I. P. 2004. Folha SB.22-Araguaia. In: Schobbenhaus C., Gonçalves J. H., Santos J. O. S., Abram M. B., Leão Neto R., Matos G. M. M., Vidotti R. M., Ramos M. A. B., Jesus J. D. A. (eds.), *Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Sistema de Informações Geográficas. Programa Geologia do Brasil*. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), Brasília.

Faraco M. T. L., Vale A. G., Santos J. O. S., Luzardo R., Ferreira A. L., Oliveira M., Marinho P. A. C. 2005. Levantamento geológico da região ao norte da província Carajás. In: Horbe A. & Souza W. (eds.). *Contribuições à Geologia da Amazônia*. [S.l.], p. 16–31.

Feio & G. R. L. & Dall’Agnol R. 2012. Geochemistry and petrogenesis of the Mesoarchean granites from the Canaã dos Carajás area, Carajás Province, Brazil: Implications for the origin of Archean granites. *Lithos*, **154**: 33–52. DOI: 10.1016/j.lithos.2012.06.022

Feio G. R. L., Dall’Agnol R., Dantas E. L., Macambira M. J. B., Gomes A. C. B., Sardinha A. S., Oliveira D. C., Santos R. D., Santos P. A. 2012. Geochemistry, geochronology, and origin of the Neoproterozoic Planalto Granite suite, Carajás, Amazonian Craton: A-type or hydrated charnockitic granites? *Lithos*, **151**: 57–73. DOI: 10.1016/j.lithos.2012.02.020

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 Research*, **227**: 157–185. DOI: 10.1016/j.precamres.2012.04.007

Ferraz G. A. S., Avelar R. C., Bento N. L., Souza F. R., Ferraz P. F. P., Damasceno F. A., Barbari M. 2019. Spatial variability of soil fertility attributes and productivity in a coffee crop farm. *Agronomy Research*, **17**: 1630–1638. DOI: <https://doi.org/10.1515/ar.19.142>

Filzmoser P. 2015. StatDA: Statistical Analysis for Environmental Data. Disponível em: <https://cran.r-project.org/web/packages/StatDA/index.html>. Acesso em: 02/03/2018.

Filzmoser P., Hron K., Reimann C. 2010. The bivariate statistical analysis of environmental (compositional) data. *Science of the Total Environment*, **408**: 4230–4238. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.05.011>

Filzmoser P., Hron K., Reimann C. 2009. Principal component analysis for compositional data with outliers. *Environmetrics*, **20**: 621–632. DOI: 10.1002/env.966

- Fortescue J. A. C. 1992. Landscape geochemistry: retrospect and prospect-1990. *Applied Geochemistry*, **7**: 1–53. DOI: 10.1016/0883-2927(92)90012-R
- Freitas E. T. F., Montoro L. A., Gasparon M., Ciminelli V. S. T. 2015. Natural attenuation of arsenic in the environment by immobilization in nanostructured hematite. *Chemosphere*, **138**: 340–347. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.05.101
- Freitas E. T. F., Stroppa D. G., Montoro L. A., Mello J. W. V., Gasparon M., Ciminelli V. S. T. 2016. Arsenic entrapment by nanocrystals of Al-magnetite: The role of Al in crystal growth and As retention. *Chemosphere*, **158**: 91–99. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.05.044
- Friske P. W. B., Rencz A. N., Ford K. L., Kettles I. M., Garrett R. G., Grunsky E. C., McNeil R. J., Klassen R. A. 2013. Overview of the Canadian component of the North American Soil Geochemical Landscapes Project with recommendations for acquiring soil geochemical data for environmental and human health risk assessments. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **13**: 267–283. DOI: 10.1144/geochem2012-140
- Fundação Nacional do Índio - FUNAI. 2019. *Shapefile das terras indígenas e terras indígenas em estudos. Geoprocessamento*. Disponível em: <http://www.funai.gov.br/index.php/shape>. Acesso em: 05/01/2019.
- Gabriel E. O., Oliveira D. C. 2014. Geologia, petrografia e geoquímica dos granitoides arqueanos de alto magnésio da região de Água Azul do Norte, porção sul do Domínio Carajás, Pará. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **8**(2): 153-176.
- Galili T., Sidi J., O'Callaghan A., Benjamini Y. 2018. Interactive Cluster Heat Maps Using “plotly”.
- Galletti A. & Maratea A. 2016a. Numerical stability analysis of the centered log-ratio transformation. *In: 12th International Conference on Signal-Image Technology & Internet-Based Systems*. Naples, p. 4. DOI: 10.1109/SITIS.2016.119
- Galletti A. & Maratea A. 2016b. A Bound for the Accuracy of Sensors Acquiring Compositional Data. *Procedia Computer Science*, **98**: 485–490. DOI: 10.1016/j.procs.2016.09.081
- Gałaszka A. 2007. Different approaches in using and understanding the term “Geochemical background” - Practical implications for environmental studies. *Polish Journal of Environmental Studies*, **16**: 389–395.
- Gałaszka A. & Migaszewski Z. M. 2012. Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia*, **42**: 7–17. DOI: 10.2478/v10002-011-0002-y
- Gałaszka A., Migaszewski Z. M., Zalasiewicz J. 2014. Assessing the Anthropocene with geochemical methods. *Geological Society of London*, **395**: 221–238. DOI: 10.1144/SP395.5
- Garrels R. M., Christ C. L. 1965. *Solution, minerals and equilibria*. San Francisco, Freeman, Cooper & Company, 450 p.
- Generalic Eni 2020. "Download printable materials." *EniG. Periodic Table of the Elements. KTF-Split*. Disponível em: <https://www.periodni.com/download.html>. Acesso em: 03/03/2020.
- Gibb A. K., Wirth K. R., Hirata K. H., Olszewski Junior W. J. 1986. Age and composition of the Grão Para Group volcanics, Serra dos Carajás, Brazil. *Revista Brasileira de Geociências*, **16**: 201–211.
- Gorayeb P. S. S. 1981. *Evolução geológica da região de Araguacema-Pequizeiro (GO), Brasil*. Dissertação, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, 111 p.

- Gorayeb, P. S. S. & Pamplona, L. J. P. 2010. O metamorfismo de baixo grau da porção oeste do Cinturão Araguaia: região de Araguacema-Conceição do Araguaia e Serra do Tapa. *In: SBG, 45° Congresso Brasileiro de Geologia*. Belém.
- Gosar M., Šajn R., Bavec Š., Gaberšek M., Pezdir V., Miler M. 2019. Geochemical background and threshold for 47 chemical elements in Slovenian topsoil. *Geologija*, **62**: 5–57. DOI: 10.5474/geologija.2019.001
- Gough L. P. & Crock J. G. 1997. Distinguishing between natural geologic and anthropogenic trace element sources, Denali National Park and Preserve. *In: Dumoulin, J.A., Gray, J.E. (eds.), Geologic Studies in Alaska by the U.S. Geological Survey, 1995*. U.S. Geological Survey Professional Paper 1574, p. 57-71.
- Gough L. P., Erdman J. A. 1983. Baseline Elemental Concentrations for Big Sagebrush from Western U.S.A. *Journal of Range Management*, **36**: 718. DOI: 10.2307/3898194
- Gross J. & Ligges U. 2015. nortest: Tests for Normality.
- Grunsky E. C. & Caritat P. 2017. Advances in the Use of Geochemical Data for Mineral Exploration. *In: Tschirhart, V., Thomas, M.D. (eds.), Proceedings of Exploration 17: Sixth Decennial International Conference on Mineral Exploration*. p. 441–456.
- Grunsky E. C. & Caritat P. 2019. State-of-the-art analysis of geochemical data for mineral exploration. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **20**(2): 217-232. DOI: 10.1144/geochem2019-031
- Guan Y., Shao C., Ju, M. 2014. Heavy metal contamination assessment and partition for industrial and mining gathering areas. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **11**: 7286–7303. DOI: 10.3390/ijerph110707286
- Hamid G. A. 2020. *ICP/AAS comparison*. www.elementaleg.com. Acesso em:: 02/06/2020.
- Hawkes H. E. & Bloom H. 1956. Heavy metals in stream sediment used as exploration guides. *Minerals Engineering*, **8**: 1121–1126.
- Hawkes H. E. & Webb J. S. 1962. *Geochemistry in mineral exploration*. New York, Harper & Row, 415 p.
- Helsel D. R. 2005. *Nondetects and Data Analysis. Statistics for Censored Environmental Data*. New York, John Wiley & Sons, Inc, 250 p.
- Helsel D. R. & Hirsch R. M. 1992. *Statistical Methods in Water Resources*. Amsterdam, Elsevier Science, 546 p.
- Hillel D. 2008. Soil physical attributes. *In: Soil in the Environment*. Elsevier, p. 55–77. DOI: 10.1016/B978-0-12-348536-6.50010-1
- Hosseini-Dinani H., Mokhtari A. R., Shahrestani S., Vivo B. 2019. Sampling Density in Regional Exploration and Environmental Geochemical Studies: A Review. *Natural Resources Research*, **28**: 967–994. DOI: 10.1007/s11053-018-9431-2
- Hron K., Templ M., Filzmoser P. 2010. Imputation of missing values for compositional data using classical and robust methods. *Computational Statistics & Data Analysis*, **54**: 3095–3107. DOI: 10.1016/j.csda.2009.11.023

- Ibañez H. C., Melanda V. S., Gerber V. K. Q., Licht O. A. B., Ibañez M. V. C., Aguiar Júnior T. R., Mello R. G., Komechen H., Andrade D. P., Picharski G. L., Figueiredo D. P. G., Pianovski M. A. D., Figueiredo M. M. O., Custódio G., Parise I. Z. S., Castilho L. M., Paraizo M. M., Edinger C., Fiori C. M.C. M., Pedrini H., Kiesel Filho N., Fabro A. L. M. R., Fachin R. D., Ogradowski K. R. P., Parise G. A., Saldiva P. H. N., Legal E. F., Rosati R., Rodriguez-Galindo C., Ribeiro R. C., Zambetti G. P., Lalli E., Figueiredo B. C. 2019. Spatial trends in congenital malformations and stream water chemistry in Southern Brazil. *Science of the Total Environment*, **650**: 1278–1291. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.09.061
- Ichikawa S., Nakamura T. 2016. Solid Sample Preparations and Applications for X-Ray Fluorescence Analysis. *In: Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester, John Wiley & Sons, Ltd, p. 1–22. DOI: 10.1002/9780470027318.a9562
- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística – IBGE. 2010. *Censo Demográfico 2010, dados por setor censitário*. Disponível em: <https://censo2010.ibge.gov.br/noticias-censo.html?busca=1&id=1&idnoticia=2501&t=ibge-lanca-mapa-densidade-demografica-2010&view=noticia>. Acesso em: 02/08/2019.
- International Union of Geological Sciences – IUGS & Commission on Global Geochemical Baselines – CGGB. 2018. 2017 Annual Report of the International Union of Geological Sciences Commission on Global Geochemical Baselines.
- Irons J. R., Weismiller R. A., Petersen G. W. 1989. Soil reflectance. *In: Theory and Applications of Optical Remote Sensing*. New York, John Wiley & Sons Inc., p. 66–106.
- Johnson C. C., Ander E. L., Cave M. R., Palumbo-Roe B. 2012. Normal background concentrations (NBCs) of contaminants in English soils: final project report. Br. Geol. Surv. Comm. Rep. CR/12/035, 40.
- Johnson C. C. & Demetriades A. 2011. Urban Geochemical Mapping: A Review of Case Studies in this Volume. *In: Johnson C. C., Demetriades A., Locutura J., Ottesen R. T. (eds.). Mapping the Chemical Environment of Urban Areas*, [S.l.], John Wiley & Sons, Ltd, p. 7–27. DOI: 10.1002/9780470670071.ch2
- Johnson R. A., & Wichern D. W. 2007. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. [S.l.], Pearson, 808 p.
- Jordan G., Petrik, A., Vivo B., Albanese S., Demetriades A., Sadeghi M. 2018. GEMAS: Spatial analysis of the Ni distribution on a continental-scale using digital image processing techniques on European agricultural soil data. *Journal of Geochemical Exploration*, **186**: 143–157. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.11.011
- Kabata-Pendias A. & Mukherjee A. B. 2007. *Trace elements from soil to human*. Berlin Heidelberg, Springer. 550 p. DOI: 10.1007/978-3-540-32714-1
- Kabata-Pendias A. & Pendias H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, CRC Press, 403 p. DOI: 10.1201/b10158-25
- Keith L. H., Crummett W., Deegan J., Libby R. A., Taylor J. K., Wentler G. 1983. Principles of environmental analysis. *Analytical Chemistry*, **55**: 2210–2218. DOI: 10.1021/ac00264a003
- Kentucky Energy and Environment Cabinet. 2004. *Kentucky Guidance for Ambient Background Assessment*. Disponível em: <https://eec.ky.gov/Environmental-Protection/Waste/superfund/Pages/sfguidanceforms.aspx> Acesso em: 06/02/2020.
- Koch, G.S., Link, R.F. 2002. *Statistical analysis of geological data*. [S.l.], Dover Publications, 832 p.

- Koljonen T. (ed.). 1992. *Geochemical Atlas of Finland, Part 2: Till*. Espoo, Geological Survey of Finland, 218 p.
- Lancianese V. & Dinelli E. 2015. Different spatial methods in regional geochemical mapping at high density sampling: An application on stream sediment of Romagna Apennines, Northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 143–155. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.12.014>
- Larizzati J. H., Marques E. D., Silveira F. V. 2014. *Mapeamento geoquímico do Quadrilátero Ferrífero e seu entorno – MG*. Rio de Janeiro: CPRM. (Informe de Recursos Minerais, Rio de Janeiro, n. 2)
- Larizzati J. H., Marques E., Silveira F. 2018. Geochemical Mapping of Iron Quadrangle region by active stream sediments, State of Minas Gerais, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **32**: 268–292. DOI: 10.21715/gb2358-2812.2018322268
- Laurance W. F., Goose M., Laurance S. G. W. 2009. Impacts of roads and linear clearings on tropical forests. *Trends in Ecology & Evolution*, **24**: 659–669. DOI: 10.1016/j.tree.2009.06.009
- Lepeltier C. 1969. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, **64**: 538–550.
- Li X. & Feng L. 2012. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. *Atmospheric Environment*, **47**: 58–65. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2011.11.041
- Licht O. A. B. 2001. *A geoquímica multielementar na gestão ambiental. Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no estado do Paraná, Brasil*. Tese, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, 238 p.
- Licht O. A. B. 2005. Human health risk areas in the State of Paraná, Brazil: results from low geochemical mapping. *TERRÆ*, **2**: 9–19.
- Licht O. A. B. 2018. Multiscale, multimedia and multi-element geochemical mapping of the State of Paraná, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **32**: 209–242. DOI: 10.21715/GB2358-2812.2018322209
- Licht O. A. B., Xuejing X., Qin Z., Miyazawa M., Ferreira F. J. F., Plawiak R. A. B. 2006. Average reference values of geochemical and geophysical variables in stream sediments and soils, state of Paraná, Brazil. *Boletim Paranaense de Geociências*, **58**: 59–87.
- Lide D. R. 1996. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1996-1997*. 77 ed. Boca Raton, CRC Press, 2496 p.
- Lilliefors H. W. 1967. On the Kolmogorov-Smirnov Test for normality with mean and variance unknown. *Journal of the American Statistical Association*, **62**: 399–402.
- Lima A., Vivo, B., Cicchella, D., Cortini, M., Albanese, S. 2003. Multifractal IDW interpolation and fractal filtering method in environmental studies: An application on regional stream sediments of (Italy), Campania region. *Applied Geochemistry*, **18**: 1853–1865. DOI: 10.1016/S0883-2927(03)00083-0
- Lins C. A. C., Souza F. J. C. de, Oliveira J. E. de, Frizzo S. J. 2005. Projeto Piloto - *Mapa Geoquímica Internacional, escala 1:5.000.000, Projeto Piloto Mapa Geoquímico Internacional*. Recife, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 537 p.

