



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 520

**MAPEAMENTO GEOQUÍMICO E ESTIMATIVA DE
BACKGROUND EM SOLOS NA REGIÃO DA PROVÍNCIA
MINERAL DE CARAJÁS – LESTE DO CRÁTON
AMAZÔNICO, BRASIL**

Dissertação apresentada por:

GABRIEL NEGREIROS SALOMÃO

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

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

BELÉM

2018

Dados Internacionais de Catalogação de Publicação (CIP)
Biblioteca do Instituto de Geociências/SIBI/UFPA

Salomão, Gabriel Negreiros, 1992-

Mapeamento geoquímico e estimativa de background em solos
na região da Província Mineral de Carajás - Leste do Cráton
Amazônico, Brasil / Gabriel Negreiros Salomão. – 2018.

xvii, 133 f. : il. ; 30 cm

Inclui bibliografias

Orientador: Rômulo Simões Angélica;

Coorientador: Roberto Dall'Agnol

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto
de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geologia e
Geoquímica, Belém, 2018.

1. Geoquímica - Carajás, Região de (PA). 2. Background
geoquímico - Carajás, Região de (PA). 3. Itacaiúna, Rio, Bacia (PA).
4. Geoquímica - Carajás, Região de (PA) - Mapas. 5. Província
Mineral de Carajás. 6. Cráton Amazônico. I. Título.

CDD 22. ed. 551.098115

Elaborada por
Maria do Socorro Albuquerque
CRB-2/ 871



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

**MAPEAMENTO GEOQUÍMICO E ESTIMATIVA DE
BACKGROUND EM SOLOS NA REGIÃO DA PROVÍNCIA
MINERAL DE CARAJÁS – LESTE DO CRÁTON
AMAZÔNICO, BRASIL**

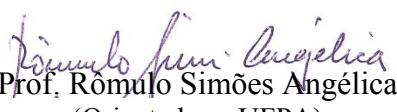
DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR:

GABRIEL NEGREIROS SALOMÃO

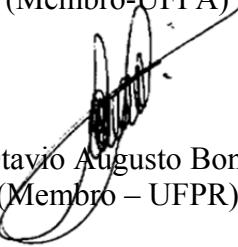
**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
MINERALOGIA E GEOQUÍMICA**

Data de Aprovação: 09 / 03 / 2018

Banca Examinadora:


Prof. Rômulo Simões Angélica
(Orientador – UFPA)


Prof. Candido Augusto Veloso Moura
(Membro-UFPA)


Prof. Otavio Augusto Boni Licht
(Membro – UFPR)

*Aos que dão sentido a minha jornada:
Rafael Salomão, Claudete Negreiros, Bárbara
Salomão e Daniela Carvalho.*

AGRADECIMENTOS

À minha família, Rafael Salomão, Claudete Negreiros e Barbara Salomão, pelo apoio em todos os momentos de necessidade e, é claro, pela overdose de amor a mim concedido;

À minha companheira de vida Daniela Carvalho, pelos incríveis e insubstituíveis momentos que passamos juntos e pelas valiosas lições de vida;

Ao Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG) do Instituto de Geociências (IG) da Universidade Federal do Pará (UFPA) pela grande oportunidade, infraestrutura de salas de aula e laboratórios, além do excelente quadro docente;

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

Aos meus amigos e colegas do PPGG e da Faculdade de Geologia (FAGEO) pela amizade e companheirismo durante as etapas percorridas em minha vida acadêmica;

Ao grande amigo Alexandre Castilho (Vale), que em todos os meus momentos de necessidade não exitou em me aconselhar, com oportunidades ímpares. Você, meu caro amigo, foi quem tornou as minhas recentes conquistas possíveis, devo isso a você;

Ao amigo e orientador prof. Roberto Dall'Agnol, pelas incríveis oportunidades concedidas a mim e aos grandes ensinamentos acadêmicos, que levarei comigo durante as próximas etapas acadêmicas que vierem pela frente;

Ao professor Rômulo Angélica que aceitou o desafio da orientação dispensando confiança, paciência e por ser presente e oportuno para ensinar e instruir;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro e concessão da bolsa de mestrado (processo 130789/2017-8);

À Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) pela disponibilização dos dados de geoquímica de solos e sedimentos de corrente via plataforma virtual GeoSBG;

À Fundação Amparo e Desenvolvimento da Pesquisa (FADESP) que financiou este estudo por meio dos projetos FADESP (Número do processo a ser inserido);

Ao Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITVDS), que por meio do projeto Background Geoquímico, possibilitou o desenvolvimento desta pesquisa;

Ao conjunto dos referenciados acima e aos outros que, porventura, identificam-se como colaboradores deste trabalho, o meu sincero obrigado.

*“Equações são mais importantes para mim,
pois a política existe para o presente, ao passo
que uma equação existe para a eternidade”.*

Albert Einstein (1879-1955)

RESUMO

A presente pesquisa está vinculada ao projeto ‘*Background* Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas’ em desenvolvimento pelo Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITVDS). No Brasil, levantamentos geoquímicos têm sido realizados principalmente pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), a qual executou alguns projetos focados na região de Carajás, maior província mineral do Brasil e na qual se situa a bacia do Rio Itacaiúnas. Um destes projetos, intitulado ‘Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil’, realizado no ano de 2012, cobriu a região de Canaã dos Carajás e gerou um grande acervo de dados geoquímicos de solos. Como tais dados foram disponibilizados, o principal objetivo desta dissertação é explorar ao máximo as informações existentes para elaborar mapas geoquímicos multi-elementares com base em técnicas de interpolação e estabelecer valores de *background* geoquímico dos elementos em solos da região alvo do levantamento da CPRM. Foram coletadas naquele projeto 225 amostras de solo, juntamente com 32 duplicatas, em uma área de aproximadamente 3.500 km². A fração de 80 *mesh* (0,177 mm) dessas amostras foi submetida à digestão com *aqua regia* sendo em seguida analisados 53 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, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr) via Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) para os elementos maiores e menores e Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) para os elementos traço. Os dados analíticos disponibilizados pela CPRM foram inicialmente submetidos a um controle de qualidade via cálculo de *Residual Standard Deviation* (RSD) para cada duplicata. Em seguida, empregou-se o método de substituição simples para os valores além do limite de detecção, seguido de análises estatísticas uni- e multivariadas, incluindo tratamentos estatísticos descritivos, identificação de *outliers* via teste de Grubb, testes de normalidade (*Lilliefors* e *Kolmogrov-Smirnov*), análises de correlação e agrupamento. Todas as análises estatísticas destacadas previamente foram conduzidas via softwares STATISTICA® e SPSS®. Para determinação de valores de *threshold* e *background* geoquímico e representação gráfica foram empregados os métodos de representação boxplot e curva de frequência cumulativa (softwares Minitab® e Excel®) e as técnicas iterativa 2σ e função de distribuição calculada (*freeware Visual Basic macro* denominada *VB Background*®). Para a construção dos mapas geoquímicos, adotou-se como padrão o sistema de coordenada *World Geodetic System 1984* (WGS84). As representações espaciais seguiram

técnicas de interpolação segundo os métodos de *kriging* ou *inverse distance weighting* (IDW). 43 elementos analisados foram submetidos aos testes estatísticos, tendo sido deixados de lado Au, B, Ge, Na, Pd, Pt, Re, Se, Ta e Te, porque apresentaram $\geq 90\%$ dos dados analíticos abaixo do limite de detecção. Análises de correlação revelaram 14 correlações moderadas ($0,650 > r \geq 0,575$) e 19 correlações elevadas ($r \geq 0,650$), de modo geral condizentes com associações geoquímicas usuais em ambientes geológicos, tais como Cr-Ni, Cu-Ni e U-Th. A análise de agrupamentos discriminou sete *clusters*, a uma distância de ligação de 0,8, com evidente origem geogênica, como por exemplo o grupo composto por Cr, Ni e Mg, típico de rochas máfico-ultramáficas. Os mapas geoquímicos permitiram identificar ocorrências de diversas anomalias em solos, interpretadas como sendo de origem geogênica. Assim, constatou-se enriquecimento em U, Th, La e Ce em solos derivados de granitoides neoarqueanos subalcalinos, por exemplo os granitos Estrela, Serra do Rabo e Planalto, e de Cr e Ni em solos provenientes de rochas máfico-ultramáficas dos complexos Luanga e Vermelho e da Suíte Cateté. Elementos tipicamente associados a atividades antrópicas, tais como P, Zn, Mn, Ba e Pb, bem como elementos potencialmente tóxicos (EPT), como Al, As, Bi, Cd, Co, Hg, Mo e Sn, não exibiram, em geral, concentrações anômalas e, quando isto ocorreu, estas parecem ser devidas a condicionantes geológicas. Dentro os métodos utilizados para estimativa dos valores de *background* dos 43 elementos avaliados, a técnica iterativa 2σ foi a que apresentou melhor resultado. Em casos onde este método não pôde ser utilizado, adotou-se como *background* os valores obtidos pelas técnicas função de distribuição calculada (As) e da representação boxplot (Hg e S). A curva de frequência cumulativa mostrou ser uma técnica gráfica útil na identificação de *outliers* e múltiplos *thresholds*. As 225 amostras foram agrupadas em cinco classes que revelam a íntima vinculação entre os valores de *background* e a geologia da região: 1) Granitos sub-alcalinos (39 amostras); 2) Rochas sedimentares e metasedimentares (28 amostras); 3) Gnaisses e granitoides associados (70 amostras); 4) Rochas metamáficas, intermediárias e formações ferríferas bandadas (BIF) (80 amostras); 5) rochas máficas-ultramáficas (8 amostras). Com os resultados obtidos, conclui-se que, na escala do levantamento efetuado, não há evidências conclusivas de contaminação relacionada à atividade humana e sim fortíssimas evidências de uma marcante contribuição geogênica nos solos da área de estudo.

Palavras-chave: Solo. Mapeamento geoquímico. Background geoquímico. Província de Carajás. Bacia do rio Itacaiúnas. Cráton Amazônico.

ABSTRACT

This research is linked to the project 'Geochemical Background of the Itacaiúnas River Basin' under development by the Vale Institute of Technology Sustainable Development (ITVDS). In Brazil, geochemical surveys have been carried out mainly by the Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM – Brazilian geological survey), which has executed some projects focused on the region of Carajás, the largest mineral province in Brazil and in which the Itacaiúnas River basin is located. One of these projects, titled 'Evaluation of the Potential of the Strategic Mineral Resources of Brazil', carried out in the year 2012, covered the region of Canaã dos Carajás and generated a large collection of soil geochemical data. As such data were made available, the main purpose of this dissertation is to explore as much information as possible to elaborate multi-elemental geochemical maps based on interpolation techniques and to establish geochemical background values of the elements in soils of the target region of the CPRM survey. 225 soil samples, along with 32 duplicates, were collected in that project in an area of approximately 4,500 km². The 80 mesh (0.177 mm) fraction of these samples was submitted to aqua regia digestion and 53 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, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr) were analyzed by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) for the major and minor elements and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) for the trace elements. The analytical data provided by the CPRM were initially submitted to a quality control by means of Residual Standard Deviation (RSD) calculation for each duplicate. Then, the simple substitution method was used for the values beyond the limit of detection, followed by uni- and multivariate statistical analysis, including descriptive statistical treatments, identification of outliers via Grubb test, normality tests (Lilliefors and Kolmogorov-Smirnov), correlation and cluster analysis. All statistical analysis previously highlighted were conducted by STATISTICA® and SPSS® softwares. To determine the values of threshold and geochemical background and graphical representation were used the methods boxplot and cumulative frequency curve methods (Minitab® and Excel® software) and the iterative techniques 2σ and calculated distribution function (*freeware Visual Basic macro* denominada *VB Background®*). For the construction of geochemical maps, the World Geodetic System 1984 (WGS84) coordinate system was adopted as standard. Spatial representations followed techniques of interpolation according to the kriging or inverse distance weighting (IDW) methods. 43 analyzed elements were submitted to the statistical tests, having been left aside

Au, B, Ge, Na, Pd, Pt, Re, Se, Ta e Te, because they presented $\geq 90\%$ of the analytical data below the limit of detection. Correlation analysis revealed 14 moderate correlations ($0.650 > r \geq 0.575$) and 19 high correlations ($r \geq 0.650$), generally consistent with usual geochemical associations in geological environments such as Cr-Ni, Cu-Ni and U-Th. The cluster analysis discriminated seven clusters, at a linkage distance of 0.8, with evident geogenic origin, as for example the group composed of Cr, Ni and Mg, typical of mafic-ultramafic rocks. The geochemical maps allowed to identify occurrences of several anomalies in soils, interpreted as being of geogenic origin. Thus, U, Th, La and Ce enrichment was found in soils derived from sub-alkaline neoarchean granites, for example Estrela, Serra do Rabo and Planalto granites, and Cr and Ni in soils from mafic-ultramafic rocks of Luanga and Vermelho complexes and the Cateté Suite. Elements typically associated with anthropic activities, such as P, Zn, Mn, Ba and Pb, as well as potentially toxic elements (EPT), such as Al, As, Bi, Cd, Co, Hg, Mo and Sn, did not generally exhibit anomalous concentrations and, when this occurred, these appear to be due to geological conditions. Among the methods used to estimate the background values of the 43 evaluated elements, the iterative technique 2σ was the one that presented the best result. In cases where this method could not be used, the values obtained by the calculated distribution function (As) and the boxplot representation (Hg and S) were adopted as background. The cumulative frequency curve showed to be a useful graphical technique in the identification of outliers and multiple thresholds. The 225 samples were grouped into five classes that revealed the close linkage between the background values and the geology of the region: 1) Sub-alkaline granites (39 samples); 2) Sedimentary and metasedimentary rocks (28 samples); 3) Gneisses and associated granitoids (70 samples); 4) Metamafic, intermediate and banded iron formation (BIF) (80 samples); 5) mafic-ultramafic rocks (8 samples). With the results obtained, it is concluded that, in the scale of the survey carried out, there is no conclusive evidence of contamination related to human activity, but rather strong evidence of a marked geogenic contribution in the soils of the study area.

Keywords: Soil. Geochemical mapping. Geochemical background. Carajás Mineral Province. Itacaiúnas watershed. Amazon Craton.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<p>Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo localizada no sudeste do Estado do Pará, abrangendo os municípios de Parauapebas, Curionópolis e Canaã dos Carajás (A). Localização dos pontos de amostragem (B) juntamente com dados de exposição da cobertura terrestre e uso do solo.</p> <p>Figura 2 - Principais províncias do Craton Amazônico, Norte da América do Sul (A). Mapa geológico da área de estudo (B).</p> <p>Figura 3 - Estabilidade mineral ao intemperismo em relação à Sequência de Goldich (inverso da série de minerais de Bowen) formada pela cristalização do magma básico.</p> <p>Figura 4 - Tendências químicas e mineralógicas durante o intemperismo e a formação de solos. O diagrama é adaptado de Macias e Chesworth (1992) seguindo Velde (1985). R2: $Mg^{2+} + Mn^{2+} + Fe^{2+}$; R3: $Fe^{3+} + Al^{3+} + Ti^{4+}$; M: $Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+}$. O ápice MR3 representa a composição de feldspatos, o ápice 2R3 representa minerais como gibbsita, caulina e pirofilita, enquanto que o ápice 3R2 representa serpentina e talco. As soluções sólidas illita encontram-se aproximadamente a meio caminho entre MR3 e 2R3, e as esmectitas cobrem a porção inferior do triângulo que varia de baddeleyita na linha lateral 2R3-MR3, para saponita na linha lateral 3R2-MR3.....</p> <p>Figura 5 - A) Representação <i>boxplot</i> de Tukey com a definições dos diferentes limites exibidos. B) Esquema ilustrativo do cálculo para o estabelecimento de valores de referência via representação <i>boxplot</i>.....</p> <p>Figura 6 - Ilustração do método Lepeltier. A concentração ($mg\cdot kg^{-1}$) é plotada em relação a frequência cumulativa relativa. A flecha aponta no ponto de viragem que separa dois subconjuntos de dados.</p> <p>Figura 7 - Distribuição de frequência de dados. A figura mostra a distribuição ideal do conjunto de dados para que a identificação do valor de <i>background</i>, para cada parâmetro possa ser o mais preciso possível.</p> <p>Figura 8 - Estimativa de valores de <i>background</i> (BL) pela técnica iterativa 2σ (esquerda) e a função de distribuição calculada (direita).</p> <p>Figura 9 - Mapas de previsão de casos de hantavírus baseados em diferentes métodos de interpolação.</p>	<p>4</p> <p>7</p> <p>14</p> <p>15</p> <p>21</p> <p>22</p> <p>22</p> <p>23</p> <p>25</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------------

LIST OF ILLUSTRATIONS¹

Figure 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 (A); and a land cover and land use map of the studied area in 2013 with the location of the sampling sites (B)	33
Figure 2 - Geological setting. (A) Major Provinces of the Amazonian Craton in North South America. (B) Simplified geological map of the study area.....	34
Figure 3 - Dendrogram derived from the hierarchical cluster analysis of the 33 selected elements. Amalgamation linkage=Complete linkage. Distance measure=1-Pearson r. Molybdenum was extracted from the dendrogram because it overpassed the grouping threshold guide (Linkage distance=0.8).	44
Figure 4 - Geochemical maps based on inverse distance weighting interpolation method showing the distribution of Mn, Co and Zn in soils of the Eastern Carajás region. Urban areas are indicated by black dots and geological contacts between different units are shown as grey lines (refer to Figure 2B). The crosses located at the right upper corner and at the lower left corner indicate the latitudes of 6° and 6°30' South and longitudes of 49°30' and 50° West, respectively. These remarks apply also for figures 5, 6, and 7.....	45
Figure 5 - Geochemical maps based on inverse distance weighting interpolation method showing the distribution of Fe, Cu, P, V, Ni, Cr and Mg in soils of the Eastern Carajás region. The location of known mineral deposits of Fe-Cu (white triangles) and Ni-Cr (white squares) in the area is indicated (refer to Figure 2B).	46
Figure 6 - Geochemical maps based on inverse distance weighting interpolation method showing the distribution of Al, Ga, Hf, Zr, Ba and Rb in soils of the Eastern Carajás region.....	47
Figure 7 - Geochemical maps based on inverse distance weighting interpolation method showing the distribution of U, Th, La, Ce, Be, Y, Pb and Tl in soils of the Eastern Carajás region. Other aspects are like described in Figure 4.....	48

¹ Ilustrações do artigo intitulado ‘Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province – eastern Amazonian craton, Brazil’ (capítulo 5 da presente dissertação) a ser submetido à Revista *Journal of Geochemical Exploration*.