- Liu Y., Cheng Q., Zhou K., Xia Q., Wang X. 2016. Multivariate analysis for geochemical process identification using stream sediment geochemical data: A perspective from compositional data. *Geochemical Journal*, **50**: 293–314. DOI: 10.2343/geochemj.2.0415
- Liu X., Wang X., Caritat P., Salminen R. 2015. Reprint of “Comparison of datasets obtained by global-scale geochemical sampling in Australia, China and Europe.” *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 6–16. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.04.003
- Long E. R. & Morgan L. G. 1990. *The potential for biological effects of sediment-sorbed contaminants tested in the National Status and Trends Program*. NOAA Tech. Memo. NOS OMA 52. Seattle, US National Oceanic and Atmospheric Administration, 175 p.
- Lopes G., Costa E. T. S., Penido E. S., Sparks D. L., Guilherme L. R. G. 2015. Binding intensity and metal partitioning in soils affected by mining and smelting activities in Minas Gerais, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, **22**: 13442–13452. DOI: 10.1007/s11356-015-4613-5
- Lopes Júnior I. 2007. *Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente*. 2 ed. São Paulo, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 77 p.
- Macambira M. J. B., Vasquez M. L., Silva D. C. C. da, Galarza M. A., Barros C. E. M., Camelo J. F. 2009. Crustal growth of the central-eastern Paleoproterozoic domain, SW Amazonian Craton: Juvenile accretion vs. reworking. *Journal of South American Earth Sciences*, **27**: 235–246. DOI: 10.1016/j.jsames.2009.02.001
- MacDonald D. D., Ingersoll C. G., Berger T. A. 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **39**, 20–31. DOI: 10.1007/s002440010075
- Machado N., Lindenmayer Z. G., Krogh T. E., Lindenmayer D. 1991. U-Pb geochronology of Archean magmatism and basement reactivation in the Carajás area, Amazon shield, Brazil. *Precambrian Research*, **49**: 329–354. DOI: 10.1016/0301-9268(91)90040-H
- Mann A. W. 2010. Strong versus weak digestions: Ligand-based soil extraction geochemistry. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **10**: 17–26. DOI: 10.1144/1467-7873/09-216
- Mann A., Reimann C., de Caritat P., Turner N., Birke M. 2015. Mobile Metal Ion[®] analysis of European agricultural soils: bioavailability, weathering, geogenic patterns and anthropogenic anomalies. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **15**: 99–112. DOI: 10.1144/geochem2014-279
- Marangoanha B., Oliveira D. C. de, Oliveira V. E. S. de, Galarza M. A., Lamarão C. N. 2019. Neoproterozoic A-type granitoids from Carajás province (Brazil): New insights from geochemistry, geochronology and microstructural analysis. *Precambrian Research*, **324**: 86–108. DOI: 10.1016/j.precamres.2019.01.010
- Martín-Fernández J. A., Hron K., Templ M., Filzmoser P., Palarea-Albaladejo J. 2012. Model-based replacement of rounded zeros in compositional data: Classical and robust approaches. *Computational Statistics & Data Analysis*, **56**: 2688–2704. DOI: 10.1016/j.csda.2012.02.012
- Martins P. L. G., Toledo C. L. B., Silva A. M., Chemale F., Santos J. O. S., Assis L. M. 2017. Neoproterozoic magmatism in the southeastern Amazonian Craton, Brazil: Petrography, geochemistry and tectonic significance of basalts from the Carajás Basin. *Precambrian Research*, **302**: 340–357. DOI: 10.1016/j.precamres.2017.10.013
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. 2000. Geochemical background—can we calculate it? *Environmental Geology*, **39**: 990–1000.

- Mazhari S. A., Sharifiyan Attar, R., Haghghi F. 2017. Heavy metals concentration and availability of different soils in Sabzevar area, NE of Iran. *Journal of African Earth Sciences*, **134**: 106–112. DOI: 10.1016/j.jafrearsci.2017.06.017
- McKinley J. M., Hron K., Grunsky E. C., Reimann C., Caritat P., Filzmoser P., van den Boogaart K. G., Tolosana-Delgado R. 2016. The single component geochemical map: Fact or fiction? *Journal of Geochemical Exploration*, **162**: 16–28. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.12.005
- Mello M. A. R. 2012. *Qual teste estatístico devo usar? Sobrevivendo na ciência, um pequeno manual para a jornada do cientista*. Disponível em: <https://marcoarmello.wordpress.com/2012/05/17/qualteste/>. Acesso em: 24/03/2020.
- Melo G. H. C., Monteiro L. V. S., Xavier R. P., Moreto C. P. N., Santiago E. S. B., Dufrane A., Aires B., Santos A. F. F. 2016. Temporal evolution of the giant Salobo IOCG deposit, Carajás Province (Brazil): constraints from paragenesis of hydrothermal alteration and U-Pb geochronology. *Mineralium Deposita*, **52**: 709–732.
- Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR, 2001. *Atlas geoquímico do Paraná*. Curitiba, MINEROPAR, 80 p.
- Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR, 2005a. *Levantamento geoquímico multielementar do estado do Paraná, Geoquímica de solo - Horizonte B: Relatório final de projeto. Volume 1*. Curitiba, MINEROPAR, 411 p.
- Minerais do Paraná S.A. - MINEROPAR, 2005b. *Levantamento geoquímico multielementar do estado do Paraná, Geoquímica de solo - Horizonte B: Relatório final de projeto. Volume 2*. Curitiba, MINEROPAR, 453 p.
- Monteiro L. V. S., Xavier R. P., Hitzman M. W., Juliani C., de Souza Filho C. R., Carvalho E. de 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**(3): 317-336 DOI: 10.1016/j.oregeorev.2008.01.003
- Moraes, A. M., Sahoo P. K., Guimarães J. T. F., Leite A. S., Salomão G. N., Souza-Filho P. W. M. e, Nascimento-Junior W., Dall’Agnol R. 2020. Multivariate statistics and geochemical approaches for understanding source-sink relationship - a case study from close-basin lakes in Southeast Amazon. *Journal of South American Earth Sciences*, **99**: 102497. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102497>
- Moreto C. P. N., Monteiro L. V. S., Xavier R.P., Creaser R. A., DuFrane S. A., Melo G. H. C., Silva M. A., Tassinari C. C. G., Sato K. 2014. Timing of multiple hydrothermal events in the iron oxide-copper-gold deposits of the Southern Copper Belt, Carajás Province, Brazil. *Mineralium Deposita*, **50**: 517–546. DOI: 10.1007/s00126-014-0549-9
- Moreto C. P. N., Monteiro L. V. S., Xavier R. P., Creaser R. A., DuFrane S. A., Tassinari C. C. G., Sato K., Kemp A. I. S., Amaral W. S. 2015. Neoproterozoic and Paleoproterozoic iron oxide-copper-gold events at the Sossego deposit, Carajás Province, Brazil: Re-Os and U-Pb geochronological evidence. *Economic Geology*, **110**: 809–835. DOI: 10.2113/econgeo.110.3.809
- Moura C. A. & Gaudette H. E. 1993. Evidence of brasiliano/panafrican deformation in the Araguaia belt: implication for Gondwana evolution. *Revista Brasileira de Geociências*, **23**: 117–123. DOI: 10.25249/0375-7536.1993232117123
- Mrvić V., Kostić-Kravljanić L., Zdravković M., Koković N., Perović V., Čakmak D., Nikoloski M. 2011. Methods for assessment of background limit of Ni and Cr in soils of eastern Serbia. *Ratarstvo i povrtarstvo*, **48**: 189–194.

- Nahon D. & Tardy Y. 1992. The ferruginous laterites. *In: Butt, C.R.M., Zeegers, H. (eds.), Regolith Exploration Geochemistry in Tropical and Subtropical Terrains. Handbook of Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p. 25–40.
- Nakić Z., Posavec K., Bačani A. 2007. A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Ground Water*, **45**: 642–647. DOI: 10.1111/j.1745-6584.2007.00325.x
- Nakić Z., Posavec K., Parlov J. 2010. Model-based objective methods for the estimation of groundwater geochemical background. *AQUAmundi*, **1**: 65–72. DOI: 10.4409/Am-010-10-0010
- Nascimento F. S., Freire G. S. S., Miola B. 2010. Geochemistry of marine sediments of the Brazilian Northeastern continental shelf. *Brazilian Journal of Oceanography*, **58**: 01–11. DOI: 10.1590/S1679-87592010000600002
- Naval Facilities Engineering Command – NAVFAC. 2002. Guidance for environmental background analysis, Volume 1: Soil. NFESC User’s Guide: UG-2049-ENV. Washington.
- Nepstad D. C., de Carvalho C. R., Davidson E. A., Jipp P. H., Lefebvre P. A., Negreiros G. H., da Silva E. D., Stone T. A., Trumbore S. E., Vieira S. 1994. The role of deep roots in the hydrological and carbon cycles of Amazonian forests and pastures. *Nature*, **372**: 666–669. DOI: 10.1038/372666a0
- Nieto P., Custodio E., Manzano M. 2005. Baseline groundwater quality: a European approach. *Environmental Science & Policy*, **8**: 399–409. DOI: 10.1016/j.envsci.2005.04.004
- Nogueira A. C. R., Truckenbrodt W., Pinheiro R. V. L. 1995. Formação Águas Claras, Pré-Cambriano da Serra dos Carajás: redescrição e redefinição litoestratigráfica. *Boletim do Museu Paraense Emílio Goeldi*, **7**: 177–197.
- Norrström A. C. 2005. Metal mobility by de-icing salt from an infiltration trench for highway runoff. *Applied Geochemistry*, **20**: 1907–1919. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2005.06.002
- Olesik J. W. 1991. Elemental analysis using ICP-OES and ICP/MS. *Analytical Chemistry*, **63**: 12A-21A. DOI: 10.1021/ac00001a001
- Ottesen R. T., Bogen J., Bølviken B., Volden T. 1989. Overbank sediment: a representative sample medium for regional geochemical mapping. *Journal of Geochemical Exploration*, **32**: 257–277. DOI: 10.1016/0375-6742(89)90061-7
- Paixão M., Gorayeb P. S. de S. 2014. Metalogênese da Faixa Araguaia. *In: Silva M. G. (ed.), Metalogênese Das Províncias Tectônicas Brasileiras*. Brasília, Serviço Geológico do Brasil (CPRM), p. 25.
- Palarea-Albaladejo J., Martín-Fernández J. A., Gómez-García J. 2007. A Parametric Approach for Dealing with Compositional Rounded Zeros. *Mathematical Geosciences*, **39**: 625–645. DOI: 10.1007/s11004-007-9100-1
- Palumbo-Roe B., Ander L., Cave M., Johnson C., Cooper M. 2016. Background concentrations in mineralised catchments in Northern Ireland: assessment of “pressures” on water bodies in fulfilment of Water Framework Directive objectives. *In: Young, M.E. (Ed.), Unearthed: Impacts of the Tellus Surveys of the North of Ireland*. Dublin, Royal Irish Academy, p. 293–302. DOI: 10.3318/978-1-908996-88-6.ch23
- Pamplona L. J. P. & Gorayeb P. S. S. 2010. O metamorfismo no extremo leste do Cinturão Araguaia, Região de Xambioá-Araguanã. *In: 45° Congresso Brasileiro de Geologia*. Sociedade Brasileira de Geologia, Belém.

- Pawlowsky V., Olea R. A., Davis J. C. 1995. Estimation of regionalized compositions: A comparison of three methods. *Mathematical Geosciences*, **27**: 105–127. DOI: 10.1007/BF02083570
- Pawlowsky-Glahn & V., Egozcue, J. J. 2016. Spatial analysis of compositional data: A historical review. *Journal of Geochemical Exploration*, **164**: 28–32. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.12.010
- Pawlowsky-Glahn V. & Olea R. A. 2004. *Geostatistical Analysis of Compositional Data. Studies in Mathematical Geology*. New York, Oxford University Press, 304 p.
- Pédro G. 1985. Les grandes tendances des sols mondiaux. *ORSTOM Actual*, **11**: 11–14.
- Persaud D., Jaagumagi R., Hayton A. 1993. *Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario*. Toronto, Water Resources Branch, Ontario Ministry of the Environment, 27 p. DOI: 10.1080/00431672.1993.9930274
- Petrik A., Albanese S., Lima A., Jordan G., Rolandi R., Rezza C., Vivo, B. 2018. Spatial pattern recognition of arsenic in topsoil using high-density regional data. *Geochemistry Exploration Environment Analysis*, **18**(4): 319–330. DOI: 10.1144/geea2017-060
- Pidgeon R. T., Macambira M. J. B., Lafon J. M. 2000. Th–U–Pb isotopic systems and internal structures of complex zircons from an enderbite from the Pium Complex, Carajás Province, Brazil: evidence for the ages of granulite facies metamorphism and the protolith of the enderbite. *Chemical Geology*, **166**: 159–171. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00190-4
- Piló L. B., Auler A. S., Martins F. 2015. Carajás National Forest: Iron Ore Plateaus and Caves in Southeastern Amazon. In: Vieira B. C., Salgado A. A. R., Santos L. J. C. (eds.), *Landscapes and Landforms of Brazil*. Dordrecht, Springer, p. 273–283. DOI: 10.1007/978-94-017-8023-0_25
- Plant J. A. & Raiswell, R. 1983. Principles of environmental geochemistry. In: Thornton, I. (Ed.), *Applied Environmental Geochemistry*. London, Academic Press, p. 1–38.
- Plant J., Smith D., Smith B., Williams L. 2000. Environmental geochemistry at the global scale. *Geological Society of London*, **157**: 837–849. DOI: 10.1144/jgs.157.4.837
- Plant J., Smith D., Smith B., Williams L. 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, **16**: 1291–1308. DOI: 10.1016/S0883-2927(01)00036-1
- Portier K. 2001. Statistical Issues in Assessing Anthropogenic Background for Arsenic. *Environmental Forensics*, **2**: 155–160. DOI: 10.1006/enfo.2001.0051
- Pröfrock D. & Prange A. 2012. Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. *Applied Spectroscopy*, **66**: 843–868. DOI: 10.1366/12-06681
- Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento - PNUD, Instituto de Pesquisa Econômica e Aplicada - IPEA, Fundação João Pinheiro. 2013. *Atlas do Desenvolvimento Humano no Brasil*. <http://atlasbrasil.org.br/2013/>. Acesso em: 02/08/2019.
- QGIS Development Team. 2009. QGIS Geographic Information System. Disponível em: <https://qgis.org/en/site/>. Acesso em: 02/02/2018.
- Quaresma, L. S. 2019. *Qualidade da água e estimativa de baseline e background geoquímico na sub-bacia do rio Parauapebas – PA*. Instituto Tecnológico Vale, 90 p.
- R Core Team. 2013. R: A language and environment for statistical computing. Disponível em: <https://www.r-project.org/>. Acesso em: 02/03/2018.

- Raiche G. & Magis D. 2010. Parallel analysis and non graphical solutions to the cattell scree test. Disponível em: <https://cran.r-project.org/web/packages/nFactors/nFactors.pdf>. Acesso em: 02/06/2018.
- Ramsey M. H. 1998. Sampling as a source of measurement uncertainty: techniques for quantification and comparison with analytical sources. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **13**: 97–104. DOI: 10.1039/a706815h
- Reimann C. 2005. Geochemical mapping: Technique or art? *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **5**: 359–370. DOI: 10.1144/1467-7873/03-051
- Reimann C. & Caritat, P. 1998. *Chemical Elements in the Environment, Factsheets for the Geochemist and Environmental Scientist, Chemical Elements in the Environment*. Berlin, Springer Berlin Heidelberg. DOI: 10.1007/978-3-642-72016-1
- Reimann, C. & Caritat, P. 2005. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: Regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment*, **337**: 91–107. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.06.011
- Reimann C. & Caritat P. 2017. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. *Science of the Total Environment*, **578**: 633–648. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2016.11.010
- Reimann C. & Garrett R.G. 2005. Geochemical background - Concept and reality. *Science of the Total Environment*, **350**: 12–27. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.01.047
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G. 2005. Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment*, **346**: 1–16. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.11.023
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G. 2002. Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities. *Applied Geochemistry*, **17**: 185–206.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R. G., Dutter R. 2008. *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*. Chichester, John Wiley & Sons, 362 p.
- Reimann C., Birke M., Demetriades A., Filzmoser P., O'Connor P. 2014a. *Chemistry of Europe's agricultural soils, part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set, Geologisches Jahrbuch Reihe B, Band B 102*. Stuttgart, Schweizerbart Science Publishers.
- Reimann C., Birke, M., Demetriades, A., Filzmoser, P., O'Connor, P. 2014b. *Chemistry of Europe's agricultural soils, part B: General background information and further analysis of the GEMAS data set, Geologisches Jahrbuch Reihe B, Band B 103*. Stuttgart, Schweizerbart Science Publishers.
- Reimann C., Flem B., Gasser D., Eggen O. A., Birke M. 2018b. Background values of gold, potentially toxic elements and emerging high-tech critical elements in surface water collected in a remote northern European environment. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **18**: 185–195. DOI: 10.1144/geochem2017-090
- Reimann C, Demetriades A., Birke M., Eggen O. A., Filzmoser P., Kriet, C., EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group. 2012. *The EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and grazing land Soils project (GEMAS) - Evaluation of quality control results of particle size estimation by MIR prediction, Pb isotope and MMI[®]-extraction analysis and results of the GEMAS ring test*. Trondheim, Geological Survey of Norway, 138 p.

Reimann C., Demetriades A., Eggen O. A., Filzmoser P., EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group. 2011. *The EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and grazing land Soils project (GEMAS) - Evaluation of quality control results of total C and S, total organic carbon (TOC), cation exchange capacity (CEC), XRF, pH, and particle size distribution (PSD) analysis*. Trondheim, Geological Survey of Norway, 90 p.

Reimann C., Demetriades A., Eggen O.A., Filzmoser P., EuroGeoSurveys Geochemistry Expert Group. 2009. *The EuroGeoSurveys Geochemical Mapping of Agricultural and grazing land Soils project (GEMAS) - Evaluation of quality control results of aqua regia extraction analysis*. Trondheim, Geological Survey of Norway, 94 p.

Reimann C., Filzmoser P., Fabian K., Hron K., Birke M., Demetriades A., Dinelli E., Ladenberger A., The GEMAS Project Team. 2012. The concept of compositional data analysis in practice - Total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe. *Science of the Total Environment*, **426**: 196–210. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.032>

Reimann C., Fabian K., Birke M., Filzmoser P., Demetriades, A., Négrel P., Oorts K., Matschullat J., de Caritat P., Albanese S., Anderson M., Baritz R., Batista M. J., Bel-Ian A., Cicchella D., Vivo B., De Vos W., Dinelli E., Ďuriš M., Dusza-Dobek A., Eggen O. A., Eklund M., Ernsten V., Flight D. M. A., Forrester S., Fügedi U., Gilucis A., Gosar M., Gregorauskiene V., De Groot W., Gulan A., Halamić J., Haslinger E., Hayoz P., Hoogewerff J., Hrvatovic H., Husnjak S., Jähne-Klingberg F., Janik L., Jordan G., Kaminari M., Kirby J., Klos V., Kwećko P., Kuti L., Ladenberger A., Lima A., Locutura J., Lucivjansky P., Mann A., Mackovych D., McLaughlin M., Malyuk B.I., Maquil R., Meuli R.G., Mol G., O'Connor P., Ottesen R. T., Pasnieczna A., Petersell V., Pflleiderer S., Poňavič M., Prazeres C., Radusinović S., Rauch U., Salpeteur I., Scanlon R., Schedl A., Scheib A., Schoeters I., Šefčík P., Sellersjö E., Slaninka I., Soriano-Disla J.M., Šorša A., Svrkota R., Stafilov T., Tarvainen T., Tendavilov V., Valera P., Verougstraete V., Vidojević D., Zissimos A., Zomeni Z., Sadeghi M. 2018a. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. *Applied Geochemistry*, **88**: 302–318. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2017.01.021

Rezaei A., Shayestehfar M., Hassani H., Mohammadi M. R. T. 2015. Assessment of the metals contamination and their grading by SAW method: a case study in Sarcheshmeh copper complex, Kerman, Iran. *Environmental Earth Sciences*, **74**: 3191–3205. DOI: 10.1007/s12665-015-4356-0

Rio Doce Geologia e Mineração - Docegeo. 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: 35 Congresso Brasileiro de Geologia. CVRD/SBG, Belém, p. 11–59.

Rodrigues S. M., Cruz N., Carvalho L., Duarte A. C., Pereira E., Boim A. G. F., Alleoni L. R. F., Römkens P. F. A. M. 2018. Evaluation of a single extraction test to estimate the human oral bioaccessibility of potentially toxic elements in soils: Towards more robust risk assessment. *Science of the Total Environment*, **635**: 188–202. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.063

Rodrigues A. S. de L., Malafaia G., Costa A. T., Nalini Júnior H. A. 2013. Background values for chemical elements in sediments of the Gualaxo do Norte River Basin, MG, Brazil. *Revista de Ciências Ambientais*, **7**(2): 15-32.

Rosa W. D. 2014. *Complexos acamadados da Serra da Onça e Serra do Puma: geologia e petrologia de duas intrusões máfico-ultramáficas com sequência de cristalização distinta na província arqueana de Carajás, Brasil*. Tese, Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, 87 p.

RStudio Team, 2020. RStudio: Integrated Development for R. Disponível em: <https://rstudio.com/>. Acesso em: 02/03/2018.

Sahoo P. K., Dall'Agnol R., Salomão G. N., Ferreira Junior J., Silva M. S., Souza Filho P.W.M., Powell M. A., Angélica R. S., Pontes P. R., Costa M. F., Siqueira J. O. 2019. High resolution hydrogeochemical survey and estimation of baseline concentrations of trace elements in surface water of the Itacaiúnas River Basin, southeastern Amazonia: Implication for environmental studies. *Journal of Geochemical Exploration*, **205**: 106321. DOI: 10.1016/j.gexplo.2019.06.003

Sahoo P. K., Dall'Agnol R., Salomão G. N., Ferreira Junior J., Silva M. S., Martins G. C., Souza Filho P. W. M., Powell M. A., Maurity C. W., Angelica R. S., Costa M. F., Siqueira J. O. 2020a. Source and background threshold values of potentially toxic elements in soils by multivariate statistics and GIS-based mapping: a high density sampling survey in the Parauapebas basin, Brazilian Amazon. *Environmental Geochemistry and Health*, **42**: 255–282. DOI: 10.1007/s10653-019-00345-z

Sahoo P. K., Dall'Agnol R., Salomão G. N., Ferreira Júnior J. S., Silva M. S., Costa M. L., Angélica R. S., Medeiros Filho C. A., Souza-Filho P. W. M., Costa M. F., Guilherme L. R. G., Siqueira J. O. 2020b. High-density regional scale geochemical mapping and background levels of potentially toxic elements in soils from Itacaiúnas River Basin, eastern Amazon. *Geoderma*, **376**: 114504. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114504

Salgado S. S., Caxito F. de A., Queiroga G. N., Castro M. P. de, 2019. Stratigraphy, petrography and tectonics of the manganese-bearing Buritirama Formation, Northern Carajás Domain, Amazon Craton. *Brazilian Journal of Geology*, **49**. DOI: 10.1590/2317-4889201920180106

Salminen R., Plant J., Reeder S. 2006. *Geochemical Atlas of Europe: Background information, methodology and maps*. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 p.

Salminen R. & Gregorauskiene V. 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry*, **15**: 647–653. DOI: 10.1016/S0883-2927(99)00077-3

Salminen R. & Tarvainen T. 1997. The problem of defining geochemical baselines. A case study of selected elements and geological materials in Finland. *Journal of Geochemical Exploration*, **60**, 91–98. DOI: 10.1016/S0375-6742(97)00028-9

Salminen R., Tarvainen T., Demetriades A., Duris M., Fordyce F.M., Gregorauskiene V., Kahelin H., Kivisilla J., Klaver G., Klein H., Larson J. O., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mjartanova H., Mouvet C., O'Connor P., Odor L., Ottonello G., Paukola T., Plant J. A., Reimann C., Schermann O., Siewers U., Steenfelt A., Van Der Sluys J., Vivo B., Williams, L. 1998. *FOREGS geochemical mapping, field manual*. Espoo, Geological Survey of Finland, 36 p.

Salminen R., Batista M. J., Bidovec M., Demetriades A., Vivo B., Vos W., Duris M., Gilucis A., Gregorauskiene V., Halamic J., Heitzmann P., Lima A., Jordan G., Klaver G., Klein P., Lis J., Locutura J., Marsina K., Mazreku A., O'Connor P. J., Olsson S.Å., Ottesen R. T., Petersell V., Plant J. A., Reeder S., Salpeteur I., Sandström H., Siewers U., Steenfelt A., Tarvainen T. 2005. *FOREGS Geochemical Atlas of Europe, Part 1: Background Information, Methodology and Maps*. Espoo, Geological Survey of Finland, 526 p.

Salomão G. N., Dall'Agnol R., Sahoo P., Ferreira-Júnior J., Silva M., Souza-Filho P., Berrêdo J. F., Nascimento-Junior W., Costa M. 2018. Geochemical distribution and threshold values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*, **32**: 180–198. DOI: 10.21715/GB2358-2812.2018322180

Salomão G. N., Dall'Agnol R., Angélica R. S., Figueiredo M. A., Sahoo P. K., Medeiros Filho, C. A., Costa, M. F. 2019a. Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province, eastern Amazonian Craton, Brazil. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **19**: 431–447. DOI: 10.1144/geochem2018-066

Salomão G. N., Figueiredo M. A., Dall'Agnol R., Sahoo P. K., Medeiros Filho C. A., Costa M. F., Angélica R. S. 2019b. Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil – implication for risk assessment. *Journal of South American Earth Sciences*, **92**: 151–166. DOI: 10.1016/j.jsames.2019.03.014

Salomão G. N., Dall'Agnol R., Sahoo P. K., Angélica R. S., Medeiros Filho C. A., Ferreira Júnior J. S., Silva M. S., Souza Filho P. W. M., Nascimento Junior W. da R., Costa M. F., Guilherme L. R. G., Siqueira J. O. de, 2020a. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province: Background values for the Itacaiúnas River watershed, Brazil. *Applied Geochemistry*, **118**: 104608. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2020.104608

Salomão G. N., Dall'Agnol R., Angélica R. S., Sahoo P. K., Wang X. 2020b. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province, part 2: Multi-element geochemical signatures using Compositional Data Analysis (CoDA). Submetido na *Applied Geochemistry*.

Santos R. de O., Gorgulho B. M., Castro M. A. de, Fisberg R. M., Marchioni D. M., Baltar V. T. 2019. Principal Component Analysis and Factor Analysis: differences and similarities in Nutritional Epidemiology application. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, **22**. DOI: 10.1590/1980-549720190041

Santos J. O. S., Hartmann L. A., Gaudette H. E., Groves D. I., Mcnaughton N. J., Fletcher I. R. 2000. A New Understanding of the Provinces of the Amazon Craton Based on Integration of Field Mapping and U-Pb and Sm-Nd Geochronology. *Gondwana Research*, **3**., 453–488. DOI: 10.1016/S1342-937X(05)70755-3

Santos H. G., Jacomine P. K. T., Anjos L. H. C., Oliveira V. A. de, Lumbreras J. F., Coelho M. R., Almeida J. A. de, Araujo Filho J. C. de, Oliveira J. B. de, Cunha T. J. F. 2018. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. 5 ed. Brasília, Embrapa-SPI, 206 p.