Figure 8 - Four selected cumulative probability plots for Fe, Cu, Cs and Pb. The arrows indicate multiple inflections or break points that suggest possible thresholds (see text and compare with Table 4). The points disposed vertically in the lower left corner and in the top right corner of the plots register, respectively, the data below the lower limit of detection (set to LLD/2) and data above the upper limit of detection (set to 1.5*ULD)	51
Figure 9 - Comparison between the calculation of background levels for Al and Fe in soil of Carajás using distribution function and iterative 2σ technique.....	53
Figure 10 - Differences observed in the calculation of background levels for Th in soils of Carajás, according to the calculated distribution function and iterative 2σ technique, by A) considering the original dataset and B) excluding outliers values from the dataset (see Table 1).	54
Figure 11 - Boxplots for nine potentially toxic elements (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, and Zn) in soil of Carajás region grouped according to the geology and lithological groups of the sampling site location (see text). Group: 1) A-type Archean and Paleoproterozoic granites; 2) Clastic sedimentary and metasedimentary rocks; 3) Archean granitoids, gnaisses and associated rocks; 4) Metamorphosed mafic and intermediate volcanic rocks and banded iron formations. The green horizontal line presented in the boxplots represents the threshold values calculated in this work for each element based on the iterative 2σ technique. The box indicates approximately the 25th, 50th and 75th percentile; outliers are defined according to: (upper whisker, lower whisker) = (upper hinge, lower hinge) $\pm 1.5 \times$ hinge width.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Ocorrência de elementos traço ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) em minerais primários.....	19
----------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LIST OF TABLES²

Table 1 - Detection limit (DL) and proportion of samples with contents below the lower limit of detection (LLD), samples within the detection range, residues standard deviation and number of outliers for each analyzed element in soil samples of Carajás.....	39
Table 2 - Statistical data on the chemical elements analyzed in soils of Carajás region.....	44
Table 3 - Spearman correlation matrix of selected chemical elements of the soils of Carajás without outliers values.....	46
Table 4 - Background values obtained by different statistical methods in soils of Carajás region.....	53

² Tabelas do artigo intitulado ‘Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province – eastern Amazonian craton, Brazil’ (capítulo 5 da presente dissertação) a ser submetido à Revista *Journal of Geochemical Exploration*.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xi
LISTA DE TABELAS	xiv
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS	2
2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	3
2.1 SOLOS	5
2.2 GEOLOGIA	5
2.3 LEVANTAMENTO DE DADOS GEOQUÍMICO PRETÉRITOS	8
2.3.2 Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM	9
2.3.1 Museu Paraense Emílio Goeldi - MPEG	9
2.3.1 VALE	10
2.3.3 Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM	11
3 REFERENCIAL TEÓRICO	12
3.1 GEOQUÍMICA DOS SOLOS	12
3.1.1 Os processos de formação dos solos	13
3.1.1.1 Assinatura geológica	13
3.1.1.2 Clima	15
3.1.1.3 Relevo	16
3.1.1.4 Organismos	16
3.1.1.5 O fator tempo	16
3.1.2 Padrões geoquímicos no solo	17
3.2 BACKGROUND GEOQUÍMICO	20
3.2.1 Técnicas estatísticas de determinação de valores de background	20
3.3 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DOS SOLOS	23
3.3.1 Metodologia de confecção de mapas geoquímicos	24
4 MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26

4.2 AVALIAÇÃO DOS DADOS.....	26
4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS	27
4.4 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA.....	27
4.5 CONSTRUÇÃO DOS MAPAS GEOQUÍMICOS	29
5 GEOCHEMICAL MAPPING AND ESTIMATION OF BACKGROUND LEVELS IN SOILS OF CARAJÁS MINING PROVINCE – EASTERN AMAZONIAN CRATON, BRAZIL.....	30
5.1 INTRODUCTION	31
5.2 LOCATION AND GENERAL ASPECTS OF THE STUDY AREA	33
5.3 GEOLOGICAL SETTING.....	34
5.4 MATERIALS AND METHODS	38
5.4.1 Original geochemical dataset and sampling procedures.....	38
5.4.2 Analytical methods	38
5.4.3 Statistical analysis.....	40
5.4.4 Geochemical mapping	40
5.4.5 Geochemical background determination techniques	41
5.4.5.1 Boxplot representations	41
5.4.5.2 Cumulative frequency curves	42
5.4.5.3 Iterative 2σ technique	42
5.4.5.4 Calculated distribution function	42
5.5 RESULTS.....	43
5.5.1 Basic statistics, correlation and cluster analysis	43
5.5.2 Geochemical maps	47
5.5.2.1 Mn-Co-Zn group	47
5.5.2.2 Fe-Cu-P-Sc-V-Ti group.....	48
5.5.2.3 Ni-Cr-Mg group.....	48
5.5.2.4 Al-Ga-Hf-Zr-Sn-Nb group	49
5.5.2.5 Ba-K-Rb-Cs-Ca-Sr group	49
5.5.2.6 U-Th-La-Ce-Be-Y-Pb-Tl group	50
5.5.2.7 General aspects	51
5.5.3 The establishment of geochemical background values	52
5.6 DISCUSSION.....	58
5.6.1 The influence of geological setting in the soil geochemical signature	58
5.6.2 Preliminary evaluation of the anthropogenic impact.....	61

5.6.3 Geological influence on the establishment of background values	63
5.7 CONCLUSIONS	65
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	78
REFERÊNCIAS	79
APÊNDICES	85
APÊNDICE A - CONTROLE DE QUALIDADE (DUPLICATAS)	86
APÊNDICE B - BOX AND WHISKER PLOT	92
APÊNDICE C - GRÁFICOS DE BARRA DA TÉCNICA ITERATIVA 2σ.....	93
APÊNDICE D - GRÁFICOS DE BARRA DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO CALCULADA.....	108
APÊNDICE E - GRÁFICOS DA CURVA DE FREQUÊNCIA ACUMULADA.....	123
APÊNDICE F - MAPAS GEOQUÍMICOS (ISOVALORES)	134

1 INTRODUÇÃO

Um tema relevante, tanto em geoquímica de exploração, quanto em estudos ambientais, diz respeito à elaboração de mapas geoquímicos e ao estabelecimento de valores de *background* e *baseline* geoquímicos para elementos metálicos e componentes orgânicos nos sistemas bióticos e abióticos (Cheng *et al.* 2014, Reimann *et al.* 2014, Salminen & Gregorauskiene 2000, Wang *et al.* 2015). A utilidade de mapas geoquímicos de distribuição de elementos foi constatada inicialmente em estudos voltados para prospecção mineral, porém, com o avanço da consciência ambiental e fortalecimento dos princípios de sustentabilidade, constatou-se que os mesmos são também de grande relevância para o monitoramento de impactos de origem antrópica. Porém, levantamentos geoquímicos em escala regional, cujos dados tenham sido sistematizados e publicados, ainda são raros em nosso país (Licht *et al.* 2006, constituem importante exceção) e muito mais na Amazônia.

A região de Carajás se destaca na Amazônia Oriental por sua importância econômica e social, entre outras coisas pelo número expressivo de minas em exploração em seus domínios. A bacia hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI), situada em Carajás, no sudeste do Pará, engloba os principais projetos de mineração da Vale na região Norte, sendo esta considerada uma das maiores empresas de mineração do mundo, com posição de liderança nos segmentos de minério de ferro e níquel. A região que engloba a BHRI vem apresentando expressivas mudanças decorrente da acelerada expansão da ocupação populacional e da atividade econômica nas últimas décadas com profundos reflexos no meio ambiente, em particular na cobertura florestal. Neste contexto, tendo em vista a inexistência de mapas geoquímicos integrados daquela bacia, foi criado o projeto ‘Background Geoquímico da Bacia do Rio Itacaiúnas’, ora em desenvolvimento no Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITVDS), coordenado pelo pesquisador Roberto Dall’Agnol, coorientador desta dissertação. O referido projeto pretende realizar amostragem sistemática na escala 1: 500.000 de solos, sedimentos de corrente e águas superficiais na bacia do Rio Itacaiúnas, seguidas de análises químicas multielementares em laboratórios certificados.

Dentre as atividades desenvolvidas inicialmente naquele projeto, constou pesquisa dos levantamentos geoquímicos efetuados anteriormente na bacia. Constatou-se, então (Figueiredo, inédito), a existência em determinadas áreas da bacia de levantamentos geoquímicos de sedimentos de corrente e solos, executados pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM 2012), cujos dados se encontram disponibilizados para uso livre de interessados. Como tais dados não foram explorados em maior profundidade e o

mapeamento geoquímico e as análises das amostras coletadas seguiram padrões de qualidade adequados, percebeu-se a grande importância em aprofundar o tratamento e interpretação destes dados, sendo este o principal objetivo da presente proposta. Uma das principais vantagens em desenvolver a presente proposta está na possibilidade de estabelecer em etapa posterior comparações multitemporais de dados de solo do levantamento da CPRM, com dados mais recentes do projeto *Background* Geoquímico, ora em execução, assim como de futuros projetos de natureza similar. Além disso, os mapas geoquímicos e a estimativa de valores de *background* e *baseline* geoquímicos são considerados ferramentas importantes na gestão territorial e podem ser transformados em guias de monitoramento ambiental, pois podem indicar a presença de anomalias devidas a efeitos antrópicos e, eventualmente, a necessidade de ações de remediação locais onde forem identificadas concentrações anômalas de elementos no ambiente.

1.1 OBJETIVOS

Esta pesquisa tem como objetivo avaliar, integrar e interpretar resultados de levantamento geoquímico de solo do projeto ‘Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil’ (CPRM 2012), realizado na região de Canaã dos Carajás, na Província Carajás (PC), com o intuito de elaborar mapas geoquímicos de distribuição de elementos e procurar definir o *background* geoquímico dos diferentes elementos na área coberta por aquele projeto. Alguns objetivos específicos são destacados abaixo:

- i. Realizar levantamento bibliográfico de trabalhos anteriores, assim como os levantamentos geoquímicos já efetuados na BHRI, acompanhada de avaliação crítica de sua possível contribuição;
- ii. Avaliar a geoquímica de solo na porção oriental da Província Mineral de Carajás, considerando influências topográficas, geológicas, pedológicas, entre outras;
- iii. Estabelecer intervalos de *background* geoquímico dos principais elementos em solos da região em diferentes ambientes naturais;
- iv. Elaborar mapas geoquímicos das concentrações em solo dos principais elementos químicos;
- v. Disponibilizar as informações obtidas em banco de dados geoquímico (em estruturação no ITVDS) associado a um sistema de informação geográfica (SIG);
- vi. Publicar artigo científico sobre o tema para disseminar o conhecimento científico.

2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O presente estudo foi realizado na região de Carajás Oriental, localizada a aproximadamente 700 km ao sul da capital, Belém-PA, norte do Brasil. A área de estudo compreende aproximadamente 3.500 km² e engloba os municípios de Parauapebas, Curionópolis e Canaã dos Carajás (Figura 1). A área encontra-se confinada pelas latitudes 05°50,4' a 6°30,5'S E e longitudes 49°28,8' a 50°01,4' O.

A área foi originalmente coberta pela floresta amazônica (do tipo ombrófila densa) com clima de monção (Souza Filho *et al.*, 2016; 2015, Alvares *et al.*, 2013). O clima bem definido da região é dividido em duas estações principais, o chuvoso, que vai de novembro a maio com média de precipitação de aproximadamente 1.550 mm, e a estação seca, que vai de junho a outubro com média de precipitação de aproximadamente 350 mm (Alvares *et al.* 2013).

Além disso, a área de estudo é marcada pela Floresta Nacional da Serra dos Carajás, localizada em uma região montanhosa a oeste, com uma altitude de 400 a 900 m. Em contraste, as terras adjacentes compreendem altitudes variando de 80 a 300 m. A área expõe cinco principais tipos de cobertura terrestre e uso da terra (Souza Filho *et al.* 2015): floresta tropical e savana inicialmente dominaram a paisagem intocada, pastagens atualmente ocupam grande parte da paisagem, áreas urbanas e regiões de mina a céu aberto.

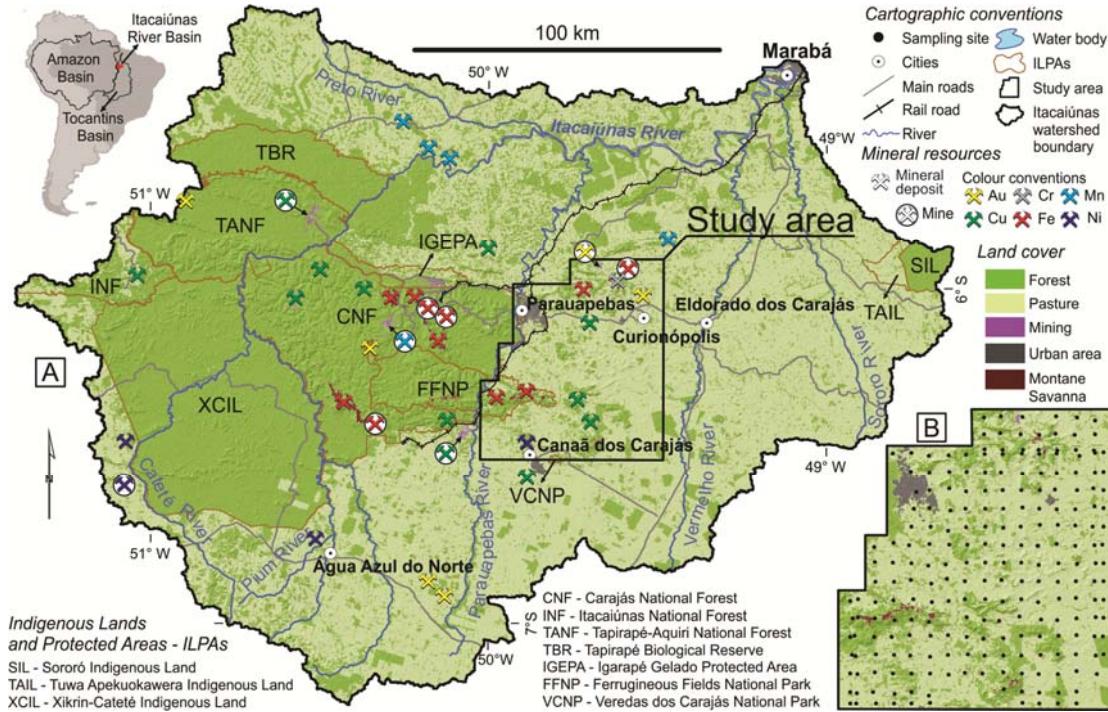


Figura 1 - Mapa de localização da área de estudo localizada no sudeste do Estado do Pará, abrangendo os municípios de Parauapebas, Curionópolis e Canaã dos Carajás (A). Localização dos pontos de amostragem (B) juntamente com dados de exposição da cobertura terrestre e uso do solo.

Fonte dos metadados: modificado de Souza Filho *et al.* (2015).

2.1 SOLOS

Os dados de levantamento e classificação do solo foram obtidos por meio da plataforma do Sistema Interativo de Análise Geoespacial da Amazônia Legal - SIAGEO Amazônia, que reúne de forma sistematizada as informações geoespaciais utilizadas e produzidas nas diversas iniciativas do zoneamento ecológico-econômico (ZEE) da região.

Os dados de levantamento e a classificação de solos são apresentados no Sistema Brasileiro de Classificação Pedológica (EMBRAPA 2006), onde foram identificados oito tipos de solo, sendo eles argissolos vermelho e vermelho-amarelo, gleissolo háplico, latossolos amarelo, vermelho e vermelho-amarelo, neossolo litólico e nitossolo vermelho.

Assim, os solos de maior evidência na região são argissolos vermelho e vermelho-amarelo, cobrindo grandes extensões nas áreas dissecadas, frequentemente ocorrem associados a outros solos. Os gleissolos destacam-se extensivamente na planície aluvial do rio Vermelho na porção leste da bacia. De um modo geral, encontram-se associados a latossolos amarelos e plínticos. (FGV *et al.* 1988). Os latossolos vermelho e vermelho-amarelo, com texturas variáveis de média a argilosa, associados comumente a solos concrecionais, neossolos quartzarênicos, argissolos e eventualmente, a outros solos (FGV *et al.* 1988). Os latossolos ocorrem quase sempre nos chapadões ou superfícies de erosão estabilizadas mais antigas, assim como, também, nas pediplanícies e fluvioplanícies interiores. Já os latossolos amarelos frequentemente estão associados à variedade plíntica e relacionados com sedimentos recentes localizados no extremo leste da bacia. Os neossolos litólicos representam a segunda maior ocorrência na bacia do Itacaiúnas. Estes solos são constituídos por fragmentos de rocha com diâmetro maior que 2 mm (cascalhos, calhaus e matações), que apresentam um contato lítico típico ou fragmentário dentro de 50 cm da superfície do solo. Por fim, os nitossolos vermelhos apresentam pequena ou nenhuma diferenciação de cor com a profundidade. São solos argilosos, com estrutura que favorece a retenção de água, mas que mantêm boa drenagem, propriedades físicas esperadas em condições de sazonalidade climática e estação seca prolongada.