Sarah-Jane B. 2016. Chalcophile Elements. In: White W. M. (ed.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Springer. p. 1–5. DOI: 10.1007/978-3-319-39193-9_220-1

Sardinha A. S., Barros C. E. de M., Krymsky R. 2006. Geology, geochemistry, and U-Pb geochronology of the Archean (2.74 Ga) Serra do Rabo granite stocks, Carajás Metallogenic Province, northern Brazil. *Journal of South American Earth Sciences*, **20**: 327–339. DOI: 10.1016/j.jsames.2005.11.001

Schneeweiss H. & Mathes H. 1995. Factor Analysis and Principal Components. *Journal of Multivariate Analysis*, **55**: 105–124. DOI: 10.1006/jmva.1995.1069

- Siepierski, L. & Ferreira Filho, C. F. 2020. Magmatic structure and petrology of the Vermelho Complex, Carajás Mineral Province, Brazil: Evidence for magmatic processes at the lower portion of a mafic-ultramafic intrusion. *Journal of South American Earth Sciences*, **102**: 102700. DOI: 10.1016/j.jsames.2020.102700
- Silva G. S. 2019. *Baselines geoquímicos e qualidade da água superficial na região da mina Salobo, Carajás-PA*. Instituto Tecnológico Vale, 90 p.
- Silva Júnior R. O., de Souza E. B., Tavares A. L., Mota J. A., Ferreira D. B. S., Souza-Filho P. W. M., Rocha E. J. P. 2017a. Three decades of reference evapotranspiration estimates for a tropical watershed in the eastern Amazon. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, **89**: 1985–2002. DOI: 10.1590/0001-3765201720170147
- Silva Júnior R. O., Queiroz J. C. B., Ferreira D. B. S., Tavares A. L., Souza-Filho P. W. M., Guimarães J. T. F., Rocha E. J. P. 2017b. Estimativa de precipitação e vazões médias para a bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI), Amazônia Oriental, Brasil (Estimation of Precipitation and average Flows for the Itacaiúnas River Watershed (IRW) - Eastern Amazonia, Brazil). *Revista Brasileira de Geografia Física*, **10**: 1638–1654. DOI: 10.26848/rbgf.v.10.5.p1638-1654
- Silveira F. V., Larizatti J. H., Brito R. S., Abram M. B., Bahiaense I. C. 2011. Geoquímica prospectiva aplicada em projetos da CPRM executados pelo departamento de Recursos Minerais-DEREM. In: XIII Congresso Brasileiro de Geoquímica. Sociedade Brasileira de Geoquímica, Gramado, p. 1761–1764.
- Smith D. B., Cannon W. F., Woodruff L. G., Rivera F. M., Rencz A. N., Garrett R. G. 2012. History and progress of the North American Soil Geochemical Landscapes Project, 2001-2010. *Geoscience Frontiers*, **19**: 19–32.
- Smith D. B., Cannon W. F., Woodruff L. G., Solano F., Ellefsen K. J. 2014. *Geochemical and Mineralogical Maps for Soils of the Conterminous United States*. Denver, United States Geological Survey, 386 p.
- Smith S. L., MacDonald D. D., Keenleyside K. A., Ingersoll C. G., Field L. J. 1996. A preliminary evaluation of sediment quality assessment values for freshwater ecosystems. *Journal of Great Lakes Research*, **22**: 624–638. DOI: 10.1016/S0380-1330(96)70985-1
- Soares-Filho B., Moutinho P., Nepstad D., Anderson A., Rodrigues H., Garcia R., Dietzsch L., Merry F., Bowman M., Hissa L., Silvestrini R., Maretti C. 2010. Role of Brazilian Amazon protected areas in climate change mitigation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**: 10821–10826. DOI: 10.1073/pnas.0913048107
- Souza-Filho P. W. M., Nascimento W. R., Santos D. C., Weber E. J., Silva R. O., Siqueira J. O. 2018. A GEOBIA approach for multitemporal land-cover and land-use change analysis in a tropical watershed in the southeastern Amazon. *Remote Sensing*, **10**. DOI: 10.3390/rs10111683
- Souza-Filho P. W. M., Souza E. B., Silva Júnior, R. O., Nascimento Júnior W. R., Mendonça B. R. V., Guimarães J. T. F., Dall’Agnol R., Siqueira J. O. 2016. Four decades of land-cover, land-use and hydroclimatology changes in the Itacaiúnas River watershed, southeastern Amazon. *Journal of Environmental Management*, **167**: 175–184. DOI: 10.1016/j.jenvman.2015.11.039
- Souza-Filho P. W. M. e, Sahoo P. K., Silva M., Medeiros Filho C. A., Dall’Agnol R., Ferreira Junior J., Nascimento-Junior W., Silva G. S., Salomão G. N., Sarracini F., Silva Júnior R. O., Guimarães J. T. F., Costa, M. F. 2020. General guidelines for baselines mapping and geochemical background in the Itacaiúnas River watershed, Carajás Mineral Province, Brazilian Amazon. Submetido na *Journal of South American Earth Sciences*.

- Souza-Filho P. W. M., Nascimento W. R., Versiani De Mendonça B. R., Silva R. O., Guimarães J. T. F., Dall'Agnol R., Siqueira J. O. 2015. Changes in the land cover and land use of the Itacaiúnas River watershed, ARC of deforestation, Carajás, Southeastern Amazon. *In: International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences - ISPRS Archives*. p. 1491–1496. DOI: 10.5194/isprsarchives-XL-7-W3-1491-2015
- Steinnes E. 2009. Soils and geomedicine. *Environmental Geochemistry and Health*, **31**: 523–535. DOI: 10.1007/s10653-009-9257-2
- Tabachnick B. G. & Fidell L. S. 2007. *Using Multivariate Statistics*. 5 ed. Upper Saddle River, Pearson Allyn & Bacon, 983 p.
- Takeno N. 2005. *Atlas of Eh-pH diagrams - Intercomparison of thermodynamic databases. Open File Report of GSJ, no. 419*. [S.l., s.n.], 287 p.
- Talebi H., Mueller U., Tolosana-Delgado R., Grunsky E. C., McKinley J. M., Caritat P. de, 2019. Surficial and Deep Earth Material Prediction from Geochemical Compositions. *Natural Resources Research*, **28**: 869–891. DOI: 10.1007/s11053-018-9423-2
- Tassinari C. C. G. & Macambira, M. J. B. 1999. Geochronological provinces of the Amazonian Craton. *Episodes*, **22**: 174–182.
- Tauber C. 1988. Spurenelemente in Flugaschen: Kohle - Kraftwerk - Umwelt. Verlag TOV Rheinland GmbH, Köln.
- Tavares F. M., Trouw R. A. J., Silva C. M. G., Justo A. P., Oliveira J. K. M. 2018. The multistage tectonic evolution of the northeastern Carajás Province, Amazonian Craton, Brazil: Revealing complex structural patterns. *Journal of South American Earth Sciences*, **88**: 238–252. DOI: 10.1016/j.jsames.2018.08.024
- Taylor S. R. & McLennan S. M. 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, **33**: 241. DOI: 10.1029/95RG00262
- Teixeira M. F. B., Dall'Agnol R., Santos J. O. S., Sousa L. A. M., Lafon J. M. 2017. Geochemistry, geochronology and Nd isotopes of the Gogó da Onça Granite: a new Paleoproterozoic A-type granite of Carajás Province, Brazil. *In: 15 Simpósio de Geologia da Amazônia*. SBG, Belém.
- Teixeira M. F. B., Dall'Agnol R., Schneider Santos J. O., Carvalho de Oliveira D., Lamarão C. N., McNaughton N. J. 2018. Crystallization ages of Paleoproterozoic A-type granites of Carajás province, Amazon craton: Constraints from U-Pb geochronology of zircon and titanite. *Journal of South American Earth Sciences*, **88**: 312–331. DOI: 10.1016/j.jsames.2018.08.020
- Teixeira W., Tassinari C., Cordani U., Kawashita K. 1989. A review of the geochronology of the Amazonian Craton: Tectonic implications. *Precambrian Research*, **42**: 213–227. DOI: 10.1016/0301-9268(89)90012-0
- Templ M., Hron K., Filzmoser P. 2011. robCompositions: An R-package for robust statistical analysis of compositional data. *In: Pawlowsky-Glahn, V., Buccianti, A. (eds.), Compositional data analysis. Theory and applications*. Chichester, John Wiley & Sons, p. 341–355.
- Templ M., Hron K., Filzmoser P., Gardlo A. 2016. Imputation of rounded zeros for high-dimensional compositional data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **155**: 183–190. DOI: 10.1016/j.chemolab.2016.04.011

- Thornton I., Farago M. E., Thums C. R., Parrish R. R., McGill R. A. R., Breward N., Fortey N. J., Simpson P., Young S. D., Tye A. M., Crout N. M. J., Hough R. L., Watt J. 2008. Urban geochemistry: Research strategies to assist risk assessment and remediation of brownfield sites in urban areas. *Environmental Geochemistry and Health*, **30**: 565–576. DOI: 10.1007/s10653-008-9182-9
- Tidball R. R. & Ebens R. J. 1976. Regional geochemical baselines in soils of the Powder River Basin, Montana-Wyoming. In: Laudon, R.B. (ed.). *Geology and Energy Resources of the Powder River Basin: Wyoming Geological Association 28th Annual Field Conference Guidebook*. Casper, p. 299–310.
- Tidball R. R., Erdman J. A., Ebens R. J. 1974. Geochemical baselines for sagebrush and soil. Powder River Basin, Montana-Wyoming (Open-File Report 74-250). In: United States Geological Survey. *Geochemical survey of the western coal regions*. [S.l., s.n.], p. 6- 13.
- Tolosana-Delgado R. 2005. *Geostatistics for constrained variables: positive data, compositions and probabilities. Applications to environmental hazard monitoring*. University of Girona.
- Trescases J. J. 1992. Chemical weathering. In: Butt, C. R. M., Zeegers, H. (eds.), *Regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains. Handbook of Geochemistry*. Amsterdam, Elsevier, p. 25–40.
- Tukey J. W. 1977. *Exploratory data analysis*. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 688 p.
- Unda-Calvo J., Ruiz-Romera E., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Martínez-Santos M., Gredilla A. 2019. Evaluating the role of particle size on urban environmental geochemistry of metals in surface sediments. *Science of the Total Environment*, **646**: 121–133. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.172
- United States Environmental Protection Agency – USEPA. 1996. *EPA Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges, and soils, revision 2. ed*. Washington, 12 p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>. Acesso em: 04/04/2020.
- United States Environmental Protection Agency - USEPA. 2007. *Method 3051A (SW-846): microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, and oils*. Washington, 30 p. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>. Acesso em: 04/04/2020.
- United States Geological Survey – USGS. 2005. *Rare earth elements - Critical resources for high technology. USGS Fact sheet 087-02*. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>. Acesso em: 14/05/2020.
- United States Geological Survey - USGS, 2000. *Shuttle Radar Topography Mission 1 Arc-Second Global – Earth Explorer*. Disponível em: <https://earthexplorer.usgs.gov/>. Acesso em: 04/05/2018.
- Vasquez M. L., Sousa C. S., Carvalho K. M. A. (Orgs.). 2008. Mapa geológico e de recursos minerais do estado do Pará, escala 1:1.000.000. Programa Geologia do Brasil (PGB), integração, atualização e difusão de dados da geologia do Brasil, mapas geológicos estaduais. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Belém.
- Viglio E. P. & Cunha F. G. 2010. *Atlas geoquímico da bacia do Rio das Velhas*. Belo Horizonte, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 190 p.
- Viglio E. P. & Cunha, F. G. 2016. *Atlas geoquímico da bacia do rio Doce: Minas Gerais e Espírito Santo*. Rio de Janeiro, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 239 p.

Viglio E. P. & Cunha, F. G. 2018. *Atlas geoquímico da bacia do Rio São Francisco: Minas Gerais*. Belo Horizonte, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), 242 p.

Vos W., Tarvainen T. (ed.). Salminen R., Reeder S., Vivo B., Demetriades, A., Pirc S., Batista M.J., Marsina K., Ottesen R.T., O'Connor P.J., Bidovec M., Lima A., Siewers U., Smith B., Taylor H., Shaw R., Salpeteur I., Gregorauskiene V., Halamic J., Slaninka I., Lax K., Gravesen P., Birke M., Breward N., Ander E.L., Jordan G., Duris M., Klein P., Locutura J., Bellan A., Pasieczna A., Lis J., Mazreku A., Gilucis A., Heitzmann P., Klaver G., Petersell V. 2006. *Geochemical atlas of Europe: Part 2 - Interpretation of geochemical maps, additional tables, figures, maps, and related publications*. Espoo, Geological Survey of Finland, 692 p.

Wang X., Chi Q., Zhou J., Zhang B., Xu S., Xu G., Wei W., Zhao B., Zhao S., Liu H., Liu Z., Nie L., Sun B., Shen W., Sun Z., Li P., Li W., Zhao L., Han Z., Liu D., Liu X., Lin X., Zhao Q., Wang W., Liu Q. 2015a. Reprint of “China geochemical baselines: Sampling methodology.” *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 17–31. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.04.005

Wang X., Chi Q., Zhou J., Zhang B., Xu S., Xu G., Wei W., Zhao B., Zhao S., Liu H., Liu Z., Nie L., Sun B., Shen W., Sun Z., Li P., Li W., Zhao L., Han Z., Liu D., Liu X., Lin X., Zhao Q., Wang W., Liu Q. 2015b. China geochemical baselines: Sampling methodology. *Journal of Geochemical Exploration*, **148**: 25–39. DOI: 10.1016/j.gexplo.2014.05.018

Wang X., Liu X., Han Z., Zhou J., Xu S., Zhang Q., Chen H., Bo W., Xia X. 2015c. Concentration and distribution of mercury in drainage catchment sediment and alluvial soil of China. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 32–48. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.01.008>

Washington State Department of Ecology. 2013. *Model toxics control act regulation and statute*. United States of America. Disponível em: <https://ecology.wa.gov/Spills-Cleanup/Contamination-cleanup/Rules-directing-our-cleanup-work/Model-Toxics-Control-Act>. Acesso em: 02/08/2019.

Wedepohl K. H. 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 1217–1232. DOI: 10.1016/0016-7037(95)00038-2

Wentworth, C. K. 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The Journal of Geology*, **30**: 377–392.

Wernick E. 2004. *Rochas magmáticas: Conceitos fundamentais e classificação modal*. Editora Unesp, 655 p.