2.2 GEOLOGIA

A Plataforma Sul-Americana é composta principalmente por um núcleo antigo e relativamente estável da Placa Sul-Americana (Alkmim 2015). Esta plataforma é definida como a porção do continente que não foi afetada pelas orogenias andinas, e compreende

rochas pré-cambrianas cercadas pelos terrenos mais novos, como a cadeia andina e os sistemas de margens continentais do Pacífico e Atlântico (Almeida *et al.* 1981; 2000, Almeida 1967). Uma parte considerável da plataforma sul-americana é coberta pela cobertura sedimentar fanerozóica. As áreas onde as rochas embasamento pré-cambriano encontram-se expostas são referidas como o escudo brasileiro (Guiana, Brasil central e o escudo Atlântico) (Alkmim 2015). De acordo com Santos *et al.* (2000), o Craton Amazônico é dividido em sete províncias geocronológicas geológicas (Figura 2.A), sendo o nordeste da Província Carajás o principal tema de detalhamento.

A região da Província Carajás está localizada na parte sudeste do Craton Amazônico, compreendendo principalmente rochas arqueanas (Sardinha *et al.* 2001, Huhn *et al.* 1999, Machado *et al.* 1991). A importância econômica desta província é inegável, em função da grande quantidade de depósitos minerais (Docegeo 1988). A Província está limitada ao norte pelo domínio Bacajá e ao sul pela Bacia do Parecis. Os limites oriental e ocidental são marcados, respectivamente, pelo Cinturão Araguaia e por sequências paleoproterozóicas da Província Amazônia Central.

De acordo com Santos (2003), a Província Carajás é dividida em dois domínios principais, Carajás ao norte e Rio Maria ao sul. Esses domínios são separados por uma região informalmente referida como Subdomínio de Transição, cujo significado geológico e tectônico ainda não está claro. No entanto, Dall'Agnol *et al.* (2013) abordaram uma nova interpretação sobre este subdomínio, permitindo uma nova proposta de divisão do mesmo em Domínio Sapucaia e Domínio Canaã dos Carajás.

A região do Carajás Oriental, objeto do presente estudo, está localizada na região nordeste da Província de Carajás, introduzida principalmente no Domínio Carajás, e inclui a porção mais ocidental do Cinturão Orogenético Araguaia. A área de estudo, embora apresente rochas mesoarqueanas, como o complexo do Xingu (2,86 Ga), é predominantemente de idade neoarqueana e caracterizada por sequências volcano-sedimentares e granitóides geradas na faixa de 2,76 a 2,55 Ga. As unidades litológicas da área serão descritas a seguir.

O Complexo Xingu comprehende ortognaisses e migmatitos de idade mesoarqueana (2.859 ± 2 e 2.851 ± 4 Ma, U-Pb em zircão) (Machado *et al.* 1991) com predominância de composições tonalíticas, composições subordinadas trondjemíticas e granodioríticas (terrenos TTG). Além de corpos graníticos com poucos estudos relatados (Vasquez *et al.* 2008, Silva *et al.* 1974). De acordo com Santos (2003), esta unidade apresenta questões problemáticas de nomenclatura relacionadas à sua posição estratigráfica e à sua distribuição espacial, sendo a mesma restrita à Província de Carajás, embora ainda pouco definida.

Entre os granitoides sintectônicos neoarqueanos na região do Carajás Oriental, é possível enfatizar: i) granitoides alcalinos-subalcalinos e dioritos da Suíte Plaquê, o Complexo Granito Estrela ($2,763 \pm 7$ Ma, método Pb-Pb em zircão; Barros *et al.* 2001), Granito Serra do Rabo ($2,743 \pm 1,6$ Ma, método U-Pb em zircão, Sardinha *et al.*, 2006), Granito Planalto ($2,747 \pm 2$ Ma, método Pb-Pb em zircão; Huhn *et al.* 1999) e Diorito Cristalino ($2,736 \pm 24$ Ma, método Pb-Pb em zircão; Huhn *et al.* 1999); ii) granitoides cálcio-alcalino com alto K representados pelo Granito Igarapé Gelado ($2,763 \pm 4,4$ Ma, U-Pb em zircão; Barbosa *et al.* 2005); iii) granitos mais novos do tipo A, como os granitos Velho Salobo e Itacaiúnas, que não serão discutidos neste artigo; iv) Outras intrusões máficas e ultramáficas do Complexo Luanga ($2,763 \pm 7$ Ma, método U-Pb em zircão; Machado *et al.* 1991), Suíte Intrusiva Cateté, representada na região pelo depósito Vermelho, ambos foram estudados por diversos autores em função da elevada importância econômica atribuída a essas unidades (Meireles & Silva 1988, Suita & Nilson 1988), e o Gabro Santa Inês, que ainda não possui informações geocronológicas; V) As intrusões paleoproterozóicas incluem vários plútuns graníticos alcalinos anorogênicos, como o Granito Cigano ($1,883 \pm 2$ Ma, método U-Pb em zircão; Machado *et al.* 1991).

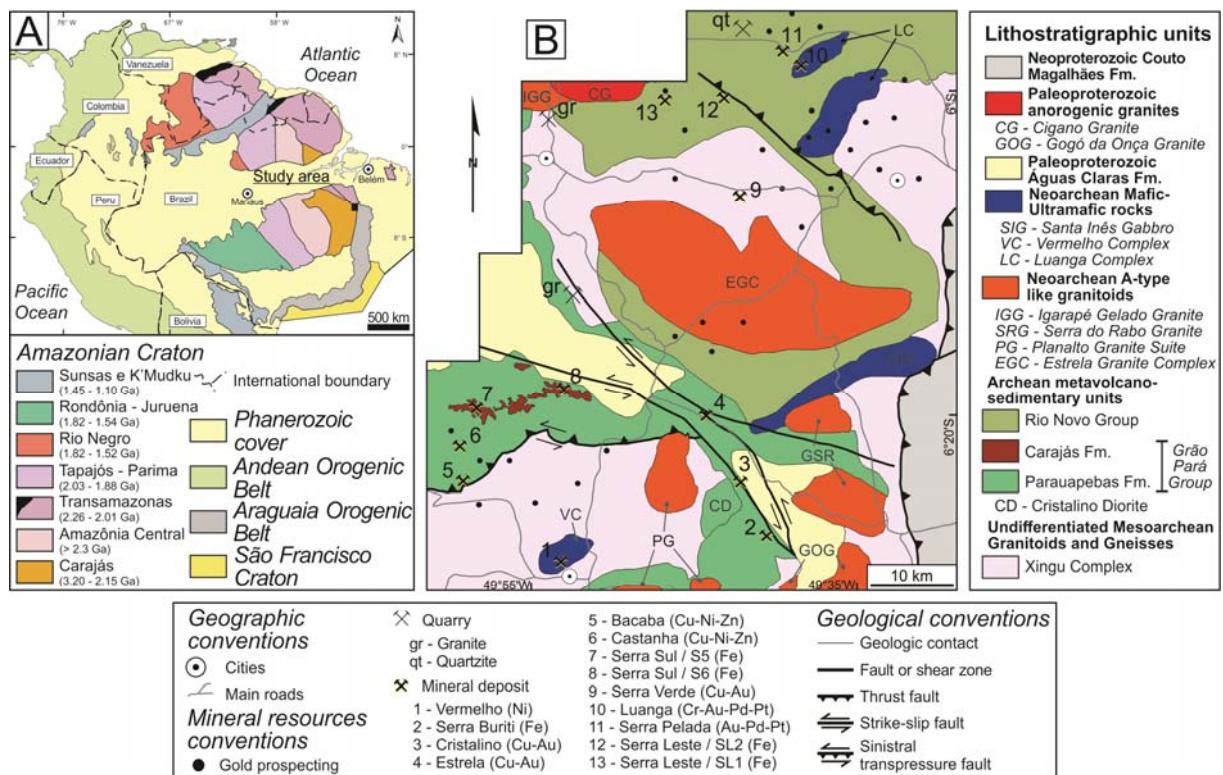


Figura 2 - Principais províncias do Craton Amazônico, Norte da América do Sul (A). Mapa geológico da área de estudo (B).

Fonte: Mapas foram baseados em Santos *et al.* (2000) e Vasquez *et al.* (2008).

As rochas do embasamento são sobrepostas por rochas do Supergrupo Itacaiúnas, que é composto principalmente por sequências *greenstone belts* neoarqueanos, representadas pelos grupos Grão Pará e Rio Novo, intrudidas na base por rochas máficas-ultramáficas (Santos 2003, Machado *et al.* 1991). O grupo Grão Pará é composto por sequências vulcânicas máficas-félsicas, metamorfizadas na fácie xisto-verde, consistindo essencialmente em metabasaltos e metadacitos da Formação Parauapebas (Zucchetti & Lobato 2004), formações ferríferas bandadas (BIF) lenticulares e corpos descontínuos de minério de ferro da Formação Carajás e rochas sedimentares clásticas da Formação Águas Claras (Araújo & Maia 1991). Algumas dessas unidades volcano-sedimentares são datadas, enquanto outras permanecem sem dados isotópicos, dificultando sua correlação.

O Cinturão Orogênico do Araguaia não é objeto de um estudo detalhado para esta pesquisa, pois esta unidade ocorre apenas em uma zona estreita localizada na região leste da área de estudo. Esta unidade corresponde a uma região de dobras e falhas de empurrão geradas durante o Ciclo Brasiliano. De acordo com Alvarenga *et al.* (2000), o Cinturão Araguaia é composto por sucessões psamo-pelíticas metamorfizadas, rochas carbonáticas subordinadas, rochas máficas-ultramáficas e intrusões graníticas. Abreu (1978) afirma que as rochas metasedimentares deste orógeno pertencem ao Supergrupo Baixo Araguaia, subdividido nos grupos Estrondo e Tocantins. O Grupo Estrondo ocorre na porção lado leste do cinturão, em função disso a sua geologia não será discutida. O Grupo Tocantins ocorre na porção ocidental do Citurão Araguaia e está dividido na Formação Pequizeiro e Couto Magalhães. Na área de estudo registrou-se apenas a ocorrência de rochas da Formação Couto Magalhães, composto principalmente por filitos e ardósia, intercalados com pequenas quantidades de quartzito, meta-arcóseos e meta-calcários (Dall’Agnol *et al.* 1988, Hasui *et al.* 1984, Gorayeb 1981).

2.3 LEVANTAMENTO DE DADOS GEOQUÍMICO PRETÉRITOS

Com o intuito de registrar as informações obtidas em levantamentos de cunho geoquímico realizados anteriormente no âmbito da área de estudo, foram feitas consultas junto a relatórios de pesquisa de cunho geoquímico. Levando em consideração a qualidade das informações obtidas, destaca-se o relatório técnico desenvolvido por Figueiredo (2016), onde o mesmo realizou consultas junto a Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Sustentabilidade (SEMAS), Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), Museu Paraense Emilio Goeldi (MPEG), VALE (antiga Rio Doce Geologia e Mineração -

DOCEGEO) e Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) no território da bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas, abrangendo a área de estudo da presente pesquisa. Uma síntese das informações disponibilizadas por Figueiredo (2016) entre outros trabalhos será apresentada a seguir. No entanto, os dados provenientes da SEMAS não serão discutida, pois de acordo com informações obtidas em sua biblioteca, não há registro de informações dessa natureza em seu acervo.

2.3.2 Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM

Foram identificados e solicitados, junto ao DNPM, 98 processos de pesquisa mineral de diversas empresas por Figueiredo (2016), cujos alvarás de pesquisa situam-se nas proximidades da área de estudo. São processos de naturezas diversas (relatórios parciais, pedidos de renovação, entre outros) que se encontram disponível ao acesso público. No entanto, apenas 16 processos foram fornecidos. Figueiredo (2016) relatou que apenas 9 processos apresentavam mapas geoquímicos com isoteores, com destaque para as substâncias pesquisada pela empresa detentora dos direitos minerários da área. Todavia, as informações disponíveis de geoquímica de solo e sedimento de corrente em todos os relatórios analisados eram de natureza genérica. Essa forma de apresentação, sem a inclusão de uma tabela com os dados analíticos, impossibilita acesso aos dados e consequentemente impossibilita sua análise detalhada. Há remotas possibilidades de que algum dos processos remanescentes possa apresentar uma tabela de informações que sejam de interesse relevante em critérios comparativos ao presente estudo.

2.3.1 Museu Paraense Emílio Goeldi - MPEG³

Figueiredo (2016) identificou apenas um projeto voltado prioritariamente para a execução de levantamento geoquímico e focado em aspectos ambientais. Relaciona-se a um convênio (1983-1987) entre a VALE e o MPEG, firmado para desenvolvimento do projeto ‘Estudo e preservação de recursos humanos e naturais da área do projeto Ferro Carajás’ (VALE/MPEG, 1988). O objetivo geral deste projeto era coletar informações básicas sobre a qualidade dos recursos hídricos e a fertilidade natural dos solos nas áreas que, direta ou indiretamente, estariam relacionadas à exploração mineral na região de Carajás. Os pontos de

³A pesquisa de dados no MPEG foi efetuada com apoio do pesquisador José Francisco Berredo Reis da Silva, colaborador do projeto Background Geoquímico.

amostragem distribuíram-se ao longo do trecho da rodovia que ligava o rio Parauapebas e o então alvo de pesquisa geológica 3-alfa, atual mina do Salobo, região relativamente distante da área de estudo da presente pesquisa.

Mesmo que a região de amostragem do projeto mencionado anteriormente seja relativamente distante da área de estudo da presente pesquisa, é de fundamental importância destacar as principais questões levantadas por Figueiredo (2016). Segundo ele, as condições ambientais reinantes na época da coleta das informações (década de 80) sofreram profundas modificações face à intensa ocupação ocorrida na região desde então. A ação antrópica, desencadeada com ampliação urbana, expansão da pecuária e de projetos de assentamentos em zonas rurais e crescimento dos projetos de mineração, foi certamente intensa. Entretanto, cabe ressaltar que, na época da realização das atividades do projeto, já existiam indícios de modificações ambientais ligadas a ação antrópica.

Dessa forma, Figueiredo (2016) avalia que os resultados obtidos, na época da elaboração do projeto, poderiam ser utilizados para comparações com as informações geradas na atualidade. Porém, há de se considerar que os métodos analíticos utilizados naquele momento estão atualmente em sua essência ultrapassados e qualquer comparação direta entre teores seria desprovida de sentido. Além disso, houve mudanças expressivas na legislação ambiental, em particular com a promulgação da resolução 357 de 2005 do CONAMA que alterou significativamente os limites de diversos parâmetros e tornou a legislação de controle ambiental mais rigorosa. Em termos práticos, embora o projeto possua grande valor histórico e algumas das observações feitas e conclusões apresentadas sejam de grande valia, os dados analíticos obtidos não poderão contribuir para atingir os objetivos deste estudo.

2.3.1 VALE⁴

Segundo Carlos Augusto de Medeiros Filho, DIPM/Vale e coordenador do programa de prospecção geoquímica na Serra dos Carajás, os levantamentos geoquímicos sempre estiveram presentes nos programas de exploração da Vale na região da Província Mineral de Carajás em função da grande relevância da prospecção geoquímica na descoberta de depósitos minerais. Portanto, buscavam anomalias geoquímicas naturais ou geogênicas, sem grande preocupação com alterações causadas por ações antrópicas.

⁴A pesquisa de dados da VALE foi efetuada com apoio do geólogo Carlos Augusto de Medeiros Filho, vinculado ao Desenvolvimento de Projetos Minerais (DIPM) da VALE.

Figueiredo (2016) destaca que como a companhia atuou na região desde a década de 70, com a natural evolução dos equipamentos e surgimento de técnicas mais acuradas para os objetivos propostos, houve significativas mudanças nos métodos analíticos, tanto para análises de solo quanto de sedimento de corrente. Resumidamente, três principais períodos podem ser destacados com relação ao avanço do método e das técnicas analíticas: i) Pré-1984: amostras peneiradas a < 80 mesh e poucos elementos (9 a 11 por amostra) eram analisados, principalmente por absorção atômica; ii) Pós-1984: amostras peneiradas a < 120 mesh e atacadas com água régia para então serem analisadas principalmente via *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry* (ICP-OES), outros métodos espectroscópicos também foram usados; iii) Pós 2013: adotou-se como método de leitura as técnicas ICP-OES-MS.

As informações contidas no banco de dados da VALE são de grande valor histórico e representa a memória de uma importante atividade na região de Carajás que foi voltada essencialmente para a prospecção de novos depósitos minerais, muitas vezes com sucesso comprovado. Porém, Figueiredo (2016) destaca problemáticas em função das metodologias de amostragem e, sobretudo, os métodos analíticos, que variaram de modo muito expressivo ao longo do tempo. Além disso, no decorrer de 30 anos houve importantes avanços tecnológicos os quais permitiram melhoria acentuada nos métodos analíticos. Isto se traduziu na sensível redução dos limites mínimos de detecção de diferentes elementos. A rigor, apenas os dados obtidos em levantamentos mais recentes (pós-2013), os quais utilizaram o método ICP-OES-MS, teriam razoável correspondência com os dados apresentados no presente estudo.