Woodruff L. G., Attig, J. W., Cannon, W. F. 2004. Geochemistry of glacial sediments in the area of the Bend massive sulfide deposit, north-central Wisconsin. *Journal of Geochemical Exploration*, **82**: 97–109. DOI: 10.1016/j.gexplo.2004.01.001

Woodruff L., Cannon W. F., Smith D. B., Solano F. 2015. The distribution of selected elements and minerals in soil of the conterminous United States. *Journal of Geochemical Exploration*, **154**: 49–60. DOI: 10.1016/j.gexplo.2015.01.006

Xie X. & Cheng H. 2001. Global geochemical mapping and its implementation in the Asia-Pacific region. *Applied Geochemistry*, **16**: 1309–1321. DOI: 10.1016/S0883-2927(01)00051-8

Xie X. & Yin, B. 1993. Geochemical patterns from local to global. *Journal of Geochemical Exploration*, **47**: 109–129. DOI: 10.1016/0375-6742(93)90061-P

Xie X., Mu X., Ren T. 1997. Geochemical mapping in China. *Journal of Geochemical Exploration*, **60**: 99–113. DOI: 10.1016/S0375-6742(97)00029-0

- Xie X., Sun H., Ren T. 1989. Regional geochemistry-national reconnaissance project in China. *Journal of Geochemical Exploration*, **33**: 1–9. DOI: 10.1016/0375-6742(89)90014-9
- Yuan G. L., Sun T. H., Han P., Li J. 2013. Environmental geochemical mapping and multivariate geostatistical analysis of heavy metals in topsoils of a closed steel smelter: Capital Iron & Steel Factory, Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration*, **130**: 15–21. DOI: 10.1016/j.gexplo.2013.02.010
- Zar J. H. 2010. *Biostatistical Analysis*. 5 ed. Upper Saddle River, Prentice-Hall/Pearson, 944 p.
- Zhang Q., Zhang Y., Wang X., Luo J. 2011. Comparison of sequential chemical extraction procedure and DGT technique to measure effective arsenic in sediment of Lake Taihu, China. *Journal of Agro-Environment Science*, **30**: 1398–1403.
- Zoran K., Zoran N., Kristijan P., Jelena P., Andrea B. 2013. Ambiente background concentrations of chemical parameters in groundwater of Samobor aquifer. *In: Waters in Sensitive & Protected Areas*.
- Zucchetti M. 2007. *Rochas máficas do Grupo Grão Pará e sua relação com a mineralização de ferro dos depósitos N4 e N5, Carajás, PA*. Tese, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 166 p.
- Zucchetti M. & Lobato L. M. 2004. Alteração hidrotermal a ferro das rochas máficas associadas aos depósitos de ferro N4 e N5, província mineral de Carajás, PA. *In: 3 Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral*. Ouro Preto.

**APÊNDICE A – VALORES DE *BACKGROUND* GEOQUÍMICO PROPOSTOS PARA
A BACIA DO RIO ITACAIÚNAS COM BASE NOS DADOS DOS PROJETOS DA
CPRM**

Limite superior do *background* geoquímico (*threshold*) para 15 elementos analisados em sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI) determinado pelos métodos: *Tukey's Inner Fence* (TIF), mediana \pm 2*desvio absoluto da mediana (mMAD), distribuição de função calculada (DFC) e técnica iterativa 2σ ($I2\sigma$). Os resultados são apresentados para a área total (AT; n=689) e separadamente para as regiões de Carajás Oriental (RCO; n = 185) e Sapucaia (RS; n = 504) (Figura 40b). Todas as concentrações estão expressas em mg.kg⁻¹. **‘Negrito’** Valores de *Threshold* > Max. ‘*’ Valores não aprovados pelo teste Lilliefors. Fonte: Salomão *et al.* (2019b).

Elementos	Domínios	Valores de <i>threshold</i> propostos neste estudo			
		TIF	mMAD	DFC	I2 σ
As	AT	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
As	RCO	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
As	RS	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Ba	AT	315,51	201,35	108,48	88,14
Ba	RCO	315,51	201,35	108,48	88,14
Ba	RS	315,51	201,35	108,48	88,14
Cd	AT	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	RCO	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	RS	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
Co	AT	35,86	17,38	5,10	2,92
Co	RCO	155,43	60,54	8,9*	4,91
Co	RS	26,24	14,71	4,6*	3,01
Cr	AT	115,74	61,01	25,51	17,26
Cr	RCO	449,06	165,01	35,21	20,09
Cr	RS	89,31	53,89	23,25	17,36
Cu	AT	107,81	34,48	9,09	4,31
Cu	RCO	934,72	244,36	20,16	6,77
Cu	RS	49,5	20,64	7,32	4,36
Fe	AT	5,22	3,27	2,08	1,63
Fe	RCO	20,13	10,08	3,00	1,55
Fe	RS	3,29	2,55	1,93	1,61
Hg	AT	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
Hg	RCO	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
Hg	RS	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
Mn	AT	3388,8	1649,2	608,7*	379,2
Mn	RCO	5893,71	3035,0	964,1*	567,7
Mn	RS	2450,7	1280,2	524,5	379,2
Mo	AT	1,88	1,14	0,63	0,54
Mo	RCO	2,79	1,68	0,75	0,61
Mo	RS	1,73	1,07	0,59	0,53
Ni	AT	22,74	12,75	5,59	4,02
Ni	RCO	125,80	34,45	7,77	3,70
Ni	RS	17,46	10,32	5,34	4,12
Pb	AT	15,24	10,02	5,67	4,41
Pb	RCO	13,72	9,40	6,36	5,94
Pb	RS	14,87	8,68	5,03	3,95
Sn	AT	13,23	5,18	1,06*	0,72
Sn	RCO	21,84	4,69	1,31	1,25
Sn	RS	9,85	7,33	0,82	0,72
V	AT	81,08	49,57	16,34	13,10
V	RCO	566,60	155,18	26,54	10,16
V	RS	49,90	32,24	14,09	13,15
Zn	AT	39,53	19,97	11,46	11,17
Zn	RCO	39,53	19,97	11,46	11,17
Zn	RS	39,53	19,97	11,46	11,17

APÊNDICE B – VALORES DE *BACKGROUND* GEOQUÍMICO PROPOSTOS PARA A BACIA DO RIO ITACAIÚNAS COM BASE NOS DADOS DO PROJETO BGI-ITV

Limite superior do *background* geoquímico (*threshold*) para 51 elementos analisados em sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI) determinado pelos métodos: *Tukey's Inner Fence* (TIF), mediana \pm 2*desvio absoluto da mediana (mMAD) e abordagens baseadas em percentis (P98 e P95). Os resultados são apresentados para todo o conjunto de dados (BHRI; n=761) e separadamente para os quatro domínios geológicos (Figura 8): Rio Maria - Sapucaia - Canaã dos Carajás (RM-S-CC; n = 206); Bacia Carajás (BC; n = 193); Domínio Bacajá (DB; n = 178); Cinturão Araguaia (CA; n = 184). São apresentados o limite de detecção inferior (LDI) Mínimo (Min), Máximo (Max) e valores de percentis (50°, 75° e 90°). Todas as concentrações estão expressas em mg.kg⁻¹. ‘**Negrito**’ Valores de *Threshold* > Max. Fonte: Salomão (2020a, b).

Elementos	Domínios	LDI	Min	Percentis			Max	Valores de <i>threshold</i> propostos			
				50°	75°	90°		TIF	mMAD	P98	P95
Ag	BHRI	0,01	<0,01	0,02	0,03	0,04	0,54	0,16	0,16	0,11	0,06
Ag	CA	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,03	0,07	0,06	0,03	0,04	0,03
Ag	DB	0,01	0,01	0,02	0,03	0,05	0,34	0,16	0,16	0,11	0,05
Ag	BC	0,01	<0,01	0,02	0,04	0,09	0,54	0,32	0,16	0,19	0,11
Ag	RM-S-CC	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,03	0,07	0,06	0,03	0,04	0,03
Al	BHRI	100	600,00	7600,00	12500,00	18900,00	57000,00	64180,21	38426,97	29039,75	24700,00
Al	CA	100	600,00	6649,81	9024,90	11439,63	25300,00	37776,74	21640,76	19133,94	15677,33
Al	DB	100	800,00	9149,86	14249,74	18400,00	34300,00	79637,71	44936,10	25537,56	21759,54
Al	BC	100	1800,00	8900,00	16700,00	25339,72	57000,00	98954,58	52233,83	36397,22	31479,85
Al	RM-S-CC	100	1200,00	7200,00	11549,67	17995,56	48300,00	56145,23	36272,87	26829,17	22282,66
As	BHRI	0,1	<0,10	0,50	1,50	4,30	41,80	30,81	7,57	11,38	7,40
As	CA	0,1	0,10	2,60	5,20	9,67	17,10	64,15	33,32	15,64	12,49
As	DB	0,1	<0,10	0,40	0,70	1,10	10,30	4,58	2,56	3,78	2,49
As	BC	0,1	<0,10	0,60	1,50	3,78	41,80	16,77	4,69	9,20	5,82
As	RM-S-CC	0,1	<0,10	0,20	0,30	0,55	2,40	1,56	1,56	1,70	0,95
Au	BHRI	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	3,55	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Au	CA	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Au	DB	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Au	BC	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	3,55	<0,02	<0,02	0,15	0,03
Au	RM-S-CC	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
B	BHRI	10	<10,00	<10	<10,00	<10,00	30,00	<10,00	<10,00	<10,00	<10,00
B	CA	10	<10,00	<10	<10,00	10,00	30,00	<10,00	<10,00	22,96	20,00
B	DB	10	<10,00	<10	<10,00	10,00	30,00	<10,00	<10,00	10,00	10,00
B	BC	10	<10,00	<10	<10,00	10,00	10,00	<10,00	<10,00	10,00	10,00
B	RM-S-CC	10	<10,00	<10	<10,00	<10,00	10,00	<10,00	<10,00	10,00	10,00
Ba	BHRI	10	<10,00	60,00	90,00	140,00	900,00	303,75	199,66	257,97	180,00
Ba	CA	10	10,00	60,00	80,00	120,00	460,00	348,37	199,66	201,27	130,00
Ba	DB	10	<10,00	60,00	100,00	150,00	900,00	395,29	199,66	328,39	212,89
Ba	BC	10	10,00	60,00	90,00	170,00	770,00	303,75	199,66	290,18	203,94
Ba	RM-S-CC	10	20,00	70,00	100,00	144,91	290,00	282,84	189,84	200,00	177,45
Be	BHRI	0,05	<0,05	0,26	0,42	0,64	1,90	2,18	1,33	1,05	0,84
Be	CA	0,05	<0,05	0,33	0,46	0,64	1,27	2,24	1,27	1,02	0,83
Be	DB	0,05	<0,05	0,20	0,37	0,49	0,72	1,97	1,06	0,68	0,55
Be	BC	0,05	<0,05	0,31	0,53	0,86	1,90	2,68	1,52	1,42	1,07
Be	RM-S-CC	0,05	<0,05	0,21	0,35	0,64	1,37	1,69	1,00	0,98	0,76

(continua)

Elementos	Domínios	LDI	Min	Percentis			Max	Valores de <i>threshold</i> propostos			P95
				50°	75°	90°		TIF	mMAD	P98	
Bi	BHRI	0,01	<0,01	0,07	0,11	0,19	2,81	0,50	0,37	0,36	0,26
Bi	CA	0,01	0,01	0,11	0,15	0,19	0,42	0,59	0,40	0,28	0,23
Bi	DB	0,01	0,01	0,06	0,08	0,12	0,31	0,23	0,20	0,27	0,16
Bi	BC	0,01	0,01	0,08	0,15	0,26	2,81	0,78	0,34	0,78	0,39
Bi	RM-S-CC	0,01	0,01	0,03	0,07	0,12	0,88	0,46	0,14	0,27	0,22
Ca	BHRI	100	<100,00	400,00	700,00	1000,00	6400,00	4583,53	2102,41	1779,54	1300,00
Ca	CA	100	<100,00	400,00	623,57	868,75	2400,00	3433,01	2102,41	1433,23	1184,44
Ca	DB	100	<100,00	300,00	500,00	900,00	3500,00	1976,42	998,31	1745,29	1000,00
Ca	BC	100	<100,00	400,00	700,00	1200,00	6400,00	4583,53	3123,74	1972,36	1600,00
Ca	RM-S-CC	100	100,00	500,00	700,00	1000,00	3100,00	2239,81	1356,03	1500,00	1100,00
Cd	BHRI	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,04	0,46	0,06	0,08	0,11	0,08
Cd	CA	0,01	<0,01	0,02	0,03	0,04	0,06	0,16	0,16	0,05	0,05
Cd	DB	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,04	0,17	0,06	0,08	0,09	0,05
Cd	BC	0,01	<0,01	0,02	0,04	0,09	0,46	0,32	0,16	0,25	0,11
Cd	RM-S-CC	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,02	0,11	0,06	0,01	0,05	0,04
Ce	BHRI	0,02	<0,02	37,20	61,00	92,30	375,00	287,50	174,09	171,11	126,50
Ce	CA	0,02	2,29	32,30	49,50	67,75	147,50	327,77	146,63	109,84	84,41
Ce	DB	0,02	<0,02	49,80	76,85	120,30	241,00	326,86	195,01	181,69	145,95
Ce	BC	0,02	<0,02	42,20	63,40	106,40	375,00	259,15	173,44	224,68	142,30
Ce	RM-S-CC	0,02	2,54	31,70	56,72	85,85	225,00	299,35	155,28	176,25	111,38
Co	BHRI	0,1	0,30	5,00	10,80	21,10	97,50	96,97	44,07	46,05	28,90
Co	CA	0,1	0,30	5,45	9,53	14,70	41,80	93,71	36,20	26,83	19,96
Co	DB	0,1	0,60	5,95	13,30	22,46	97,50	118,17	48,82	43,09	29,25
Co	BC	0,1	0,50	6,70	16,80	28,06	63,60	144,61	67,47	48,49	43,76
Co	RM-S-CC	0,1	0,50	3,00	6,15	13,45	74,90	38,83	16,19	32,85	18,37
Cr	BHRI	1	2,00	24,00	47,00	90,00	2630,00	323,10	154,78	224,40	140,00
Cr	CA	1	2,00	18,00	31,25	63,70	917,00	172,59	99,13	187,86	83,54
Cr	DB	1	8,00	37,00	63,00	135,89	628,00	305,29	179,30	256,23	176,00
Cr	BC	1	4,00	32,00	60,00	94,80	418,00	336,70	176,23	205,07	124,40
Cr	RM-S-CC	1	2,00	15,00	28,75	63,00	2630,00	195,81	96,74	193,21	125,62
Cs	BHRI	0,05	<0,05	0,25	0,46	0,74	3,71	3,06	1,73	1,32	0,93
Cs	CA	0,05	0,10	0,48	0,66	0,83	1,74	2,39	1,53	1,13	0,97
Cs	DB	0,05	<0,05	0,19	0,37	0,62	1,90	2,24	1,15	1,11	0,74
Cs	BC	0,05	<0,05	0,17	0,27	0,38	1,27	1,20	0,75	0,64	0,45
Cs	RM-S-CC	0,05	<0,05	0,25	0,57	0,93	3,71	4,68	1,60	2,18	1,34

(continuação)

Elementos	Domínios	LDI	Percentis			Max	Valores de <i>threshold</i> propostos			
			50°	75°	90°		mMAD	TTF	P98	P95
Cu	BHRI	0,2	0,30	26,40	69,40	1680,00	320,30	138,15	178,70	118,50
Cu	CA	0,2	1,00	15,13	21,47	88,10	77,25	43,29	39,47	31,83
Cu	DB	0,2	0,60	19,67	30,13	149,50	143,75	77,97	83,76	45,75
Cu	BC	0,2	2,60	95,50	164,42	1680,00	1282,86	489,73	333,81	203,38
Cu	RM-S-CC	0,2	0,30	10,58	32,25	556,00	72,71	35,69	72,18	48,82
Fe	BHRI	100	2800,00	35500,00	61100,00	354000,00	211560,82	106512,13	130587,42	84800,00
Fe	CA	100	2800,00	31549,88	46549,43	80800,00	169756,88	103074,24	61901,84	55270,74
Fe	DB	100	5000,00	23549,52	44474,98	160500,00	280680,12	153695,62	99022,66	76452,62
Fe	BC	100	4900,00	58600,00	107299,25	354000,00	414618,19	180805,46	214348,77	166598,38
Fe	RM-S-CC	100	3300,00	12299,59	27449,59	119000,00	58679,39	40039,12	47758,12	37519,30
Ga	BHRI	0,05	0,32	6,31	10,25	30,30	32,63	18,17	17,74	13,90
Ga	CA	0,05	0,32	4,08	5,90	17,60	18,84	11,11	8,79	7,30
Ga	DB	0,05	0,82	8,06	11,86	19,65	49,61	28,23	18,72	15,72
Ga	BC	0,05	1,09	8,82	13,79	25,80	54,17	26,14	21,06	17,72
Ga	RM-S-CC	0,05	0,79	4,90	7,69	30,30	21,99	12,85	14,54	9,28
Ge	BHRI	0,05	<0,05	0,09	0,13	1,21	0,62	0,39	0,21	0,17
Ge	CA	0,05	<0,05	0,07	0,09	0,19	0,33	0,03	0,11	0,10
Ge	DB	0,05	<0,05	0,09	0,13	0,56	0,62	0,27	0,19	0,15
Ge	BC	0,05	<0,05	0,12	0,18	1,21	1,26	0,44	0,31	0,21
Ge	RM-S-CC	0,05	<0,05	0,08	0,12	0,35	0,46	0,03	0,20	0,15
Hf	BHRI	0,02	<0,02	0,17	0,34	10,00	1,07	0,51	1,52	0,60
Hf	CA	0,02	0,02	0,10	0,14	0,45	0,28	0,19	0,23	0,19
Hf	DB	0,02	<0,02	0,18	0,35	1,83	0,74	0,46	0,73	0,60
Hf	BC	0,02	<0,02	0,21	0,35	4,21	1,09	0,55	0,79	0,50
Hf	RM-S-CC	0,02	0,02	0,20	0,61	10,00	1,55	0,76	3,02	1,65
Hg	BHRI	0,01	<0,01	0,05	0,08	0,27	0,56	0,14	0,14	0,11
Hg	CA	0,01	<0,01	0,04	0,05	0,13	0,15	0,16	0,08	0,06
Hg	DB	0,01	0,01	0,07	0,12	0,27	0,46	0,23	0,19	0,15
Hg	BC	0,01	<0,01	0,06	0,09	0,17	0,31	0,23	0,14	0,11
Hg	RM-S-CC	0,01	<0,01	0,02	0,04	0,09	0,06	0,16	0,06	0,05
In	BHRI	0,005	<0,005	0,03	0,05	0,18	0,22	0,11	0,10	0,07
In	CA	0,005	<0,005	0,02	0,03	0,10	0,10	0,06	0,05	0,03
In	DB	0,005	0,01	0,04	0,07	0,11	0,15	0,10	0,09	0,08
In	BC	0,005	<0,005	0,04	0,07	0,18	0,23	0,13	0,12	0,10
In	RM-S-CC	0,005	<0,005	0,01	0,03	0,12	0,07	0,04	0,08	0,05

(continuação)

Elementos	Domínios	LDI	Min	Percentis			Max	Valores de <i>threshold</i> propostos			
				50°	75°	90°		TTF	mMAD	P98	P95
K	BHRI	100	<100,00	400,00	600,00	1000,00	3200,00	3117,69	3123,74	1500,00	1200,00
K	CA	100	100,00	600,00	1000,00	1300,00	2700,00	6085,81	2728,83	1700,00	1500,00
K	DB	100	<100,00	200,00	300,00	500,00	900,00	1558,85	1561,87	700,00	500,00
K	BC	100	<100,00	400,00	500,00	800,00	3200,00	1976,42	2102,41	1500,00	1000,00
K	RM-S-CC	100	100,00	500,00	600,00	900,00	2000,00	1697,06	2014,78	1400,00	1074,10
La	BHRI	0,2	1,10	13,70	23,60	38,60	280,00	119,58	68,72	75,18	50,10
La	CA	0,2	1,20	10,50	15,07	21,80	46,30	70,28	49,31	36,53	25,59
La	DB	0,2	1,40	18,30	32,10	54,93	280,00	182,58	99,62	91,46	68,68
La	BC	0,2	2,30	15,80	26,30	41,56	202,00	110,51	61,34	86,46	53,12
La	RM-S-CC	0,2	1,10	13,55	24,57	37,60	121,50	122,94	69,07	70,01	49,40
Li	BHRI	0,1	0,10	1,40	2,70	4,00	23,80	16,74	9,82	6,50	5,50
Li	CA	0,1	0,30	2,40	3,80	5,60	23,80	17,47	10,51	8,57	6,39
Li	DB	0,1	0,10	0,80	1,57	2,70	5,50	8,80	5,16	3,70	3,30
Li	BC	0,1	0,30	1,20	2,40	3,80	8,40	12,47	6,31	5,91	4,46
Li	RM-S-CC	0,1	0,20	1,50	2,80	4,10	9,10	15,37	7,66	6,39	5,28
Mig	BHRI	100	<100,00	300,00	400,00	700,00	9000,00	3200,00	1364,42	1579,48	1100,00
Mig	CA	100	<100,00	300,00	400,00	600,00	1500,00	1131,37	998,31	832,69	700,00
Mig	DB	100	<100,00	200,00	400,00	600,00	6300,00	3200,00	1561,87	1200,00	800,00
Mig	BC	100	<100,00	300,00	500,00	1100,00	4800,00	5590,17	1364,42	2574,00	1500,00
Mig	RM-S-CC	100	<100,00	300,00	400,00	748,33	9000,00	2467,54	998,31	1500,00	1174,18
Min	BHRI	5	25,00	416,00	837,00	1520,00	12000,00	7862,79	3759,74	3368,00	2100,00
Min	CA	5	26,00	473,47	858,00	1300,00	10600,00	9497,15	4435,96	2851,24	2073,12
Min	DB	5	51,00	509,50	1062,06	1712,99	12000,00	9314,50	4360,60	7388,79	2314,49
Min	BC	5	25,00	427,00	1010,00	1929,90	6420,00	11045,18	4169,66	3450,00	2508,93
Min	RM-S-CC	5	51,00	267,98	605,74	983,49	3270,00	4795,31	1891,49	1979,00	1350,00
Mo	BHRI	0,05	0,05	0,27	0,48	0,85	17,70	2,28	1,27	2,01	1,18
Mo	CA	0,05	0,05	0,22	0,34	0,51	1,33	1,29	0,84	0,85	0,68
Mo	DB	0,05	0,06	0,27	0,47	0,65	3,05	1,67	0,90	0,95	0,80
Mo	BC	0,05	0,10	0,48	0,87	1,38	17,70	4,52	2,37	3,25	2,70
Mo	RM-S-CC	0,05	0,05	0,22	0,34	0,65	2,35	1,29	0,84	1,19	0,89
Na	BHRI	100	50,00	<100	100,00	100,00	1700,00	282,84	100,00	276,63	200,00
Na	CA	100	50,00	<100	100,00	100,00	1700,00	282,84	50,00	229,56	100,00
Na	DB	100	50,00	<100	100,00	100,00	400,00	282,84	50,00	200,00	100,00
Na	BC	100	50,00	<100	100,00	100,00	200,00	282,84	50,00	200,00	100,00
Na	RM-S-CC	100	50,00	100,00	100,00	200,00	400,00	282,84	780,93	300,00	200,00

(continuação)

Elementos	Domínios	LDI	Percentis			Max	Valores de <i>threshold</i> propostos			
			Min	50°	75°		90°	TIF	mMAD	P98
Nb	BHRI	0,05	<0,05	0,38	0,75	1,31	4,42	2,21	3,16	2,05
Nb	CA	0,05	<0,05	0,22	0,31	0,42	0,96	0,69	0,66	0,53
Nb	DB	0,05	0,07	0,47	0,79	1,28	3,71	2,18	2,37	1,88
Nb	BC	0,05	0,11	0,64	0,98	1,44	4,40	2,78	3,23	2,24
Nb	RM-S-CC	0,05	0,05	0,42	0,89	1,99	6,73	3,13	5,01	3,06
Ni	BHRI	0,2	0,7	5,70	10,40	21,40	60,93	33,91	59,04	36,00
Ni	CA	0,2	0,80	5,50	8,15	13,20	42,74	30,11	40,14	20,4
Ni	DB	0,2	0,70	5,45	9,40	15,86	43,21	24,12	39,82	20,41
Ni	BC	0,2	1,20	8,70	17,90	33,68	133,04	66,79	73,80	45,33
Ni	RM-S-CC	0,2	0,70	4,10	7,80	15,95	42,36	20,06	122,97	38,37
P	BHRI	10	20	170,00	270,00	420,00	1197,87	746,51	760,00	540,00
P	CA	10	20,00	200,00	302,47	466,98	1379,16	882,90	636,73	538,49
P	DB	10	30,00	190,00	280,00	412,98	997,98	665,73	692,65	521,49
P	BC	10	30,00	190,00	290,00	455,93	1241,38	742,21	843,17	747,94
P	RM-S-CC	10	20,00	114,89	190,00	304,63	849,64	499,30	567,97	427,48
Pb	BHRI	0,2	1,1	8,20	13,40	20,40	58,79	35,55	29,08	25,40
Pb	CA	0,2	1,10	8,10	13,00	16,57	68,34	37,65	27,80	21,99
Pb	DB	0,2	2,50	13,30	18,00	25,49	58,01	40,98	32,27	27,82
Pb	BC	0,2	1,80	7,20	11,10	19,90	39,03	23,96	27,17	22,52
Pb	RM-S-CC	0,2	1,10	6,30	10,08	14,85	34,91	20,47	25,43	20,63
Rb	BHRI	0,1	0,3	4,80	8,90	13,20	50,44	26,44	19,96	16,30
Rb	CA	0,1	0,60	8,20	11,90	14,17	58,84	32,15	19,47	15,70
Rb	DB	0,1	0,30	3,00	5,90	8,70	40,84	19,35	13,05	10,42
Rb	BC	0,1	0,30	4,50	7,80	11,94	32,7	17,40	27,69	18,01
Rb	RM-S-CC	0,1	0,40	4,70	8,55	14,70	39,16	19,61	22,62	16,80
Re	BHRI	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Re	CA	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Re	DB	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Re	BC	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Re	RM-S-CC	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
S	BHRI	100	<100,00	100,00	100,00	200,00	282,84	780,93	500,00	300,00
S	CA	100	<100,00	100,00	100,00	200,00	282,84	780,93	400,00	300,00
S	DB	100	<100,00	100,00	100,00	200,00	282,84	780,93	342,45	300,00
S	BC	100	<100,00	100,00	200,00	300,00	1600,00	780,93	600,00	400,00
S	RM-S-CC	100	<100,00	100,00	100,00	300,00	282,84	780,93	400,00	300,00

(continuação)

Elementos	Domínios	LDI	Percentis				Max	Valores de <i>threshold</i> propostos		
			50°	75°	90°	TIF		mMAD	P98	P95
Sb	BHRI	0,05	<0,05	0,08	0,21	1,54	0,46	0,05	0,48	0,33
Sb	CA	0,05	<0,05	0,16	0,45	1,54	2,49	1,25	0,82	0,56
Sb	DB	0,05	<0,05	<0,05	0,06	0,13	<0,05	<0,05	0,10	0,09
Sb	BC	0,05	<0,05	0,07	0,11	0,27	0,33	<0,05	0,21	0,16
Sb	RM-S-CC	0,05	<0,05	<0,05	0,05	0,13	<0,05	<0,05	0,09	0,06
Sc	BHRI	0,1	0,3	2,50	10,50	35,30	31,97	17,30	18,86	13,50
Sc	CA	0,1	0,30	2,00	4,34	13,00	10,31	6,91	6,37	5,49
Sc	DB	0,1	0,80	4,45	9,20	31,30	69,05	31,49	21,92	16,10
Sc	BC	0,1	0,60	4,10	13,58	35,30	50,42	26,57	25,35	19,24
Sc	RM-S-CC	0,1	0,40	1,60	4,90	16,20	11,98	6,75	9,34	5,80
Se	BHRI	0,2	<0,20	0,30	0,50	4,30	1,98	1,36	1,20	0,90
Se	CA	0,2	<0,20	0,40	0,60	1,30	3,12	1,33	1,10	0,90
Se	DB	0,2	<0,20	0,30	0,60	1,80	3,12	1,36	1,25	0,90
Se	BC	0,2	<0,20	0,30	0,50	2,20	1,98	1,00	1,42	1,20
Se	RM-S-CC	0,2	<0,20	0,20	0,40	4,30	3,20	1,56	0,90	0,70
Sn	BHRI	0,2	<0,20	0,50	0,90	6,10	4,68	2,27	2,18	1,70
Sn	CA	0,2	<0,20	0,50	0,70	2,40	2,50	2,02	1,30	1,00
Sn	DB	0,2	0,20	0,70	0,90	6,10	2,17	1,90	1,95	1,60
Sn	BC	0,2	0,20	0,60	1,10	5,80	5,02	2,73	2,33	1,90
Sn	RM-S-CC	0,2	<0,20	0,40	0,60	2,90	3,12	1,33	2,20	1,79
Sr	BHRI	0,2	0,60	4,90	8,40	78,00	41,41	23,38	22,62	18,00
Sr	CA	0,2	0,60	4,00	6,13	32,80	26,62	16,12	18,54	14,23
Sr	DB	0,2	0,80	4,85	8,35	78,00	33,23	18,37	24,18	17,32
Sr	BC	0,2	0,60	3,20	5,10	21,30	20,77	12,90	13,63	9,98
Sr	RM-S-CC	0,2	0,90	8,50	13,58	36,70	52,28	32,62	26,57	22,05
Ta	BHRI	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
Ta	CA	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Ta	DB	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	0,04	0,01
Ta	BC	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	<0,01	0,02	0,01
Ta	RM-S-CC	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	<0,01	<0,01	0,01	0,01
Te	BHRI	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,19	0,16	0,08	0,05	0,04
Te	CA	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,15	0,06	0,08	0,06	0,05
Te	DB	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,10	0,03	0,08	0,04	0,02
Te	BC	0,01	<0,01	0,01	0,02	0,19	0,16	0,08	0,08	0,05
Te	RM-S-CC	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,09	0,03	<0,01	0,02	0,02