Conclui-se, portanto, ser de modo geral de pouca utilidade para efeitos da definição de background geoquímico, utilizar os valores obtidos nos levantamentos históricos da Vale. Permanece, porém, válido estabelecer comparações entre o comportamento de determinados elementos cujos teores se situem claramente acima dos limites mínimos de detecção. Os valores históricos destes elementos podem indicar a existência de anomalias causadas por condicionantes geológicos. Por outro lado, na ausência de tais anomalias no passado, valores anômalos podem revelar efeitos de ações antropogênicas e as suas causas deverão ser avaliadas.

2.3.3 Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM⁵

⁵ A pesquisa de dados da CPRM foi efetuada com apoio do geólogo Carlos Cesar Lisboa Chaves, gerente de Geologia e Recursos Minerais da Superintendência de Belém (SUREG/BE)

Informações de cunho geoquímico de diversos projetos que se situam nas proximidades da área de estudo foram fornecidas pela CPRM, sendo sua maior parte adquiridas em sua plataforma virtual GEOBANK. Foram avaliados inicialmente o método analítico e tipo de abertura utilizado para as análises químicas efetuadas em cada projeto. Em seguida, os dados considerados válidos dentro dos critérios adotados nesta pesquisa foram selecionados e agrupados com o objetivo de compor um banco com informações de análises multielementares que poderão possivelmente servir de parâmetros para comparação com os dados aqui obtidos.

Foram analisados dados dos projetos São Félix do Xingú (CPRM 1976), Marabá (Puty *et al.* 1972) e Grande Carajás, sendo este último referente às folhas São Félix do Xingú (Macambira & Vale 1997), Serra Pelada (Oliveira *et al.* 1994), Serra dos Carajás (Araújo & Maia 1991) e Marabá (Almeida *et al.* 2001). Além disso, foram identificados projetos executados mais recentemente pela CPRM, intitulados ‘Projeto Metalogenia das Províncias Minerais do Brasil’ – área Sapucaia (CPRM 2013) e ‘Projeto Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil’ – área Carajás Oriental (CPRM 2012), sendo este último a fonte dos dados de solo a serem trabalhos na presente pesquisa.

Figueiredo (2016) avaliou que dentre os projetos avaliados no período pré-2010, apesar de seu grande valor histórico, apresentam diversas limitações técnicas em termos de amostragem e métodos analíticos que tornam a utilização direta dos seus dados sem muito sentido. Além disso, os dados mais significativos são os projetos executados pós-2010. Entre todos os projetos analisados, citados anteriormente, apenas o ‘Projeto Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil’ – área Carajás Oriental (CPRM 2012), apresentou dados analíticos de amostragem sistemática de solo com métodos de detecção considerados satisfatórios no cenário atual. Detalhes a respeito da metodologia empregada neste projeto serão discutidos no capítulo materiais e métodos a ser incorporado a dissertação.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 GEOQUÍMICA DOS SOLOS

A geoquímica na ciência dos solos difere da geoquímica clássica das formações rochosas porque o solo difere fundamentalmente das rochas intemperizadas (Singer & Munns 2002). Em termos de sistemas biogeoquímicos, o solo comporta-se como um sistema multicomponente aberto que passa por transformações biológicas, químicas e físicas, levando

a uma característica morfológica característica, os horizontes do solo, que refletem as influências das águas percolantes e dos organismos vivos atuando ao longo de milênios (Sposito 2008). Essas transformações ocorrem relacionadas com a litosfera, no entanto, como destacado por Sposito (2008), essas transformações no solo também estão correlacionadas com a atmosfera e a hidrosfera.

3.1.1 Os processos de formação dos solos

De acordo com Andrews *et al.* (2004), a formação do solo é influenciada por multifatores, podendo-se destacar como principais os geológicos, ambientais e biológicos. Outros fatores identificados na formação do solo são o material original, clima, relevo, vegetação e a influência dos organismos. Além do que, o solo em termos de produto, é uma função de todos esses fatores em relação ao tempo.

3.1.1.1 Assinatura geológica

Os solos são derivados em sua maior parte de materiais minerais inorgânicos. As rochas crustais são a principal fonte desses componentes minerais e a taxa de intemperismo é fortemente dependente da solubilidade e da estabilidade dos minerais constituintes das rochas. A fração mineral nos solos é dominada por silicatos e a sua susceptibilidade à intempérie segue uma sequência que é aproximadamente o reverso da ordem de cristalização original (série de reação de Bowen), também denominada sequência de Goldich (Figura 3). Os silicatos de alta temperatura, como feldspato cárlico e olivina, estão mais distantes da estabilidade nas temperaturas da superfície da Terra (e pressões) e são facilmente alterados, enquanto os minerais de temperatura mais baixa, como o quartzo, são bastante resistentes.

Em geral, a composição mineralógica e elementar de um solo refletirá a da rocha-mãe. Por exemplo, uma formação de solo sobre rochas carbonáticas (CaCO_3) terá um elevado teor de cálcio (Ca^{2+}), como a própria rocha. No entanto, é importante notar que tanto os sólidos quanto os solutos são transportados até certo ponto durante o intemperismo. Como resultado, as composições do solo podem não corresponder diretamente às rochas abaixo delas (Andrews *et al.* 2004).

A Figura 4 ilustra a convergência das composições do solo em pontos finais semelhantes, independentemente do ponto de partida no espectro de composições de rochas ígneas. Isso sugere que solos muito antigos em ambientes semelhantes de formação de solo,

podem tornar-se pelo menos quimicamente e mineralogicamente indistinguíveis um do outro, não importando a rocha original (Sposito 2008, Chesworth 1992; 1973).

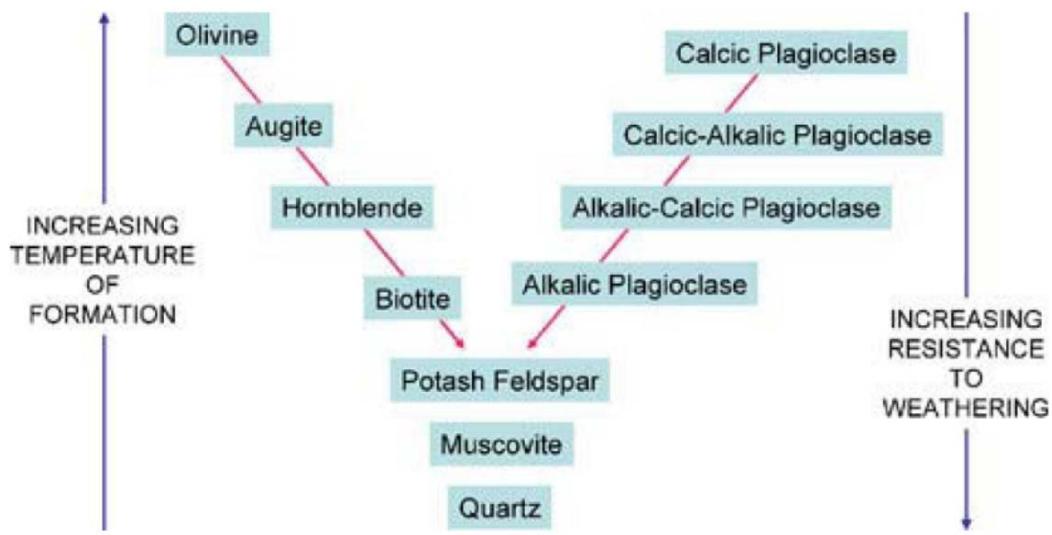


Figura 3 - Estabilidade mineral ao intemperismo em relação à Sequência de Goldich (inverso da série de minerais de Bowen) formada pela cristalização do magma básico.
Fonte: Chesworth e Evans (2008).

As rochas sedimentares mais comuns são as clásticas e carbonáticas. As rochas sedimentares clásticas apresentam tendências semelhantes às rochas ígneas. Episódios de intemperismo proporcionará a produção de fases secundárias, tais como minerais de argila, que, embora resistentes ao intemperismo, são mais propensos a persistirem em todo um episódio de formação de solo do que os minerais ferromagnesianos ou félscicos primários (Pettijohn 1957). Enquanto que a erosão das rochas de carbonato produzirá solos que inicialmente serão dominados quimicamente por carbonatos. Enquanto a calcita persistir, o solo será de natureza alcalina e, em regiões úmidas, normalmente terá um pH entre 7 e 8. Além disso, o plano de acamamento de rochas sedimentares desempenha um papel importante no desenvolvimento de perfis intempéricos.

A composição química de uma rocha metamórfica será semelhante à do protólito, com exceção de casos influenciados por reações de desidratação e descarbonatação que acompanham invariavelmente o metamorfismo (Sposito 2008). As tendências de intemperismo químico em um solo derivado de uma rocha metamórfica serão, portanto, semelhantes às que se esperariam do seu protólito ígneo ou sedimentar equivalente da rocha metamórfica em questão (Macias & Chesworth 1992). Tal como acontece com as rochas sedimentares, as rochas metamórficas carbonáticas, como o mármore, formarão solos que

serão dominados por calcita, pelo menos nos estágios iniciais. Luvisols comumente se desenvolverão com o tempo.

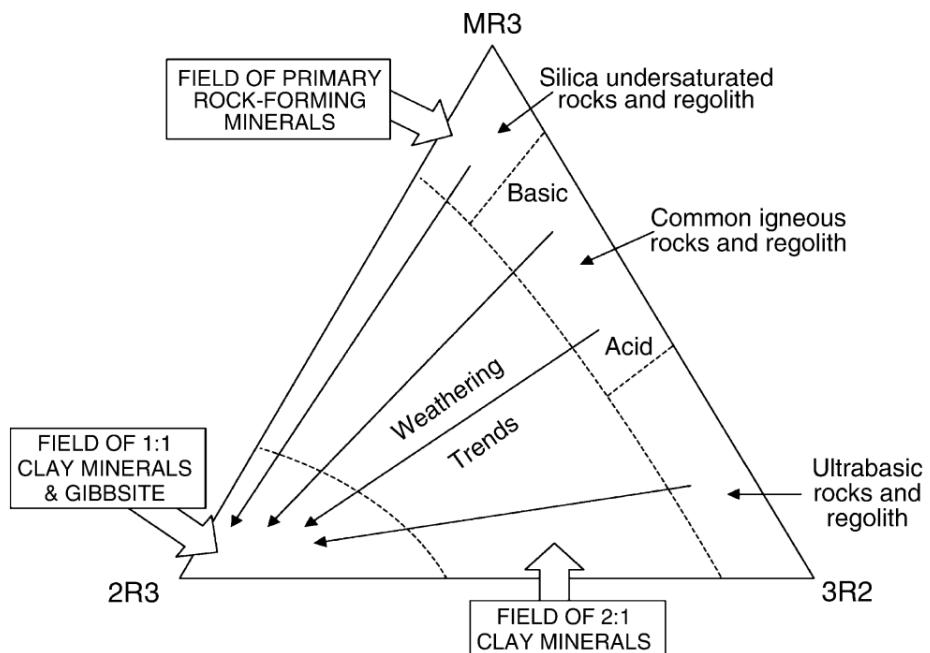


Figura 4 - Tendências químicas e mineralógicas durante o intemperismo e a formação de solos. O diagrama é adaptado de Macias e Chesworth (1992) seguindo Velde (1985). R2: $Mg^{2+} + Mn^{2+} + Fe^{2+}$; R3: $Fe^{3+} + Al^{3+} + Ti^{4+}$; M: $Na^+ + K^+ + 2Ca^{2+}$. O ápice MR3 representa a composição de feldspatos, o ápice 2R3 representa minerais como gibbsite, caulina e pirofilita, enquanto que o ápice 3R2 representa serpentina e talco. As soluções sólidas illita encontram-se aproximadamente a meio caminho entre MR3 e 2R3, e as esmectitas cobrem a porção inferior do triângulo que varia de baddeleyita na linha lateral 2R3-MR3, para saponita na linha lateral 3R2-MR3.

Fonte: Chesworth (1973).

3.1.1.2 Clima

Fatores climáticos como o vento, a chuva, a temperatura e a evaporação fazem parte da formação do solo. A temperatura é um fator importante na determinação da taxa de intemperismo químico, pois acelera as reações químicas ao fornecer energia. De acordo com Chesworth (1992), o aumento da temperatura acelera a taxa de reação, podendo-se concluir então que o intemperismo em regiões tropicais (média anual de $T \sim 20^\circ C$) é maior em relação a regiões temperadas (média anual de $T \sim 12^\circ C$). Além disso, o efeito da temperatura está intimamente ligado a disponibilidade de água. Neste caso, o intemperismo químico em ambientes quentes e áridos de clima seco é incipiente. Já em climas tropicais úmidos, o intemperismo ocorre de maneira extremamente rápida, tanto em função da temperatura como pelo fornecimento consistente de chuvas fortes, permitindo a descarga rápida e remoção de alguns compostos, exceto os menos solúveis, por exemplo, óxidos de alumínio e ferro (Andrews *et al.* 2004). A presença de água é criticamente importante para a maioria dos

processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nos solos e é expressa como um "equilíbrio hídrico" neste sistema.

3.1.1.3 Relevo

A declividade do relevo governa a extensão da infiltração de água em solos. De acordo com Andrews *et al.* (2004), em terrenos íngremes, a infiltração de água é geralmente menor, embora o escoamento superficial seja maior. Assim, o potencial de fluxo de massa do material é maior nas encostas mais íngremes. Por outro lado, o potencial de dissolução e transporte de material dissolvido é menor nas encostas íngremes, porque o tempo de contato entre a água do solo e os sólidos minerais é menor. A forma do relevo, se planar, côncavo ou convexo, também influencia o movimento da água e potencialmente o microclima da região.

3.1.1.4 Organismos

O tipo de organismo claramente influencia o desenvolvimento do solo e a configuração de microclimas. Andrews *et al.* (2004) afirmam que a vegetação influencia de forma significante na configuração desses fatores. Por exemplo, os solos tenderão a formar-se onde as plantas ajudam a estabilizar o substrato, evitando a erosão pela superfície das águas ou pelo vento. Ao mesmo tempo, as raízes das plantas podem ajudar a fraturar as rochas, enquanto a evapotranspiração influenciará no microclima. A vegetação é o principal fornecedor da matéria orgânica para o solo e, embora a maioria dos solos contenha menos de 5% de matéria orgânica (em peso), é um componente extremamente importante (Chesworth & Evans 2008). O tipo de vegetação desenvolvida controla a natureza da matéria orgânica no solo, além de proporcionar a proliferação de microorganismos importantes para os ciclos biogeoquímicos, uma vez que se alimentam, em parte da matéria orgânica em decomposição (Sposito 2008).

3.1.1.5 O fator tempo

Os eventos tectônicos (incluindo o vulcanismo) e as glaciações são os principais fenômenos pelos quais o “relógio pedogênico” é reiniciado (Chesworth & Evans 2008). Onde essa atividade geológica é recente, novos materiais litosféricos foram expostos ao regime de intemperismo e os solos que se formam são inevitavelmente em um estágio de desenvolvimento imaturo. Entretanto, em áreas que não são afetadas por esse regime

geológico, os solos apresentam perfis maduros. Conforme a maturidade do solo aumenta a distribuição geográfica dos tipos de solo segue cada vez mais a zonação clima-vegetação de uma determinada área. Isso pode ser visto especialmente nas superfícies terrestres da Austrália e da África, ambas contendo peneplanos geologicamente não perturbados de idade da ordem de 107 anos ou mais (Chesworth 1992).

3.1.2 Padrões geoquímicos no solo

Os principais elementos nos solos são aqueles cujas concentrações excedem 100 mg.kg⁻¹, sendo todos os outros denominados elementos traço. Os principais elementos incluem O, Si, Al, Fe, C, K, Ca, Na, Mg, Ti, N, S, Ba, Mn, P, e talvez Sr e Zr, em ordem decrescente de concentração (Schacklette & Boerngen 1984). Entre os principais elementos, destacam-se o forte enriquecimento de C e N nos solos em relação às rochas crustais, enquanto Ca, Na e Mg apresentam redução significativa (Sposito 2008). O forte enriquecimento de C e N é resultado das principais formas químicas que estes elementos assumem nos solos, associados à matéria orgânica.

Os principais elementos C, N, P e S também são macronutrientes, o que significa que eles são essenciais para os ciclos de vida dos organismos e são absorvidos por eles em quantidades significativas. Os ciclos biogeoquímicos globais desses elementos são, portanto, de grande interesse, especialmente devido à grande influência antropogênica que experimentam. As operações de mineração e a produção de combustíveis fósseis, por exemplo, combinam-se para liberar anualmente mais de mil vezes mais C e N, cem vezes mais S, e dez vezes mais P que é lançado anualmente em todo o mundo em comparação a processos intempéricos naturais de rochas crutais (Sposito 2008).

Um parâmetro geoquímico simples com significância ambiental global é o fator de mobilização antropogênica (*Anthropogenic Mobilization Factor* - AMF), calculado como a massa de um elemento extraído anualmente, através de operações de mineração e produção de combustíveis fósseis, dividido pela massa lançada anualmente através de processos de erosão crustal e atividade vulcânica (Sposito 2008). Se AMF estiver bem acima de 10, um elemento é dito ter uma perturbação antropogênica significativa de seu ciclo biogeoquímico global (Klee & Graedel 2004). Com base nesse critério, os metais de transição Cr, Ni, Cu, Zn, Mo e Sn; os metais pesados Ag, Cd, Hg e Pb; e os metaloides As e Sb têm ciclos biogeoquímicos significativamente perturbados. Não surpreendentemente, esses 12 elementos também figuram de forma importante em regulamentos ambientais.