(continuação)

Elementos	Domínios	LDI	Percentis			Valores de <i>threshold</i> propostos				
			50°	75°	90°	Max	TIF	mMAD	P98	P95
Th	BHRI	0,2	7,50	15,10	28,20	620,00	119,61	56,31	59,83	42,40
Th	CA	0,2	4,30	6,27	8,94	20,30	22,22	14,99	13,33	10,70
Th	DB	0,2	12,65	21,05	34,98	240,00	95,15	55,67	61,77	45,49
Th	BC	0,2	8,90	23,00	48,44	233,00	265,77	111,01	90,68	56,61
Th	RM-S-CC	0,2	7,85	14,20	25,55	620,00	116,04	64,84	36,47	31,80
Ti	BHRI	50	320,00	690,00	1520,00	21300,00	6807,47	3026,04	4081,97	2290,00
Ti	CA	50	100,00	190,00	336,97	1390,00	1407,44	780,93	886,69	635,41
Ti	DB	50	459,89	880,00	1982,37	10600,00	4903,09	2389,12	4419,19	3205,99
Ti	BC	50	490,00	930,00	1499,87	3610,00	4832,42	2575,45	2325,34	1903,99
Ti	RM-S-CC	50	314,96	730,00	2149,98	21300,00	5962,09	2346,54	5952,96	3939,38
Ti	BHRI	0,02	0,05	0,08	0,11	0,44	0,35	0,23	0,19	0,15
Ti	CA	0,02	0,06	0,09	0,11	0,23	0,47	0,20	0,15	0,13
Ti	DB	0,02	0,06	0,11	0,16	0,42	0,77	0,33	0,25	0,19
Ti	BC	0,02	0,04	0,06	0,08	0,17	0,31	0,13	0,13	0,10
Ti	RM-S-CC	0,02	0,04	0,07	0,10	0,44	0,46	0,31	0,17	0,14
U	BHRI	0,05	0,91	1,57	2,83	20,70	7,78	4,50	6,42	3,90
U	CA	0,05	0,71	0,98	1,30	2,03	3,97	2,08	1,77	1,53
U	DB	0,05	0,95	1,41	2,20	4,04	4,51	2,93	3,27	2,55
U	BC	0,05	1,43	2,93	5,13	16,90	19,43	9,69	9,64	7,36
U	RM-S-CC	0,05	0,83	1,76	2,57	20,70	17,30	8,04	4,52	3,75
V	BHRI	1	2,00	53,00	110,00	552,00	436,29	203,04	213,17	151,00
V	CA	1	2,00	39,00	58,08	206,00	228,50	119,41	88,00	71,85
V	DB	1	6,00	99,73	151,30	410,00	844,71	391,80	238,55	200,45
V	BC	1	2,00	75,00	130,80	552,00	506,20	259,69	263,44	184,19
V	RM-S-CC	1	2,00	22,00	36,50	197,00	100,33	54,85	89,59	48,00
W	BHRI	0,05	<0,05	0,05	0,08	19,75	0,05	0,05	0,26	0,12
W	CA	0,05	<0,05	<0,05	0,05	1,21	<0,05	<0,05	0,18	0,08
W	DB	0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,11	<0,05	<0,05	0,08	0,05
W	BC	0,05	<0,05	0,07	0,13	19,75	0,33	<0,05	0,45	0,27
W	RM-S-CC	0,05	<0,05	<0,05	0,08	0,49	<0,05	<0,05	0,15	0,11
Y	BHRI	0,05	4,55	8,06	12,30	99,50	49,60	27,19	23,74	16,70
Y	CA	0,05	4,68	7,70	10,51	24,70	45,25	24,87	15,28	12,34
Y	DB	0,05	4,36	7,25	9,79	23,80	32,56	19,54	14,37	11,61
Y	BC	0,05	5,96	10,35	17,49	48,90	57,23	32,90	33,03	24,91
Y	RM-S-CC	0,05	3,55	6,73	12,98	99,50	47,91	24,87	21,37	15,29

(continuação)

(conclusão)

Elementos	Domínios	LDI	Min	Percentis			Max	Valores de <i>itreshold</i> propostos			
				50°	75°	90°		TIF	mMAD	P98	P95
Zn	BHRI	2	<2,00	18,00	27,00	43,00	304,00	91,13	59,90	99,77	59,00
Zn	CA	2	<2,00	18,00	24,00	34,00	77,00	89,23	53,56	43,00	38,00
Zn	DB	2	5,00	18,00	27,00	40,30	229,00	80,82	56,64	59,36	52,15
Zn	BC	2	3,00	23,00	41,00	76,80	304,00	185,28	100,24	266,48	121,89
Zn	RM-S-CC	2	3,00	15,00	22,00	31,50	122,00	71,79	49,92	51,8	42,75
Zr	BHRI	0,5	<0,50	3,50	6,50	12,70	358,00	35,40	18,40	49,36	21,90
Zr	CA	0,5	0,60	2,80	4,00	5,70	17,40	12,22	8,36	8,87	7,39
Zr	DB	0,5	<0,50	3,90	6,58	14,63	68,90	26,44	15,42	27,73	20,22
Zr	BC	0,5	0,70	5,20	8,80	12,98	123,50	42,09	24,75	27,50	21,72
Zr	RM-S-CC	0,5	0,50	3,20	7,28	21,98	358,00	64,40	30,26	89,47	54,01

**APÊNDICE C – COMPILAÇÃO DOS VALORES DE *BACKGROUND* GEOQUÍMICO
DEFINIDOS NESTE ESTUDO PARA OS OITO ELEMENTOS POTENCIALMENTE
TÓXICOS CONTEMPLADOS NA RESOLUÇÃO CONAMA Nº 454/2012**

Limite superior do *background* geoquímico (*threshold*) para oito elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI), determinado pelos métodos: *Tukey's Inner Fence* (TIF), mediana $\pm 2^*$ desvio absoluto da mediana (mMAD). Os resultados são apresentados para: i) dados do projeto *Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas (BGI) do Instituto Tecnológico Vale (ITV), tendo como base todo o conjunto de dados da BHRI (n=761) e separadamente para os quatro domínios geológicos (Figura 8): Rio Maria - Sapucaia - Canaã dos Carajás (RM-S-CC; n = 206); Bacia Carajás (BC; n = 193); Domínio Bacajá (DB; n = 178); Cinturão Araguaia (CA; n = 184). ii) dados dos projetos da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), para a área total (AT, n=689) do levantamento na BHRI e para as regiões de Carajás Oriental (RCO, n=185) e Sapucaia (RS, n=504) (Figura 40b). Adicionalmente, são apresentados os limites propostos pela resolução CONAMA Nº454/2012 (Nível 1 - N1 e Nível 2 - N2). Todas as concentrações estão expressas em mg.kg⁻¹. ‘Negrito’ Valores de *Threshold* > Max. ‘-’ Não se aplica.

Elemento	Sub- área	Valores de <i>threshold</i> – projeto BGI-ITV		Sub- área	Valores de <i>threshold</i> – Projetos da CPRM		CONAMA Nº454/2012	
		TIF	mMAD		TIF	mMAD	N1	N2
As	BHRI	30,81	7,57	AT	<1,0	<1,0	5,9	17,0
As	CA	64,15	33,32	-	-	-	5,9	17,0
As	DB	4,58	2,56	-	-	-	5,9	17,0
As	BC	16,77	4,69	RCO	<1,0	<1,0	5,9	17,0
As	RM-S-CC	1,56	1,56	RS	<1,0	<1,0	5,9	17,0
Cd	BHRI	0,06	0,08	AT	0,03	<0,01	0,6	3,5
Cd	CA	0,16	0,16	-	-	-	0,6	3,5
Cd	DB	0,06	0,08	-	-	-	0,6	3,5
Cd	BC	0,32	0,16	RCO	0,03	<0,01	0,6	3,5
Cd	RM-S-CC	0,06	0,01	RS	0,03	<0,01	0,6	3,5
Cr	BHRI	323,09	154,78	AT	115,74	61,01	37,3	90,0
Cr	CA	172,59	99,13	-	-	-	37,3	90,0
Cr	DB	305,29	179,30	-	-	-	37,3	90,0
Cr	BC	336,70	176,23	RCO	449,06	165,01	37,3	90,0
Cr	RM-S-CC	195,81	96,74	RS	89,31	53,89	37,3	90,0
Cu	BHRI	320,30	138,15	AT	107,81	34,48	35,7	197,0
Cu	CA	77,25	43,29	-	-	-	35,7	197,0
Cu	DB	143,75	77,97	-	-	-	35,7	197,0
Cu	BC	1,282,86	489,73	RCO	934,72	244,36	35,7	197,0
Cu	RM-S-CC	72,71	35,69	RS	49,5	20,64	35,7	197,0
Hg	BHRI	0,60	0,14	AT	0,03	<0,01	0,17	0,486
Hg	CA	0,15	0,16	-	-	-	0,17	0,486
Hg	DB	0,46	0,23	-	-	-	0,17	0,486
Hg	BC	0,31	0,23	RCO	0,03	<0,01	0,17	0,486
Hg	RM-S-CC	0,06	0,16	RS	0,03	<0,01	0,17	0,486
Ni	BHRI	60,93	33,90	AT	22,74	12,75	18,0	35,9
Ni	CA	42,74	30,11	-	-	-	18,0	35,9
Ni	DB	43,21	24,12	-	-	-	18,0	35,9
Ni	BC	133,04	66,79	RCO	125,80	34,45	18,0	35,9
Ni	RM-S-CC	42,36	20,06	RS	17,46	10,32	18,0	35,9
Pb	BHRI	58,79	35,55	AT	15,24	10,02	35,0	91,3
Pb	CA	68,34	37,65	-	-	-	35,0	91,3
Pb	DB	58,01	40,98	-	-	-	35,0	91,3
Pb	BC	39,03	23,96	RCO	13,72	9,40	35,0	91,3
Pb	RM-S-CC	34,91	20,47	RS	14,87	8,68	35,0	91,3
Zn	BHRI	91,12	59,90	AT	39,53	19,97	123,0	315,0
Zn	CA	89,23	53,56	-	-	-	123,0	315,0
Zn	DB	80,82	56,64	-	-	-	123,0	315,0
Zn	BC	185,28	100,24	RCO	39,53	19,97	123,0	315,0
Zn	RM-S-CC	71,79	49,92	RS	39,53	19,97	123,0	315,0

ANEXO A - ABUNDÂNCIA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS NA CROSTA TERRESTRE E EM DIFERENTES TIPOS DE ROCHA

Esta tabela fornece a abundância estimada dos elementos químicos em mg.kg⁻¹ na crosta continental (CC), crosta continental superior (CCS), rochas ultramáficas (RUM), *mid-ocean ridge basalt* (MORB), gabros e basaltos (Gabr. e Bas.), granitos e granodioritos (Granit.), arenitos (Aren.), grauvacas (Grauv.), xistos e folhelhos (Xist. e Fol.), rochas carbonáticas (Carb.) e carvão (Car.). Os dados foram obtidos em: ^aWedepohl (1995); ^bLide (1996); ^cTaylor & McLennan (1995); ^dKoljonen (1992); ^eTauber (1988), compilados por Reimann & Caritat (1998).

(continua)

Elemento	CC ^a	CC ^b	CC ^c	CCS ^a	CCS ^c	RUM ^d	MORB ^d	Gabr. e Bas. ^d	Granit. ^d	Aren. ^d	Grauv. ^a	Xist. e Fol. ^d	Carb. ^d	Car. ^e
Ac	-	5,5·10 ⁻¹⁰	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	0,07	0,075	0,08	0,055	0,05	0,03	0,03	0,1	0,05	0,003	-	0,08	0,01	0,1
Al	79600	82300	84100	77440	80400	20000	89000	83000	73000	37000	71456	91000	4000	21000
Ar	-	3,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
As	1,7	1,8	1	2	1,5	0,7	1	0,7	3	0,5	-	13	1,5	10
At	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au	0,0025	0,004	0,003	-	0,0018	0,0005	0,0002	0,0015	0,002	0,0005	0,0048	0,002	0,0001	0,01
B	11	10	10	17	15	3	4	8	15	35	37	130	20	50
Ba	584	425	250	668	550	5	60	330	600	300	426	550	90	250
Be	2,4	2,8	1,5	3,1	3	0,3	1	1	5	0,7	-	3	0,5	1
Bi	0,085	0,0085	0,06	0,123	0,127	0,01	0,01	0,05	0,2	0,05	-	0,25	0,1	-
Br	1	2,4	-	1,6	2	1	-	1	2	0,3	-	6	6	20
C	1990	200	-	3240	-	-	-	-	-	-	-	-	-	698000
Ca	38500	41500	52900	29450	30000	25000	84000	74000	9000	13000	18582	22000	380000	5000
Cd	0,1	0,15	0,098	0,102	0,098	0,05	0,1	0,2	0,1	<0,04	-	0,25	0,1	1
Ce	60	66,5	33	65,7	64	3	14	16	90	30	58	80	12	20
Cl	472	145	-	640	150	80	-	130	200	10	-	200	150	1000
Co	24	25	29	11,6	10	110	50	45	4	0,3	15	20	0,1	10
Cr	126	102	185	35	35	2300	300	250	10	35	88	100	5	20
Cs	3,4	3	1	5,8	3,7	0,05	0,2	0,8	4	1	2,2	5	0,5	1
Cu	25	60	75	14,3	25	40	80	90	12	2	24	45	6	20
Dy	3,8	5,2	3,7	2,9	3,5	-	-	-	-	-	3,4	-	-	3
Er	2,1	3,5	2,2	-	2,3	-	-	-	-	-	2,2	-	-	0,1
Eu	1,3	2	1,1	0,95	0,88	-	-	-	-	-	1,2	-	-	0,5
F	525	585	-	611	650	20	-	300	800	200	-	700	300	50
Fe	43200	56300	70700	30890	35000	94000	71000	86000	20000	10000	41265	55000	5000	10000
Fr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ga	15	19	18	14	17	0,5	17	17	18	8	1,6	20	1	5
Gd	4	6,2	3,3	2,8	3,8	-	-	-	-	-	4	-	-	0,2
Ge	1,4	1,5	1,6	1,4	1,6	0,9	1,2	1,3	1,6	1,4	-	1,9	0,15	1
H	-	1400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	57000
He	-	0,008	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hf	4,9	3	3	5,8	5,8	0,5	2,5	3	5	6	3,5	4	0,4	1
Hg	0,04	0,085	-	0,056	0,02	0,004	0,01	0,01	0,03	0,01	-	0,18	0,02	0,1