Os elementos químicos essenciais para o crescimento das plantas no solo são: H, B, C, N, O, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn e Mo (Singer & Munns 2002). Desses elementos, B, Cl, Mn, Fe, Cu, Zn e Mo são micronutrientes (absorvidos em quantidades traço) e Mg, S e Ca são nutrientes secundários (absorvidos em quantidades pequenas, mas não traço). Os seis elementos restantes são macronutrientes. 16 elementos essenciais - com exceção de Mo - têm a propriedade distintiva que seu número atômico (Fraústo da Silva & Williams 2001). Assim, eles estão entre os "elementos leves" que possuem raios iônicos cristalográficos relativamente pequenos. O significado biológico desta propriedade pode ser melhor entendido com base em dois parâmetros geoquímicos importantes que são aplicados aos elementos metálicos (Fraústo da Silva & Williams 2001). O primeiro é o potencial iônico, que é a valência de um cátion metálico dividido pelo seu raio iônico cristalográfico expresso em unidades de nanômetros. A segunda propriedade geoquímica é o comportamento de classe A ou classe B. Os cátions metálicos classe A apresentam baixa polarização (ou energia de ionização) e tendem a formar complexos mais fortes com ligantes contendo O do que com componentes contendo N ou S. Já os metais de classe B são os metais pesados, enquanto os metais dito *borderline* são os metais de transição, Ti até Zn, juntamente com Zr, Mo e Sn, cada um dos quais pode se comportar tanto como classe A como classe B, dependendo da valência e do ambiente de ligação local. A descrição dos metais de acordo com estes dois parâmetros pode ser aplicada não só para entender o comportamento dos metais em termos de solubilidade e formação complexa, como também para prever seu status como tóxico vegetal e microbiano.

Uma das propriedades geoquímicas mais importantes dos solos é seu conteúdo de elementos traço (Adriano 2001). Os minerais do solo que contêm elementos traço servem como reservatórios, podendo ser liberado lentamente em forma de solução à medida que o intemperismo avança. Se um elemento traço é também um micronutriente, a taxa de intemperismo mineral torna-se um fator crítico na fertilidade do solo. Por exemplo, a capacidade dos solos para fornecer Co às plantas depende da taxa em que este elemento é transformado de um constituinte de óxido de Mn para uma forma química solúvel. As propriedades químicas do solo, como pH, potencial de eletrodo e atividade da água, afetarão a taxa dessa transformação e, portanto, controlarão a solubilidade de Co. Da mesma forma, a taxa de intemperismo dos minerais do solo contendo Cd como elemento traço determinará em parte o risco potencial desse elemento tóxico para as plantas. As formas em que os elementos traço ocorrem nos minerais primários e secundários no solo estão resumidos nas Tabela 1,

além do modo de ocorrência de coprecipitação, onde são destacados os três principais tipos (Sposito 1989): inclusão, adsorção e formação de soluções sólidas.

Inclusão é quando uma fase pura, formada por um elemento traço, tem uma estrutura atômica muito diferente do mineral hospedeiro, ao precipitarem ambos ocorrerão juntos, no entanto, como sólidos morfologicamente distintos.

O mecanismo de adsorção ocorre quando há compatibilidade estrutural entre um elemento traço e o elemento principal correspondente em um mineral hospedeiro, a coprecipitação pode produzir uma mistura dos dois elementos na interface de solução mineral/solo (Stumm 1992).

Por fim, o tipo de coprecipitação homogênea com formação de soluções sólidas ocorre se a compatibilidade estrutural é alta e é possível a livre difusão de um elemento traço dentro de um mineral hospedeiro, um elemento importante no mineral hospedeiro pode ser substituído uniformemente pelo elemento traço.

Tabela 1 – Ocorrência de elementos traço ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) em minerais primários.

Elemento	Principal modo de ocorrência em minerais primários
B	Turmalina, minérios do grupo borato; Substituição isomórfica de Si em micas.
Ti	Rutilo e ilmenita (FeTiO_3); Inclusões de óxidos em silicatos.
V	Substituição isomórfica de Fe em piroxênios e anfibólitos e Al em micas; Substituição de Fe em óxidos.
Cr	Cromita (FeCr_2O_4); Substituição isomórfica de Fe ou Al em minerais do grupo do espinélio.
Co	Substituição isomórfica de Mn em óxidos e de Fe em piroxênios, anfibólitos e micas.
Ni	Inclusões de sulfetos em silicatos; Substituição isomórfica de Fe em olivinas, piroxênios, anfibólitos, micas e espinélios.
Cu	Inclusões de sulfetos em silicatos; Substituição isomórfica de Fe e Mg em olivinas, piroxênios, anfibólitos e micas; e Ca, K ou Na em feldspatos.
Zn	Inclusões de sulfetos em silicatos; Substituição isomórfica de Mg e Fe em olivinas, piroxênios e anfibólitos; e Fe ou Mn em óxidos.
As	Arsenopirita (FeAsS) e outros minerais de arsênio.
Se	Minerais de selenita; Substituição isomórfica de S em sulfetos; Selenita de ferro.
Mo	Molibdenita (MoS_2); Substituição isomórfica de Fe em óxidos.
Cd	Inclusões de sulfeto e substituição isomórfica de Cu, Zn, Hg e Pb em sulfetos.
Pb	Inclusões de sulfato, fosfato e carbonato; Substituição isomórfica de K em feldspatos e micas, Ca em feldspatos, piroxenos e fosfatos, e Fe e Mn em óxidos.

Fonte: Sposito (2008).

3.2 BACKGROUND GEOQUÍMICO

O termo *background* geoquímico vem sendo discutido por muitos autores (Gałuszka & Migaszewski 2012, Gałuszka 2007, Reimann & Garrett 2005, Matschullat *et al.* 2000) como sendo valores de referência para distinguir as concentrações naturais de um determinado elemento das concentrações afetadas por atividades antropogênicas, considerando as variáveis temporais e espaciais da área investigada. Gałuszka (2007) destacou os diferentes termos de *background* utilizado na literatura e as diferentes abordagens da avaliação do *background*. Além disso, para esses autores, certos elementos precisam de maior atenção, especialmente elementos tóxicos, porque o estabelecimento de níveis de referência pode permitir a identificação de possíveis contribuições.

Existem vários estudos que foram sistematicamente realizados para melhorar o método aplicado ao estabelecimento de valores de referência (Mrvić *et al.* 2011, Zhang *et al.* 2011, Gałuszka 2007, Reimann & Garrett 2005, Matschullat *et al.* 2000). De acordo com Gałuszka e Migaszewski (2012), existem duas categorias principais de métodos para determinar o *background* geoquímico, diretos (geoquímicos) e indiretos (estatísticos). Os métodos estatísticos que foram amplamente aplicados são: representações *boxplot*, curva de frequência cumulativa, técnica iterativa 2σ e distribuição de frequência calculada (Mrvić *et al.* 2011; 2010, Zglobicki *et al.* 2011, Peh *et al.* 2009; Teng *et al.* 2009). Após o estabelecimento dos valores de referência, é possível elaborar mapas geoquímicos para fins multidisciplinares.

3.2.1 Técnicas estatísticas de determinação de valores de *background*

O método de representação *boxplot* a ser utilizado é baseado em Tukey (1977) e discutido em detalhe por Reimann *et al.* (2005) que o recomendam como fundamental para determinação de *background* geoquímico. Esta técnica divide os valores ordenados em quatro partes ‘iguais’, em parte ao situar a mediana no interior da caixa central. Esta contém aproximadamente 50% dos dados e é definida pelos limites do quartil superior ($Q_3 = 75\%$) e do quartil inferior ($Q_1 = 25\%$), referidos como *hinges* (Figura 5.A). Os dados situados no interior da caixa central, entre os *hinges* superior e inferior são denominados como o intervalo interquartílico (QI). Esta faixa estendida em 1,5 vezes para cima e para baixo define os *whiskers* superior e inferior, respectivamente, que limitam os dados observados mais distante de cada extremidade do conjunto considerado (Figura 5.B). Finalmente, todos os valores fora dos limites dos *whiskers* são classificados como *outliers*, ou seja, valores incomuns para o

conjunto de dados considerado, podendo se distinguir outliers superiores e inferiores. Reimann *et al.* (2005) consideram que a função boxplot é mais informativa se o número de outliers for < 10%.

O método estatístico de Lepeltier (Lepeltier 1969) é baseado na avaliação gráfica de somas acumuladas em gráficos de escala logarítmica (Figura 6). Este método foi inicialmente desenvolvido para fins de exploração mineral, mas é aplicável para determinar background geoquímico geogênico, pois detecta anomalias geoquímicas positivas (Matschullat *et al.* 2000). O método de Lepeltier está embasado na suposição de que os elementos-traço apresentam uma distribuição log-normal. Ao se desenhar as curvas de frequência cumulativas em escala logarítmica, um desvio da distribuição log-normal pode ser facilmente visto como uma flexura na curva (Matschullat *et al.* 2000). Neste método, o valor de background corresponderia a distribuição média da função de distribuição não perturbada. Uma limitação deste método é que ele não é recomendado para pequenos conjuntos de dados ($n < 50$), pois, nestes casos, não se poderia definir inequivocamente inflexões na curva de distribuição (Matschullat *et al.* 2000). Matschullat *et al.* (2000) recomendam para calcular os valores de referência a utilização do método de Lepeltier com pequenas modificações, por meio de gráfico bilogarítmico de concentrações de elementos versus frequências cumulativas.

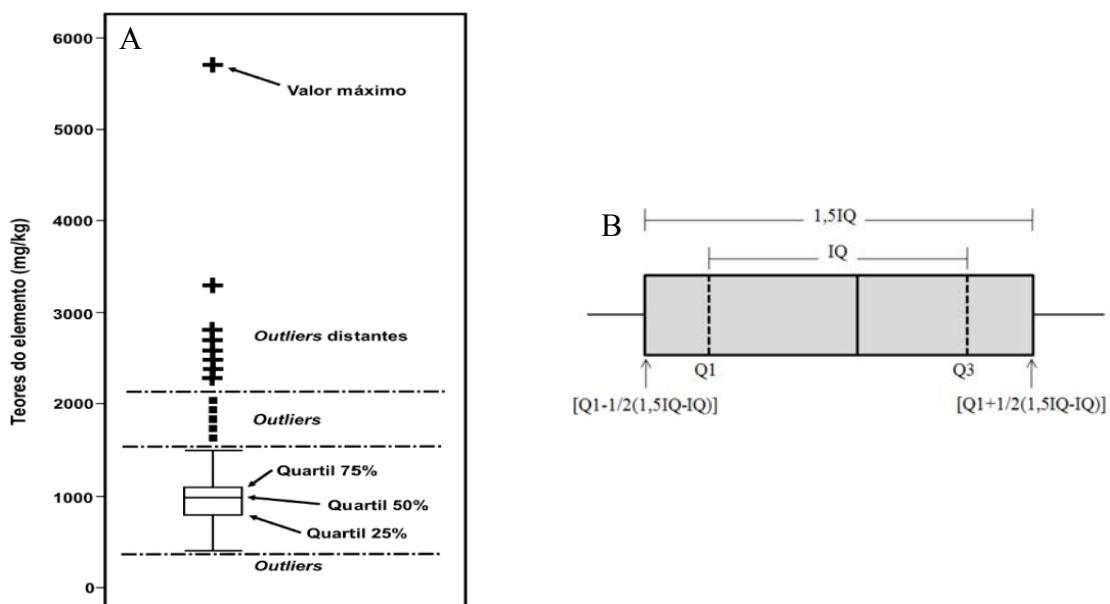


Figura 5 - A) Representação boxplot de Tuckey com a definições dos diferentes limites exibidos. B) Esquema ilustrativo do cálculo para o estabelecimento de valores de referência via representação boxplot.

Fonte: A) Reimann, Filzmoser e Garrett (2005); B) Rodrigues (2015).

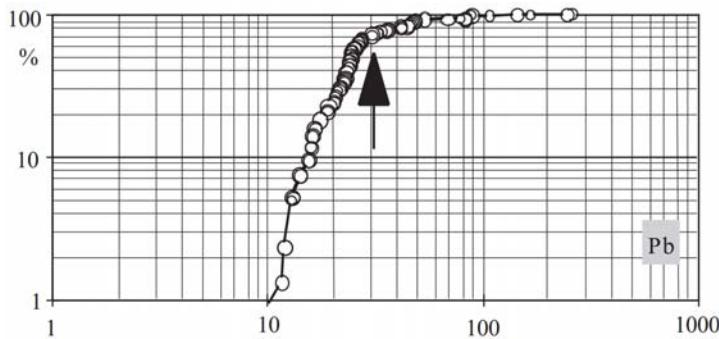


Figura 6 - Ilustração do método Lepeltier. A concentração ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) é plotada em relação a frequência cumulativa relativa. A flecha aponta no ponto de viragem que separa dois subconjuntos de dados. Fonte: Matshullat, Ottenstein e Reimann (2000).

Outra técnica comumente usada para determinar valores de background é a técnica iterativa 2σ . Ela consiste em construir uma distribuição normal em torno da moda da série de dados original, sabendo que a série de dados original pode não corresponder a essa distribuição (Figura 7) (Matschullat *et al.* 2000). Nesta técnica, calcula-se a média e o desvio padrão a partir do conjunto original de dados. Com isto, é definido um intervalo ($\text{média} \pm 2\sigma$), sendo, em seguida, todos os valores externos a ele removidos. Esta técnica é apropriada para calcular o intervalo de referência como o intervalo da distribuição normal, ao passo que os valores de threshold corresponderiam ao limite superior dos valores de referência (Nakić *et al.* 2007). Além disso, depois de se ter definido os valores de background, deve ser aplicado o teste de Lilliefors (Lilliefors 1967) para a avaliar se os dados apresentam distribuição normal. O resultado deste teste determina se o valor de background pode ser calculado usando esta técnica estatística. Para que seja considerado satisfatório, o valor do parâmetro estatístico t obtido deve ser inferior ao valor crítico de t .

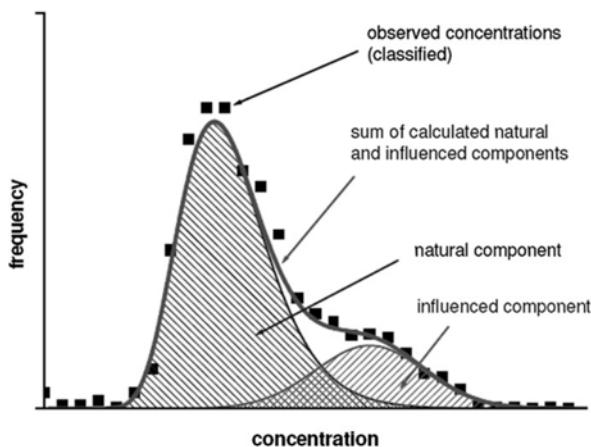


Figura 7 - Distribuição de frequência de dados. A figura mostra a distribuição ideal do conjunto de dados para que a identificação do valor de *background*, para cada parâmetro possa ser o mais preciso possível.

Fonte: Urresti-Estala *et al.* (2013).

De acordo com Matschullat *et al.* (2000), para aplicar a função de distribuição calculada, os valores entre o mínimo e a mediana devem ser representativos do ambiente natural, ou seja, livres de influência humana. Nakić *et al.* (2007) afirmam que atividades antropogênicas tendem a causar enriquecimentos no ambiente natural, sendo sua assinatura indicada pela assimetria positiva de uma curva normal. Segundo estes autores, calcula-se a mediana da série de dados (50% percentil) e os valores acima dela são excluídos. Depois, são então calculados a média e o desvio padrão dos dados não excluídos. Assim como no caso da técnica iterativa 2σ , os resultados da função de distribuição também são avaliados pelo teste de Lilliefors. De acordo com Nakić *et al.* (2007) e Urresti-Estala *et al.* (2013), por vezes, podem ser encontradas diferenças significativas nos resultados obtidos pela técnica iterativa 2σ e função de distribuição calculada (Figura 8), devido às peculiaridades da distribuição de frequência e a características próprias dos dados.

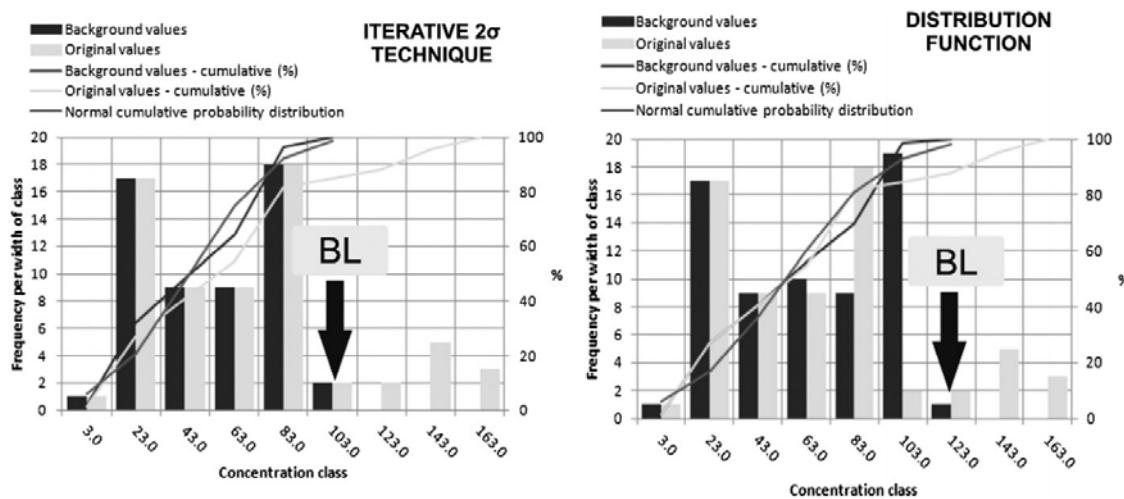


Figura 8 - Estimativa de valores de *background* (BL) pela técnica iterativa 2σ (esquerda) e a função de distribuição calculada (direita).

Fonte: Urresti-Estala *et al.* (2013).

3.3 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO DOS SOLOS

Nas últimas décadas, o mapeamento geoquímico assumiu uma relevância ambiental crescente (Plant *et al.* 2001, Darnley *et al.* 1995, Darnley & Garrett 1990), a fim de discriminar a poluição antropogênica e as fontes geogênicas (Albanese *et al.* 2007). Na década de 90, o projeto de *International Geochemical Mapping* (IGM) foi criado para estimular levantamentos geoquímicos em todos os continentes seguindo uma metodologia padronizada para comparar dados de diferentes áreas e países (Darnley 1997). O motivo

apresentado para este projeto permanece inteiramente válido hoje, particularmente na região amazônica, devido à falta de dados geoquímicos em contraste com outras regiões do Brasil.

O uso de mapas geoquímicos para a distribuição de elementos foi inicialmente verificado em estudos de exploração mineral, mas com o avanço da conscientização ambiental, estes mapas tem mostrado grande relevância para a gestão territorial, como tem sido utilizado para estudos ambientais de poluição, agricultura, silvicultura, geomedicina e estudos de saúde animal (Lancianese & Dinelli 2016, Costa *et al.* 2015, Cheng *et al.* 2014, Ripin *et al.* 2014, Yuan *et al.* 2013). Mapas geoquímicos têm sido amplamente utilizados como uma necessidade de remediação em áreas enriquecidas em elementos tóxicos. Verificou-se que esses mapas também são de grande relevância para o monitoramento de impactos de origem antrópica. Conforme destacado por Gałuszka (2007), estudos ambientais são necessários para estabelecer os valores de referência para elementos químicos.

3.3.1 Metodologia de confecção de mapas geoquímicos

Desde a antiguidade a cartografia geoquímica vem sendo uma ferramenta intensamente utilizada no âmbito da prospecção mineral (Lag 1991). Dados Geoquímicos em um Sistema de Informações Geográficas (SIG), funciona como uma ferramenta indispensável para análises territoriais. Segundo Gielen (1999), o SIG representa um recurso do geoprocessamento, cujo objetivo é tratar, manipular e gerenciar dados cartográficos diretos e indiretos. Os mapas geoquímicos têm assumido um crescente destaque no cenário ambiental, em função do avanço da cartografia digital. Estes mapas permitem a identificação de regiões com abundância de um determinado elemento químico (ou outros parâmetros a serem analisados), tanto no âmbito da geoquímica de exploração como na remediação de agentes nocivos à saúde humana.

Uma das principais dificuldades na cartografia geoquímica está na representação dos resultados. Por vezes, a representação encontra-se comprometida em função da densidade de amostragem e da distância entre os pontos de coleta, que nem sempre são sistemáticos (Albanese *et al.* 2007). Para realizar este tipo de cartografia, parte-se da premissa de que a quantificação de todos os fenômenos geoquímicos envolvidos, em uma determinada área, é infactível. Em função disso inferências sobre a região podem ser conduzidas utilizando-se métodos de interpolação, tendo como fundamento a Primeira Lei de Geografia de Tobler⁶.

⁶ Primeira lei da geografia (Tobler, 1960): "*everything is related to everything else, but near things are more related than distant things.*"

A utilização da técnica de interpolação possibilita a criação de uma superfície que modela as variantes em questão de modo a exibir a sua distribuição espacial em uma determinada área. Este procedimento se faz necessário de um SIG corretamente estruturado, onde é possível estimar valores desconhecidos para regiões não amostradas, levando em consideração a influência dos pontos amostrados e os seus respectivos valores estimados, portanto, os valores estimados levam em consideração o valor dos pontos amostrados mais próximos. A relação entre a distância e a interpolação entre os pontos amostrais é de extrema importância para a espacialização dos dados. Em função disso, diversas técnicas de interpolação vêm sendo discutidas e utilizadas na literatura, no entanto apenas duas prevalecem como as mais difundidas, Krigagem e *Inverse Distance Weighted* (IDW). A principal diferença entre estas técnicas está e que a primeira se baseia em um método de regressão usado em geoestatística para aproximar ou interpolar dados, e criar assim os novos pontos interpolados com base nessas combinações lineares de dados. Já a técnica IDW é um método determinista para interpolação multivariada com um conjunto de pontos dispersos conhecidos, onde os valores atribuídos a pontos desconhecidos são calculados com uma média ponderada dos valores disponíveis nos pontos conhecidos (Łukaszyk 2004). A ilustração a seguir (Figura 9) mostra peculiaridades na exibição de dados por diferentes métodos de interpolação.

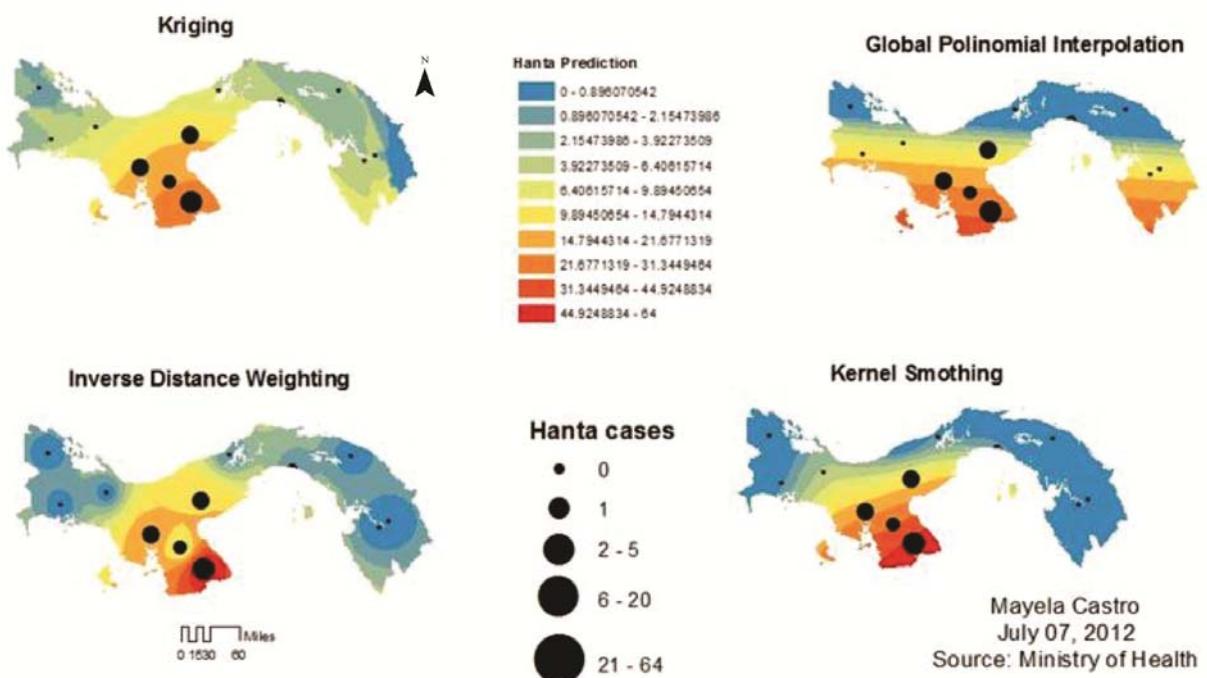


Figura 9 - Mapas de previsão de casos de hantavírus baseados em diferentes métodos de interpolação.
Fonte: Castro (2012).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O levantamento de informações preliminares destinadas a reunir subsídios ao desenvolvimento desta dissertação teve início com a realização de pesquisas bibliográficas, visando à obtenção de informações acerca do entendimento das características geológicas e geoquímicas da área de estudo. As bibliografias utilizadas neste trabalho foram adquiridas em partes na Biblioteca do Instituto de Geociências da UFPa e em plataformas online de trabalhos científico-acadêmico, tais como Periódicos CAPES/MEC e Google Scholar (ou Google Acadêmico). Foram consultados artigos científicos, livros, dissertações, teses e mapas de diversos tipos. Os manuscritos utilizados abordavam temas relevantes para essa pesquisa.

4.2 AVALIAÇÃO DOS DADOS

Os dados utilizados na presente pesquisa resultaram de projeto de levantamento geoquímico executado pela CPRM, denominado ‘Avaliação do Potencial dos Recursos Minerais Estratégicos do Brasil’ – área Carajás Oriental (CPRM 2012). Foram coletadas 225 amostras de solo em uma área de 3.500 km², abrangendo ambientes que variam de áreas urbanas e minas ativas até florestas do tipo ombrófila densa e domínios cobertos por pastagens.

As concentrações de 53 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, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr) foram determinadas por meio de *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES; elementos maiores e menores) e de *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* (ICP-MS; elementos-traço). Cada amostra foi previamente digerida em aqua régia. A cada sete amostras coletadas consecutivamente, a oitava representa uma duplicata da antecessora. Os valores de *Residual Standard Deviation* (RSD) calculados para cada duplicata acusaram desvios inferiores a 15%, sendo, portanto, aceitáveis (Eppinger *et al.* 2015, Sinclair & Blackwell 2004).

Informações detalhadas sobre amostragem, métodos analíticos, controle de qualidade e distribuição dos pontos de coleta são encontrados em relatórios e vários trabalhos fornecidos pela Divisão de Geoquímica (DIGEOQ) da CPRM, responsável pelo gerenciamento de banco de dados (para mais detalhes acessar www.cprm.gov.br/geoq/geoq.htm).

4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Para as análises estatísticas e para a quantificação de valores de background neste estudo, o método de substituição simples (Keith *et al.* 1983) foi utilizado para os dados com valores acima do limite máximo de detecção (LMaxD) e abaixo do limite mínimo de detecção (LMinD). Este método consiste em substituir todos os dados abaixo do LMinD por um valor único, correspondente à metade do LMinD para cada elemento e para o método analítico utilizado. De modo análogo, os dados analíticos situados acima do LMaxD teriam seus valores multiplicados por 1,5. Por exemplo, o LMinD de Ag é $<0,01\text{ mg.kg}^{-1}$ e o LMaxD do Fe é igual a 15%. Em todas as situações em que isto se verifique, tais valores seriam substituídos, respectivamente, por $0,005\text{ mg.kg}^{-1}$ e 22,5%. Este método empírico é amplamente utilizado, embora não tenha base teórica.

Os dados disponíveis serão submetidos a tratamento estatístico por diferentes métodos. Serão calculados: valor mínimo (X_{\min}), valor máximo (X_{\max}), mediana (M), média aritmética (X) e desvio padrão (S) das concentrações de cada elemento. Além disso, foram determinados os percentuais cumulativos, com destaque para os percentis de 5%, 25% (primeiro quartil - Q1), 50% (quartil médio - Q2), 75% (terceiro quartil - Q3) e 95%. Adicionalmente, para uma análise crítica dos dados, foram calculados os valores de X e de S com base nos dados situados dentro do intervalo de detecção. Finalmente, outros valores de X e S serão calculados com base em todos os valores dentro do intervalo $X \pm 2S$.

No presente estudo, o teste de Grubb (Grubbs 1969) auxiliou a identificação de *outliers* (concentrações incomuns) no conjunto de dados. Foram aplicados testes de normalidade (Lilliefors e Kolmogorov-Smirnov). A matriz de correlação foi utilizada para identificar as relações entre elementos. Análise de agrupamento foi conduzida com a construção de Dendrogramas pelo método *complete linkage*. Todas essas técnicas ajudaram a distinguir padrões, focos discrepantes e tipos de dispersão. Todas as análises estatísticas foram processadas no software STATISTICA 7.0.

4.4 TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA

Para a aplicação das técnicas descritas a seguir, o software Minitab® foi utilizado no cálculo e na construção da representação via *boxplot* e para as curvas de frequência cumulativa. Para a técnica iterativa 2σ e função de distribuição calculada, foi utilizado o *freeware Visual Basic macro* denominada *VB Background®*. Este *freeware* foi desenvolvido

por Nakić *et al.* (2007) e disponibilizado para uso no presente trabalho. Ele permite o tratamento automatizado dos dados geoquímicos, possibilitando a geração de valores de referência para parâmetros químicos, bem como sua representação gráfica, que auxilia na interpretação dos dados.

O método de representação *boxplot* a ser utilizado é baseado em Tukey (1977) e discutido em detalhe por Reimann *et al.* (2005) que o recomendam como fundamental para determinação de *background* geoquímico. Esta técnica divide os valores ordenados em quatro partes ‘iguais’, em parte ao situar a mediana no interior da caixa central. Esta contém aproximadamente 50% dos dados e é definida pelos limites do quartil superior ($Q_3 = 75\%$) e do quartil inferior ($Q_1 = 25\%$), referidos como *hinges*. Os dados situados no interior da caixa central, entre os *hinges* superior e inferior são denominados como a faixa interquartil (QI). Esta faixa estendida em 1,5 vezes para cima e para baixo define os *whiskers* superior e inferior, respectivamente, que limitam os dados observados mais distante de cada extremidade do conjunto considerado. Finalmente, todos os valores fora dos limites dos *whiskers* são classificados como *outliers*, ou seja, valores incomuns para o conjunto de dados considerado, podendo se distinguir *outliers* superiores e inferiores. Reimann *et al.* (2005) consideram que a função *boxplot* é mais informativa se o número de *outliers* for < 10%.

O método estatístico de Lepeltier (Lepeltier, 1969) é baseado na avaliação gráfica de somas acumuladas em gráficos de escala logarítmica. Este método foi inicialmente desenvolvido para fins de exploração mineral, mas é aplicável para determinar *background* geoquímico geogênico, pois detecta anomalias geoquímicas positivas (Matschullat *et al.* 2000). O método de Lepeltier está embasado na suposição de que os elementos-traço apresentam uma distribuição log-normal. Ao se desenhar as curvas de frequência cumulativas em escala logarítmica, um desvio da distribuição log-normal pode ser facilmente visto como uma flexura na curva (Matschullat *et al.* 2000). Neste método, o valor de *background* corresponderia a distribuição média da função de distribuição não perturbada. Uma limitação deste método é que ele não é recomendado para pequenos conjuntos de dados ($n < 50$), pois, nestes casos, não se poderia definir inequivocamente inflexões na curva de distribuição (Matschullat *et al.* 2000). Matschullat *et al.* (2000) recomendam para calcular os valores de referência a utilização do método de Lepeltier com pequenas modificações, por meio de gráfico bilogarítmico de concentrações de elementos versus frequências cumulativas.

Outra técnica comumente usada para determinar valores de *background* é a técnica iterativa 2σ . Ela consiste em construir uma distribuição normal em torno da moda da série de dados original, sabendo que a série de dados original pode não corresponder a essa

distribuição (Matschullat *et al.* 2000). Nesta técnica, calcula-se a média e o desvio padrão a partir do conjunto original de dados. Com isto, é definido um intervalo ($\text{média} \pm 2\sigma$), sendo, em seguida, todos os valores externos a ele removidos. Esta técnica é apropriada para calcular o intervalo de referência como o intervalo da distribuição normal, ao passo que os valores de *threshold* corresponderiam ao limite superior dos valores de referência (Nakić *et al.* 2007). Além disso, depois de se ter definido os valores de *background*, deve ser aplicado o teste de Lilliefors (Lilliefors 1967) para a avaliar se os dados apresentam distribuição normal. O resultado deste teste determina se o valor de *background* pode ser calculado usando esta técnica estatística. Para que seja considerado satisfatório, o valor do parâmetro estatístico *t* obtido deve ser inferior ao valor crítico de *t*.

De acordo com Matschullat *et al.* (2000), para aplicar a função de distribuição calculada, os valores entre o mínimo e a mediana devem ser representativos do ambiente natural, ou seja, livres de influência humana. Nakić *et al.* (2007) afirmam que atividades antropogênicas tendem a causar enriquecimentos no ambiente natural, sendo sua assinatura indicada pela assimetria positiva de uma curva normal. Segundo estes autores, calcula-se a mediana da série de dados (50% percentil) e os valores acima dela são excluídos. Depois, são então calculados a média e o desvio padrão dos dados não excluídos. Assim como no caso da técnica iterativa 2σ , os resultados da função de distribuição também são avaliados pelo teste de Lilliefors. De acordo com Nakić *et al.* (2007) e Urresti-Estala *et al.* (2013), por vezes, podem ser encontradas diferenças significativas nos resultados obtidos pela técnica iterativa 2σ e função de distribuição calculada, devido às peculiaridades da distribuição de frequência e a características próprias dos dados.

4.5 CONSTRUÇÃO DOS MAPAS GEOQUÍMICOS

Uma vez conhecidas as concentrações dos diferentes elementos, é possível elaborar mapas geoquímicos. Os dados geoquímicos serão devidamente georreferenciados no sistema de coordenadas *World Geodetic System 1984* (WGS84). O processo de interpolação espacial se baseará em algoritmos clássicos de interpolação de krigagem e/ou *inverse distance weighting* (IDW) estendidos pela aplicação de alguns princípios de geometria fractal (*Multifractal IDW*) (Cheng *et al.* 2014, Lima *et al.* 2003). O software ArcGIS 10.2 será usado para executar o método de interpolação. Os intervalos do diagrama *boxplot* poderão ser usados como referência para definir os principais intervalos de distribuição dos elementos (curvas de isoteores).