(continuação)

Elemento	CC ^a	CC ^b	CC ^c	CCS ^a	CCS ^c	RUM ^d	MORB ^d	Gabr. e Bas. ^d	Granit. ^d	Aren. ^d	Grauv. ^a	Xist. e Fol. ^d	Carb. ^d	Car. ^e
Ho	0,8	1,3	0,78	0,62	0,8	-	-	-	-	-	0,78	-	-	0,1
I	0,8	0,45	-	1,4	0,15	0,05	-	0,11	0,17	0,01	-	1,5	1	5
In	0,05	0,25	0,05	0,061	0,05	0,02	0,07	0,07	0,05	0,02	-	0,07	0,03	0,1
Ir	0,00005	0,001	0,0001	-	0,00002	-	-	-	-	-	0,00005	-	-	<0,2
K	21400	20900	9100	28650	28000	5000	2000	8000	33000	11000	16604	27000	3000	3500
Kr	-	0,00001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La	30	39	16	32,3	30	1	4	6	50	20	34	40	6	10
Li	18	20	13	22	20	2	10	10	30	10	-	60	5	30
Lu	0,35	0,8	0,3	0,27	0,32	0,04	0,6	0,5	0,7	0,3	0,37	0,6	0,1	0,2
Mg	22000	23300	32000	13510	13300	208000	46000	46000	5000	7000	13869	16000	4000	2600
Mn	716	950	1400	527	600	1200	1400	1500	400	100	775	850	700	40
Mo	1,1	1,2	1	1,4	1,5	0,3	1,1	1,2	1,5	0,3	-	2	0,3	3
N	60	19	-	83	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12000
Na	23600	23600	23000	25670	28900	6000	20000	20000	25000	17000	22257	13000	6000	900
Nb	19	20	11	26	25	1	4	10	18	10	8,4	17	0,1	2
Nd	27	41,5	16	25,6	26	-	-	-	-	-	25	-	-	10
Ne	-	0,005	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	56	84	105	18,6	20	2000	140	130	5	2	24	70	5	20
Np	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O	472000	461000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	133000
Os	0,00005	0,0015	0,00005	-	0,00005	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	757	1050	-	665	700	220	800	1200	750	30	567	800	350	150
Pa	-	0,0000014	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	14,8	14	8	17	20	0,05	1	4	20	10	14,2	22	5	20
Pd	0,0004	0,015	0,001	-	0,00005	0,002	0,0005	0,0006	0,0002	0,0002	0,0004	0,0005	0,0001	<0,1
Po	-	2·10 ⁻¹⁰	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
Pr	6,7	9,2	3,9	6,3	7,1	-	-	-	-	-	6,1	-	-	3
Pt	0,000041	0,005	-	-	-	0,003	0,0003	0,0002	0,00005	0,0001	0,0004	0,0002	0,00005	-
Pu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ra	-	0,0000009	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rb	78	90	32	110	112	2	8	30	120	40	72	140	4	15
Re	0,0004	0,0007	0,0004	-	0,0004	<0,0001	<0,0009	0,0004	0,0006	0,0001	-	0,0005	0,0001	<0,1
Rh	0,00006	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00006	-	-	<0,1
Rn	-	4·10 ⁻¹³	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ru	0,0001	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0001	-	-	<0,1

Elemento	CC ^a	CC ^b	CC ^c	CCS ^a	CCS ^c	RUM ^d	MORB ^d	Gabr. e Bas. ^d	Granit. ^d	Aren. ^d	Grauv. ^a	Xist. e Fol. ^d	Carb. ^d	Car. ^e
S	697	350	-	953	300	600	800	900	100	200	-	1100	500	20000
Sb	0,3	0,2	0,2	0,31	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,05	-	1	0,15	2
Sc	16	22	30	7	11	10	38	35	5	3	16	15	1	5
Se	0,12	0,05	50 (?)	0,083	50 (?)	0,07	0,16	0,12	0,025	0,01	-	0,3	0,025	3
Si	288000	282000	268000	303480	308000	201000	232000	227000	337000	403000	322973	288000	31000	34000
Sm	5,3	7,05	3,5	4,7	4,5	0,6	3,3	3,5	8	3,2	4,6	7,2	2	2
Sn	2,3	2,3	2,5	2,5	5,5	0,3	0,9	0,9	3,6	0,6	-	5	0,3	8
Sr	333	370	260	316	350	10	180	400	220	100	201	250	500	150
Ta	1,1	2	1	1,5	2,2	0,07	0,3	1	2	1,5	-	1,7	0,01	0,2
Tb	0,65	1,2	0,6	0,5	0,64	-	-	-	-	-	0,63	-	-	0,2
Te	0,005	0,001	-	-	0,005	0,001	0,003	0,006	0,005	0,002	-	0,009	0,002	<0,1
Th	8,5	9,6	3,5	10,3	10,7	0,05	0,3	2,2	15	5	9	12	2	2
Ti	4010	5650	5400	3117	3000	3000	9000	10000	3000	1500	4316	6000	400	1000
Tl	0,52	0,85	0,36	0,75	0,75	0,05	0,05	0,18	1,1	0,4	-	1	0,05	3
Tm	0,3	0,52	0,32	-	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	<0,1
U	1,7	2,7	0,91	2,5	2,8	0,02	0,1	0,5	4	1,3	2	3,2	1	2
V	98	120	230	53	60	80	250	260	70	20	98	130	15	40
W	1	1,25	1	1,4	2	0,3	0,5	0,6	1,5	1	-	1,8	0,5	1
Xe	-	0,00003	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Y	24	33	20	20,7	22	2	32	20	35	15	26	30	4	3
Yb	2	3,2	2,2	1,5	2,2	0,3	4	3,2	4,8	1,3	2,1	3,2	0,5	1
Zn	65	70	80	52	71	60	70	100	50	20	76	100	40	50
Zr	203	165	100	237	190	30	100	120	200	250	302	160	20	20

(conclusão)

Nota: '-' Valor não mencionado.

ANEXO C - RESUMO DOS PRINCIPAIS PROJETOS DE LEVANTAMENTO GEOQUÍMICO

Esta tabela fornece um resumo dos principais projetos de levantamento geoquímico no mundo, destacando a região onde o projeto foi executado, a densidade de amostragem e o propósito do estudo compilados por Hosseini-Dinani *et al.* (2019).

(continua)

Projetos	Região	Densidade de amostragem	Estudos Ambientais	Exploração mineral
<i>Geochemical Atlas of Eastern Bolivia</i>	Bolívia	1 amostra / 7 km ²	X	X
<i>A comparison of high and low density geochemical sampling in Zimbabwe</i>	Zimbábue	1 amostra / 2.7 km ²	X	X
<i>Geochemical Atlas of Uganda</i>	Uganda	1 amostra / 2 km ²		X
<i>Nordkalott</i>	Escandinávia	1 amostra / 30 km ²	X	X
<i>Regional geochemical atlases of Britain and the British North Sea</i>	Grã-Bretanha e Mar do Norte Britânico	1 amostra / 2 km ²	X	X
<i>Geochemical survey of eastern Germany</i>	Alemanhã	1.3 amostras / 1 km ²	X	X
<i>Geochemical Atlas of FRG</i>	Alemanhã	1 amostra / 3 km ²	X	X
<i>Geochemical Atlas of Germany</i>	Alemanhã	1 amostra / 380 km ²	X	
<i>FOREGS Atlas</i>	Parte da Alemanha	1 amostra / 4.700 km ²	X	
<i>Geochemical mapping of Norway</i>	Noruega	1 amostra / 460 km ²	X	X
<i>The Wolfson Geochemical Atlas of England and Wales</i>	Inglaterra e Gales	1 amostra / 3.1 km ²		X
<i>Geochemical atlas of Austria</i>	Áustria	1 amostra / 1.4 km ²	X	X
<i>Regional Stream Sediment Geochemical Reconnaissance of Swaziland</i>	Suazilândia	1 amostra / 2-3 km ²		X
<i>Kola</i>	Finlândia, Noruega e Rússia	1 amostra / 300 km ²	X	
<i>The Geochemical atlas of Finland</i>	Finlândia	1 amostra / 4 km ²	X	X
<i>Namwala</i>	Zâmbia	1 amostra / 2.7 km ²		X
<i>Regional geochemical reconnaissance</i>	Serra Leoa Oriental	2.5 a 3 amostras / 1 km ²		X
<i>Regional Geochemical Reconnaissance</i>	Serra Leoa	1 amostra / 190 km ²		X
<i>Regional Geochemical Reconnaissance</i>	Zâmbia	1 amostra / 190 km ²		X
<i>National geochemical survey of Sweden</i>	Suécia	1 amostra / 7 km ²	X	X
<i>Regional geochemical mapping</i>	Finlândia	1 amostra / 300 km ²	X	X
<i>Geochemical Atlas of Poland</i>	Polônia	1 amostra / 25 km ²	X	X
<i>Geochemical Atlas of Slovakia</i>	Eslováquia	1 amostra / 2 km ²	X	
<i>Geochemical Atlas of Lithuania</i>	Lituânia	1 amostra / 100 km ²	X	
<i>Geochemical mapping of Portugal</i>	Portugal	1 amostra / 135 km ²	X	X
<i>Geochemical atlas of Croatia</i>	Croácia	1 amostra / 25 km ²	X	X
<i>Geochemical Baseline Survey of the Environment (G-BASE)</i>	Gales	1 local / 1-2 km ²	X	X
<i>Nigeria Geochemical Mapping Technical Assistance</i>	Nigéria	1 local / 21 e 90 km ²	X	X

(conclusão)

Projetos	Região	Densidade de amostragem	Estudos Ambientais	Exploração mineral
<i>Geochemical Atlas of Cyprus</i>	Chipre	1 amostra / 1 km ²	X	X
<i>Barents</i>	Europa	1 amostra / 1.000 km ²	X	
<i>Geochemical Mapping of Agricultural and Grazing Land Soil (GEMAS)</i>	Europa	1 amostra / 2.500 e 5.300 km ²	X	
<i>Baltic Soil Survey</i>	Europa	1 amostra / 2.500 km ²	X	
<i>Geochemical Atlas of Europe</i>	Europa	1 amostra / 5.000 km ²	X	
<i>Geochemical Atlas of Alaska</i>	Alasca	1 amostra / 10 km ²	X	X
<i>Uranium Reconnaissance Program (URP)</i>	Canadá	1 amostra / 13 km ²		X
<i>National Geochemical Reconnaissance (NGR) programme</i>	Canadá	1 amostra / 13 km ² até 1 amostra / 2 km ²	X	X
<i>National Uranium Resource Evaluation Hydro-geochemical and Stream Sediment Reconnaissance (NURE HSSR) programme</i>	USA	1 amostra / 10-23 km ²		X
<i>North American Soil Geochemical Landscapes Project (NASGLP)</i>	USA	1 amostra / 1.600 km ²	X	
<i>Geochemical survey</i>	USA	1 amostra / 6.000 km ²	X	X
<i>Regional Geochemical Atlas Series of Indonesia</i>	Sumatra do norte	1 amostra / 10 km ²		X
<i>Geochemical Atlas of Japan</i>	Japão	1 amostra / 80-120 km ²	X	X
<i>National Geochemical Survey of Australia (NGSA)</i>	Austrália	1 amostra / 5.200 km ²	X	X
<i>National Geochemical Survey and Geochemical Evaluation of Soil Quality</i>	China	?	X	
<i>Global scale Geochemistry</i>	China	?	X	
<i>National Reconnaissance for Ore Tailing Dumps</i>	China	?	X	
<i>Regional Geochemistry-National Reconnaissance (RGNR)</i>	China	1 amostra / 1 km ²		X
<i>Multi-purpose eco-geochemical mapping</i>	China	1 amostra / 1 e 4 km ²	X	
<i>National Multi-Purpose Regional Geochemical Survey (NMPRGS)</i>	China	1 amostra / 1 km ² e 1 amostra / 4 km ²	X	
<i>Deep-penetrating Geochemical Mapping (DEEPMAP)</i>	China	1 amostra / 100 km ²		X
<i>76 Geochemical Element Mapping (76 GEM)</i>	China	1 amostra / 400 km ²	X	X
<i>China Geochemical Baselines Project (CGB Project)</i>	China	1 amostra / 3000 km ²	X	
<i>Environmental Geochemical Monitoring Network (EGMON)</i>	China	1 amostra / 18.000 km ²	X	
<i>Environmental Geochemical Monitoring Network of China</i>	China	1 amostra / 8.300 km ²	X	
<i>Global Geochemical Baselines (IGCP 360)</i>	Mundial	1 amostra / 25.600 km ² (inicial)	X	
<i>International Geochemical Mapping Project (IGCP 259)</i>	Mundial	1 amostra / 25.600 km ² (inicial)	X	



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

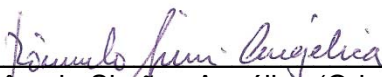
Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de **GABRIEL NEGREIOS SALOMÃO**

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **GABRIEL NEGREIOS SALOMÃO**, orientada pelo Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA) e coorientada pelo Prof. Dr. Roberto Dall’Agnol, composta pelos professores doutores Eduardo Duarte Marques (Membro externo-CPRM), José Augusto Martins Corrêa (Membro interno-UFPA), Marco Antonio Galarza Toro (Membro interno-UFPA), e Candido Augusto Veloso Moura (Membro interno-UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DA BACIA DO RIO ITACAIÚNAS, PROVÍNCIA MINERAL DE CARAJÁS: ASSINATURA GEOQUÍMICA DOS BLOCOS CRUSTAIS E IMPLICAÇÕES PARA RECURSOS MINERAIS E MEIO AMBIENTE**”, emite o seguinte parecer:

O texto apresentado é de boa qualidade e incorpora uma parte inicial em que apresenta os objetivos e a fundamentação teórica, abordando o estado da arte das técnicas estatísticas e de amostragem/análise empregadas e dos trabalhos executados. Os resultados são apresentados na forma de artigos completos sendo dois publicados e um submetido. A apresentação foi clara e concisa e durante a arguição o candidato mostrou pleno domínio das técnicas empregadas e do tema da tese.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado, e, como o candidato concluiu o seu trabalho antes dos 48 meses, e a tese apresenta excelente qualidade, a banca recomenda a aprovação com **DISTINÇÃO**.

Belém, 26 de outubro de 2020.



Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (Orientador – UFPA)



Prof. Dr. Eduardo Duarte Marques (Membro externo-CPRM)



Prof. Dr. Candido Augusto V. Moura (Membro interno-UFPA)



Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (Membro interno-UFPA)



Prof. Dr. Marco Antonio Galarza Toro (Membro interno-UFPA)