5 GEOCHEMICAL MAPPING AND ESTIMATION OF BACKGROUND LEVELS IN SOILS OF CARAJÁS MINING PROVINCE – EASTERN AMAZONIAN CRATON, BRAZIL⁷

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

^aPrograma de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), Instituto de Geociências (IG), Universidade Federal do Pará (UFPA), Rua Augusto Corrêa, 1, Belém, 66075-110, PA, Brazil.

^bInstituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITVDS), Rua Boaventura da Silva, 955, Belém, 66055-090, PA, Brazil.

^cTerraativa, Rua Ministro Orozimbo Nonato, 102 / Torre A Sala 705, Nova Lima, 34000-000, MG, Brazil.

^dVALE S/A - Exploração Mineral. Rua Grajáu, 63, Carajás, 68515-000 Parauapebas, PA – Brazil.

^eGerência de Meio Ambiente - Minas de Carajás, Departamento de Ferrosos Norte, Estrada Raymundo Mascarenhas, S/N Mina de N4, 68516-000, Parauapebas, Pará, Brazil.

Abstract

The Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM – Brazilian Geological Survey) has carried out geochemical surveys focused on the region of Carajás, the largest mineral province in Brazil. One of these surveys, covered the area of Canaã dos Carajás where 257 soil samples, including 32 duplicates, were collected from the B horizon within an area of approximately 3,500 km². The <0.177 mm fraction of these samples was digested with aqua regia and then analyzed for 53 elements by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The statistic treatment of the available data allowed to elaborate multi-element geochemical maps based on interpolation techniques and establish geochemical background values in soils.

⁷ Artigo a ser submetido à Revista Journal of Geochemical Exploration.

* Corresponding author.

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

Present/Permanent address: Programa de Pós-graduação em Geologia e Geoquímica (PPGG), Instituto de Geociências (IG), Universidade Federal do Pará (UFPA), Rua Augusto Corrêa, 1, Belém, 66075-110, PA, Brazil.

Different methods of obtaining geochemical threshold values are presented and compared. Results are used here to discuss the geochemical behavior and establish the geochemical background values of 43 geochemical elements, including potentially toxic elements. Of the statistical methods used to establish geochemical background values, the most pertinent results come from the iterative 2σ technique. Geochemical data indicate that the influence of geologic setting and geogenic contribution is largely dominant over anthropogenic effects in the studied area. There is no conclusive evidence of contamination related to human activity at the time in which the geochemical survey was carried out. This paper represents the first attempt to exploit available geochemical data to generate maps and estimating background values in the most prominent Brazilian mining province.

Keywords: Soil; Geochemical mapping; Geochemical background; Carajás Mineral Province; Itacaiúnas River watershed; Amazonian craton.

5.1 INTRODUCTION

Historically, geochemical mapping was turned to mineral exploration and the geochemical prospection of ore deposits (Hawkes and Webb, 1962). However, over the last few decades, with the advancement of environmental awareness, it has assumed an increasing relevance for environmental studies (Darnley and Garrett, 1990; Darnley *et al.*, 1995; Plant *et al.*, 2001), and has been commonly employed to discriminate between geochemical impacts related to anthropogenic or geogenic sources (Albanese *et al.*, 2007; Gałuszka, 2007). In the 90's, the International Geochemical Mapping (IGM) project was created to stimulate geochemical surveys in all continents following a standardized methodology in order to allow comparisons between data from different areas and countries (Darnley, 1997). The reasons presented for that project remain entirely valid today, particularly in the Amazon region, where detailed geochemical surveys are still scarce.

Geochemical maps are considered as important tool for territorial management and have been used not only for the monitoring of anthropogenic impacts in environmental and pollution studies, but also for agriculture, forestry, geomedical and animal health studies (Cheng *et al.*, 2014; Costa *et al.*, 2015; Lancianese and Dinelli, 2016; Ripin *et al.*, 2014; Yuan *et al.*, 2013). Geochemical maps have been widely used in areas enriched in toxic elements for evaluation of impacts and planning of strategies of remediation (Guan *et al.*, 2014; Rezaei *et al.*, 2015; Thornton *et al.*, 2008). Additionally, as highlighted by Gałuszka (2007), Reimann and Garrett

(2005) and Reimann *et al.* (2005), geochemical maps are extremely useful in order to establish background values for chemical elements.

The concept of geochemical background has been discussed by many authors which agree that its definition is not entirely clear and consensual leaving space to a varied and sometimes imprecise use of the term (Gałuszka, 2007; Gałuszka and Migaszewski, 2012; Matschullat *et al.*, 2000; Reimann and Garrett, 2005). The natural background can be defined as the concentrations of chemical elements in an environment that was not influenced by anthropic activities (NFESC, 2002; Reimann and Garrett, 2005). It is of great relevance being generally used as a reference to distinguish natural concentrations of a certain element from the concentrations affected by anthropogenic activities, considering temporal and spatial variables of the area under investigation. Gałuszka (2007) highlighted the different concepts of geochemical background used in the literature. The methods applied to the establishment of geochemical background values have been also discussed (Zhang *et al.*, 2011; Mrvić *et al.*, 2011; Gałuszka, 2007; Matschullat *et al.*, 2000; Reimann *et al.*, 2005; Reimann and Garrett, 2005). According to Gałuszka and Migaszewski (2012), there are two main categories of methods to evaluate the geochemical background, direct (geochemical) and indirect (statistical) methods. The statistical methods that have been widely applied are the iterative 2σ technique, the calculated frequency distribution, the cumulative frequency curve and boxplot representations (Mrvic *et al.*, 2010; Mrvić *et al.*, 2011; Peh *et al.*, 2009; Reimann *et al.*, 2005; Teng *et al.*, 2009; Zgłobicki *et al.*, 2011).

In Brazil, regional geochemical surveys were undertaken mostly by the Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM; Brazilian Geological Survey), as exemplified by CPRM (2013, 2012, 1976), Macambira and Vale (1997); Almeida *et al.* (1995), Oliveira *et al.* (1994); Araújo and Maia (1991) and Puty *et al.* (1972). Private companies have also executed geochemical mapping but their data generally remain unpublished. A few studies have been developed with the objective of establishing background values of heavy metals in soil (Campos, 2010; Paye *et al.*, 2010). However, studies that aim at establishing reference patterns for such elements are scarce, particularly in the Amazon region. To contribute to advances of geochemical mapping in economically important domains of that region, the CPRM has executed in the last years some projects focused in the southeastern Amazon region (Costa *et al.*, 2005).

The Carajás region is particularly relevant for geochemical studies because it is the largest mining province of Brazil and comprises some of the main active mines in its Northern region. Besides, that region has experienced accelerated expansion of human occupation, due

to the increase of economic activity in the last decades, with profound effects on the land use and environment. Nowadays, the region has areas deeply altered in terms of primitive vegetation cover, now dominated by pastures, side by side with areas of environmental preservation where the tropical forest is practically intact (Souza Filho *et al.*, 2016).

The present study is based in the dataset obtained in a soil geochemical survey carried out in the Carajás region by CPRM (2012). It is associated to a large geochemical mapping project being executed by the Instituto Tecnológico Vale (ITV) in the Itacaiúnas River watershed in the Carajás region (Figure 1). The dataset of the CPRM's project is of public access. It was employed to make a first treatment and interpretation of soil geochemical data of part of the Carajás region with the elaboration of multi-element geochemical maps and the estimation of local background values of geochemical elements. The aims of this study were: i) To elaborate geochemical maps of the distribution of the elements and infer possible geogenic, anthropogenic, or mixed anomalies; ii) To estimate the background values of geochemical elements in soils of the investigated area; iii) Set up a database that can be used as a reliable record of the soil geochemistry of the study area at the time of the sampling (end of 2011).

5.2 LOCATION AND GENERAL ASPECTS OF THE STUDY AREA

The present study was carried out in the Carajás region, located at approximately 700 km southward of Belém, the capital city of Pará State of Brazil. The studied area (coordinates 05°50.4' to 6°30.5' S latitude and 49°28.8' to 50°01.4' W longitude) comprises approximately 4,500 km², is entirely situated in the Itacaiúnas River watershed and encompasses parts of the Parauapebas, Curionópolis and Canaã dos Carajás counties (Figure 1A).

The area was originally covered by the Amazon rainforest (Souza Filho *et al.*, 2016). 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).

In terms of relief, the Carajás region is marked by the Serra dos Carajás, a plateau which has an altitude ranges from 400 to 900 m. In contrast, the area of soil sampling (Figure 1B) and the adjacent lands in general have altitudes between 80 to 300 m. Five main types of land covers and land uses were distinguished in the studied area (Figure 1B; based in Souza Filho *et al.*, 2015): tropical rainforest and montane savannah dominated the pristine landscape. However, with accelerated human occupation, there was a fast increase of pasturelands that

currently occupy most of the landscape in the studied area and also in the entire Itacaiúnas River watershed.

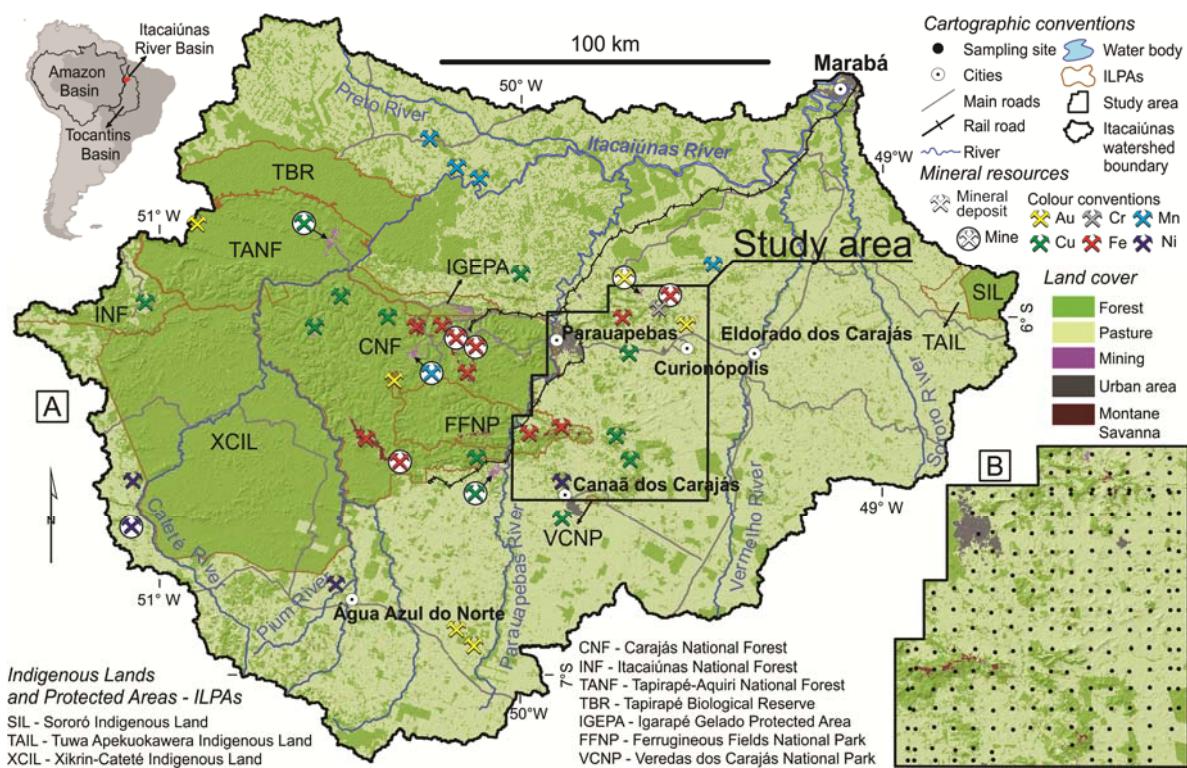


Figure 1 - Location of the study area in the southeast of Pará State of Brazil (PA) showing: the area covered by the Itacaiúnas River watershed with the location of main cities and towns, mines, indigenous lands and environmental protected areas (A); and a land cover and land use map of the studied area in 2013 with the location of the sampling sites (B).

Source of metadata: Souza Filho *et al.* (2015).

5.3 GEOLOGICAL SETTING

The studied area is located in the Amazonian Craton, an old nucleus of the South American platform that became tectonically stable at the beginning of the Neoproterozoic (Almeida *et al.*, 1981; Alkmim, 2015). The Amazonian Craton is divided into seven geological geochronological provinces (Figure 2A; Santos *et al.*, 2000, modified).

The Carajás Province is located in the southeastern part of the Amazonian Craton and corresponds to its main Archean domain (Almeida *et al.*, 2011; Feio *et al.*, 2013; Moreto *et al.*, 2014; Macambira and Lafon, 1995; Machado *et al.*, 1991; Tallarico *et al.*, 2005). The province has a remarkable economic relevance because it contains active mines of iron, copper (both world-class), manganese and nickel (Figure 1A: Docegeo, 1988; Moreto *et al.*, 2014). The province is limited to the north by the (Archean-)Paleoproterozoic Bacajá Domain

of the Transamazonas Province and to the east by the Neoproterozoic Araguaia Belt (Figure 2A).

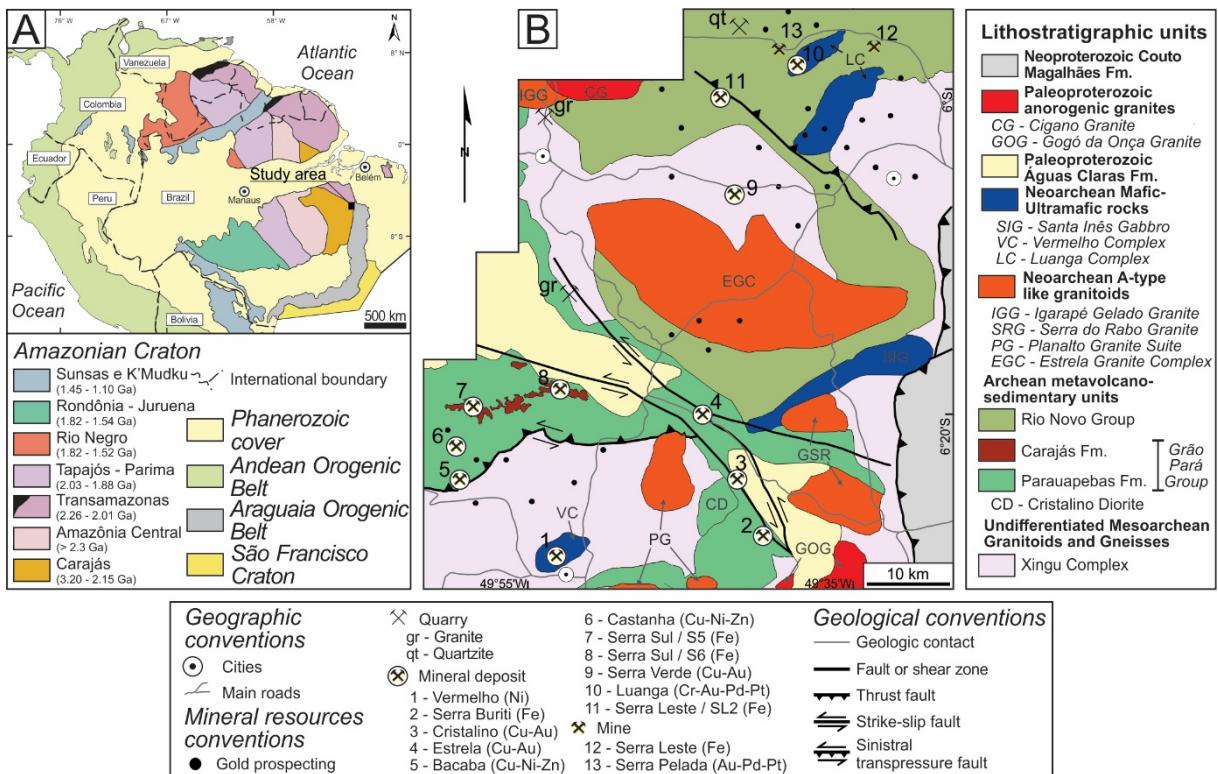


Figure 2 - Geological setting. (A) Major Provinces of the Amazonian Craton in North South America. (B) Simplified geological map of the study area

Source: A) modified from Santos *et al.*, 2000; B) Vasquez *et al.*, 2008; Teixeira *et al.*, 2017 and references therein.

The Carajás Province is divided into four domains (Dall'Agnol *et al.*; 2013): a Mesoarchean Rio Maria domain in the south, two Mesoarchean to Neoarchean domains named Sapucaia and Canaã dos Carajás domains, in the center-northern area of the province, and the Neoarchean Carajás Basin in the north of the province (cf. Dall'Agnol *et al.*, 2017; Figure 2A). The study area is located in the northeastern part of the Carajás Province, in the Canaã dos Carajás Domain and in the Carajás Basin. It transcends the limits of the Carajás Province with the Araguaia Belt to the east (Figure 2).

The southern part of the studied area is situated in the Canaã dos Carajás Domain that is composed dominantly of Mesoarchean (3.0 to 2.85 Ga) calc-alkaline granites with subordinate tonalites and trondhjemites and local remnants of greenstone belts (Feio *et al.*, 2013; Moreto *et al.*, 2014). The crystalline basement of the Carajás Basin in the central part of the area is also composed of similar rocks described mostly as orthogneisses and migmatites (2.859 ± 2 and 2.851 ± 4 Ma, U-Pb in zircon; Machado *et al.*, 1991). For the purposes of the

present study, we can assume that this Mesoarchean basement is essentially of granitoid composition.

In the Carajás Basin, the granitoid basement is overlain by the Neoarchean Itacaiúnas Supergroup, which is represented by the 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 composed of mafic-felsic volcanic sequences, metamorphosed in the greenschist facies (Parauapebas Formation; Zucchetti and Lobato, 2004; 2749 ± 6.5 Ma and 2745 ± 5 Ma, SHRIMP U-Pb, Martins et al., 2017), and banded iron formations (BIF; Carajás Formation). The Rio Novo Group is similar lithologically to the Grão Pará Group (Figure 2B).

The Mesoarchean units and in some cases also the Itacaiúnas Supergroup are intruded by syntectonic Neoarchean granitoids and layered mafic-ultramafic intrusions. The Neoarchean granitoids (2.76 Ga to 2.73 Ga) are associated with charnockitic rock and have affinity with A-type granites (Barros et al., 1997, 2009; Feio et al., 2012). They were included in distinct units: 1) the Igarapé Gelado Granite (Barbosa et al., 2005; Barros et al., 2009); 2) the Estrela Granite Complex (Barros et al., 2001); 3) the Serra do Rabo Granite (Sardinha et al., 2006); 4) the Planalto Granite Suite (Feio et al., 2012; Huhn et al., 1999); and 5) the Vila Jussara Suite (Dall'Agnol et al., 2017), not represented in the studied area. A similar age (2736 ± 24 Ma, Pb-Pb in zircon, Huhn et al., 1999) was presented by the Cristalino Diorite.

The layered mafic-ultramafic intrusions are composed by peridotites, serpentinites, piroxenites, norites, and gabbros, represented in the studied area by the Luanga Complex (2763 ± 7 Ma, U-Pb in zircon, Machado et al., 1991; Teixeira et al., 2015), and the Vermelho Complex. The Santa Inês Gabbro is possibly a similar mafic body with undefined age (Vasquez et al., 2008).

The clastic sedimentary rocks of the Águas Claras Formation (Araújo and Maia, 1991) recover partially the Archean sequences of the Carajás Basin (Figure 2B) and have probably a Paleoproterozoic age. It is composed dominantly of sandstones and pelitic rocks formed in a prograde marine platform associated with a cratonic basin (Nogueira et al., 1995).

Paleoproterozoic (ca. 1.88-1.86 Ga old), anorogenic A-type granitic plutons of the Serra dos Carajás Suite (Dall'Agnol et al., 2005), such as the Cigano Granite (Machado et al., 1991; Teruiya et al., 2008) and the Gogó da Onça Granite (Teixeira et al., 2017) crosscut the previously described units (Figure 2B).

The Bacajá Domain of the Transamazonas Province occurs to the north of the Carajás Province but it is not exposed in the studied area. The Araguaia Orogenic Belt occurs only in a narrow zone in the eastern part of the study area (Figure 2B). It is represented by

Neoproterozoic metasediments of the Couto Magalhães Formation, which are composed mainly by phyllites and slates, interlayered with minor amounts of quartzite, meta-arkose and metalimestone (Dall'Agnol et al., 1988; Gorayeb, 1981; Hasui et al., 1984).

5.4 MATERIALS AND METHODS

5.4.1 Original geochemical dataset and sampling procedures

The dataset used in the paper is retrieved from the project titled ‘Evaluation of the Potential of the Brazilian Strategic Mineral Resources’. This geochemical survey was conducted by the Geological Survey of Brazil (CPRM, 2012) during November and December of 2011 in the extreme northeastern part of the Carajás Province (Figure 2A) in the Parauapebas and Canaã dos Carajás areas (Figure 1B). Soil samples were collected from the B horizon in 225 sites within a 3,500 km² area (Figure 1B), showing distinct vegetation cover (forest, pastures and montane savanna), and environments strongly affected by anthropic occupation as urban areas and active mines.

5.4.2 Analytical methods

In laboratory, soil samples were dried at 60° C, grounded in an agate jar ball mill and sieved through an 80 mesh grid (0.177 mm). The resulting samples were sprayed in the <150 mesh (0.106 mm) fraction, digested using aqua regia and analized for fifty-three 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, Pd, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr; cf. Table 1). Major and minor elements were analyzed via Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES), and trace elements via Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) by ALS Brasil LTDA. Analysis of the samples was set up in duplicate for each group of eight samples, and the residues standard deviation (RSD) was acceptable (<15%; Eppinger et al., 2015; Sinclair and Blackwell, 2004). The lower detection limit, the proportion of samples with values below it and the number of outliers (Grubbs, 1969) for each analyzed element are given in Table 1.

All details concerning sampling, analysis, quality control and regional distribution maps for all elements in all sample materials are given in reports and documents provided by the Division of Geochemistry (DIGEOQ) from CPRM, which is responsible for the database management (see details on www.cprm.gov.br/geoq/geoq.htm).

Table 1 - Detection limit (DL) and proportion of samples with contents below the lower limit of detection (LLD), samples within the detection range, residues standard deviation and number of outliers for each analyzed element in soil samples of Carajás.

Element	Detection limit (DL)	Data below the LLD (%)	Samples within detection range	Residues standard deviation (RSD, %)	Outliers - Grubbs' test (Grubbs, 1969)
Ag	0.01 mg/kg	69.8	68	3.93	2
Al	0.01 %	-	225	8.57	1
As	1 mg/kg	37.8	140	7.48	10
Ba	5 mg/kg	4.0	216	8.56	5
Be	0.1 mg/kg	11.6	199	10.88	4
Bi	0.02 mg/kg	46.2	121	9.54	10
Ca	0.01 %	9.8	203	7.76	8
Cd	0.01 mg/kg	44.0	126	8.75	2
Ce*	0.02 - 1,000 mg/kg	-	224	5.35	14
Co	0.1 mg/kg	-	225	8.08	9
Cr	1.0 mg/kg	-	225	7.65	14
Cs	0.05 mg/kg	4.0	216	10.38	5
Cu	0.2 mg/kg	-	225	9.59	7
Fe*	0.03 - 15%	-	208	8.74	0
Ga	0.1 mg/kg	-	225	8.83	2
Hf	0.05 mg/kg	20.9	178	9.90	12
Hg	0.01 mg/kg	26.2	166	11.51	6
In	0.02 mg/kg	30.7	156	8.58	1
K	0.01 %	5.3	213	11.78	12
La	0.2 mg/kg	-	225	10.03	10
Li	1.0 mg/kg	32.9	151	11.54	17
Mg	0.01 %	8.0	207	11.78	19
Mn	5.0 mg/kg	-	225	10.47	2
Mo	0.05 mg/kg	12.9	196	8.20	13
Nb	0.05 mg/kg	4.4	215	8.14	8
Ni	0.2 mg/kg	-	225	10.78	20
P	50.0 mg/kg	5.3	213	6.16	15
Pb	0.2 mg/kg	1.8	221	6.02	9
Rb	0.2 mg/kg	0.9	223	9.23	11
S	0.01 %	44.4	125	5.70	5
Sb	0.05 mg/kg	56.9	97	9.62	2
Sc	0.5 mg/kg	17.8	185	6.52	0
Sn	0.2 mg/kg	-	225	9.64	3
Sr	0.2 mg/kg	-	225	7.77	7
Th	0.2 mg/kg	-	225	6.39	28
Ti	0.01 %	9.8	203	11.16	5
Tl	0.02 mg/kg	23.1	173	10.18	7
U	0.1 mg/kg	-	225	7.75	13
V	1.0 mg/kg	-	225	5.80	1
W	0.1 mg/kg	51.6	109	8.05	9
Y	0.1 mg/kg	-	225	7.84	9
Zn	1.0 mg/kg	5.8	212	10.39	10
Zr	0.5 mg/kg	15.1	191	11.61	9

Note: The elements Au, B, Ge, Na, Pd, Pt, Re, Se, Ta and Te were not presented here because they have >90% of the data below the DL. '*' indicates elements presents in samples > the upper DL. '-' indicates no data below LLD.

5.4.3 Statistical analysis

In order to achieve a reliable quantification of descriptive statistics and background values, simple substitution method (Keith *et al.*, 1983) was used for the data above and below the detection limit (DL). This method consists in substituting each less-than DL value by a single one-half DL value, and analytical values above maximum DL (MDL) by the MDL values multiplied by 1.5. For example, the LDL of Pb is 0.2 mg/kg and upper DL for Fe is 15 % (Table 1); these values were respectively substituted by 0.1 mg/kg and 22.5 %. Similar empirical methods are widely used (Reimann and de Caritat, 2017), but have no theoretical basis.

Descriptive statistical parameters, such as minimum (X_{\min}), maximum (X_{\max}), median (M), arithmetic mean (X) and the standard deviation (S) of element concentrations for all samples were calculated. Also, the 5th, 25th (first quartile - Q₁), 50th (as the median or second quartile - Q₂), 75th (third quartile - Q₃) and 95th percentiles were determined. For a critical analysis of the data, the X and the S were calculated based on the data within the detection range. Additionally, another X and S were calculated based on all the values inside the range $X \pm 2S$. Outliers in the dataset (Table 1) were identified with the help of the Grubb's test (Grubbs, 1969) a. Also, tests for normality (Lilliefors and Kolmogorov-Smirnov; Lepeltier, 1969; Lilliefors, 1967) were applied. Spearman's correlation matrix was used to identify the relationship between elements. The complete linkage method was used to plot dendograms. The ten elements which presented <10% of the overall data within the detection limit (Table 1) were not used to compute the correlation coefficient matrix and cluster analysis. All these techniques helped distinguishing patterns, discrepant focuses and dispersion sorts. All statistical analyses were processed using STATISTICA 7.0.

5.4.4 Geochemical mapping

The geochemical data were properly georeferenced with the datum World Geodetic System 1984 (WGS84). The spatial interpolation process will be based on classical algorithms of kriging or inverse distance weighting (IDW) interpolation extended by the application of some principles of fractal geometry (Multifractal IDW) (Cheng *et al.*, 2014; Lima *et al.*, 2003). The software ArcGIS 10.2 was used to perform the interpolation method. Box-plot intervals are used to map the distributions of the elements. The contouring and coloring of all elements were performed according to their cumulative frequencies of 5%, 15%, 25%, 40%,

50%, 65%, 75%, 85%, 90%, 91%, 93%, 95%, 97% and 98%, as done by Cheng *et al.* (2014), Koljonen *et al.* (1989) and Lee *et al.* (2016).

5.4.5 Geochemical background determination techniques

For the application of the techniques described in the following, the Minitab® software was used to calculate and draw both boxplot representations and cumulative frequency curves. For the iterative 2σ technique and the calculated distribution function, a freeware Visual Basic macro entitled VB Background® was used. This freeware was developed by Nakić *et al.* (2007) and it allows automated treatment of the geochemical data, making its graphic representation and the generation of background values for chemical parameters. The only information required for the calculation, by both techniques, is the class interval (Bin, see Eq. 1), assumed in this study as the amplitude of the overall dataset of a specific element divided by the Sturge's Rule for determining number of classes to use in histograms.

$$Bin = \frac{X_{max} - X_{min}}{1 + 3.32 * (\log_{10} n)} \quad Eq. 1$$

5.4.5.1 Boxplot representations

The boxplot representation method was based on Tukey (1977) and its use was strongly recommended by Reimann *et al.* (2005). Firstly, the boxplot isolates the ordered values into four equivalent parts by finding the median. The central box, which is defined by the upper and lower quartiles (often referred as hinges), contains approximately 50% of the data. Then, the inner fence is determined as the interquartile range (IQR) extended by 1.5 times, and the lower (Eq. 2) and upper (Eq. 3) whiskers are defined as the farthest observation inside the inner fence from each end of the box. Finally, all values outside the limits of the whiskers are then classified as outliers (unusual values for a data set). However, the boxplot function is most informative if the true number of outliers is below 10% (Reimann *et al.*, 2005).

$$Lower limit = Q_1 - \frac{1.5 * IQR - IQR}{2} \quad Eq. 2$$

$$Upper limit = Q_3 + \frac{1.5 * IQR - IQR}{2} \quad Eq. 3$$

5.4.5.2 Cumulative frequency curves

Lepeltier statistical method (Lepeltier, 1969) is based on graphical evaluation of cumulative sums in double-logarithmic scale graphs. This method was initially developed for geochemical exploration purposes and it is applicable to determine geogenic background, as it detects positive geochemical anomalies (Matschullat *et al.*, 2000). The method used to calculate the geochemical background is an approximation of that of Lepeltier, but in linear scale referred as cumulative frequency curve. The assumption of the method is that trace element values show a log-normal distribution. For calculation, the original data are plotted by drawing the relative cumulative frequencies in a logarithmic scale (sum backwards) and a deviation from log-normal distribution can generally be seen as a bend in the resulting curve (Matschullat *et al.*, 2000). In this case, the background range correspond to the undisturbed distribution function. The only limitation of this method is that it is not recommended for small data sets ($n < 50$; Matschullat *et al.*, 2000).

5.4.5.3 Iterative 2σ technique

The iterative 2σ technique is used to determine the background values by constructing 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). To approach this technique, the mean and the standard deviation of the normal distribution are calculated, making possible establish a range ($\text{mean} \pm 2\sigma$). All values outside this range are then removed. In this technique, the background range corresponds to the range of the normal distribution and the threshold values are the upper limit of the background levels (Nakić *et al.*, 2007). After having the background value established, the Lilliefors test (Lilliefors, 1967) is applied to evaluate the goodness of fit to a normal distribution. The result of this test determines whether the background level can be calculated using this statistical technique. To have the background level considered satisfactory, the t-statistic value obtained must be less than the critical value.

5.4.5.4 Calculated distribution function

According to Matschullat *et al.* (2000), in order to apply the calculated distribution function, the values between the minimum and the median should be representative of the natural environment, in other words, free of human influence. Nakić *et al.* (2007) state that anthropogenic activities tend to cause enrichments in the natural environment and their

signature is indicated by a positive asymmetry in a normal curve. Following this concept, the median of the data series (50^{th} percentile) is calculated and the values above it are excluded. Afterwards, the mean and the standard deviation of the remainder data are calculated. As for the iterative 2σ technique, the results of the distribution function are also evaluated by the Lilliefors test. According to Nakić *et al.* (2007) and Urresti-Estala *et al.* (2013), sometimes significant differences can be found in the results obtained by the iterative 2σ technique and the calculated distribution function.

5.5 RESULTS

5.5.1 Basic statistics, correlation and cluster analysis

The descriptive statistics of the 33 elements which have $> 75\%$ concentration values above the LLD (Table 1) are summarized in Table 2, before and after eliminating outliers. The mean and the standard deviation of the concentrations of these elements and their location were used to determine the spatial trend and the variation of the data. Statistical analysis of 10 additional elements (Ag, As, Bi, Cd, Hg, In, Li, S, Sb, and W) was also done but it did not give consistent responses, probably due to the relatively large number of analyses with values below LLD (Table 1). For this reason, these elements were extracted from the correlation matrix (Table 3) and the cluster analysis (Figure 3) and will not be discussed in the following. Inter-element ratio provided information on elements sources and pathways and a correlation matrix of the 33 elements was created. According to the values of Spearman's correlation coefficient, at a significance level of 0.01, the coefficients above 0.575 ($r > 0.575$) are significant. However, according to Sinclair and Blackwell (2004), due to the large number of variables, coefficients greater than or equal to 0.65 should be adopted, in order to lead an observation of the most significant correlations.. 9 elements (Ce, Cs, Mg, Mo, Nb, Pb, Ti, Tl, Zn) presented low correlation values, whereas the remainder elements display significant or high values of correlation. (Table 3). These 24 elements display 19 correlations with coefficients greater than or equal to 0.65, and additional 18 correlations with acceptable values ($0.575 \leq r < 0.65$).

The results obtained by the cluster analysis of 33 elements are exhibited in a dendrogram (Figure 3). The degree of correlation between groups of elements is represented by the distance axis. For instance, the lower the value on the axis, the more significant the association. In previous studies (Lee *et al.*, 2006; Li and Feng, 2012; Teng *et al.*, 2009; Yuan

et al., 2013), cluster analysis was used to classify the different metals and evaluate their sources (geogenic or anthropogenic). According to the Pearson's cluster method, 33 of the selected analyzed elements were classified and merged into six different clusters with a maximum linkage distance of 0.8 (Figure 3). The elements composing the six clusters are shown in Figure 3.

Table 2 - Statistical data on the chemical elements analyzed in soils of Carajás region.

Element	X _{min}	5 th	Q ₁ (25 th)	M (50 th)	Q ₃ (75 th)	95 th	X _{max}	Before removing		After removing	
								X	S	X	S
Ag	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.107	2.15	0.10	0.26	0.07	0.07
Al	0.13	0.82	2.18	3.41	5.19	9.21	14.07	3.90	2.39	3.55	1.90
As	<1.0	<1.0	<1.0	1.0	2.0	4.0	17.0	2.44	2.18	2.00	0.96
Ba	<5.0	6.0	18.0	50.0	109.0	223.4	1167.0	81.45	105.18	70.61	61.59
Be	<0.1	<0.1	0.3	0.5	0.9	2.2	3.4	0.80	0.66	0.68	0.46
Bi	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	0.11	0.58	6.67	0.33	0.85	0.19	0.28
Ca	<0.01	<0.01	0.02	0.05	0.09	0.25	0.64	0.08	0.09	0.07	0.05
Cd	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.04	0.11	0.17	0.05	0.04	0.04	0.03
Ce	1.33	5.87	24.40	48.38	92.82	326.51	>1000.0	80.63	104.11	59.66	51.19
Co	0.3	0.8	3.1	9.5	25.8	67.6	197.0	19.09	28.25	14.76	15.92
Cr	3.0	6.0	16.0	39.0	85.0	288.2	2562.0	106.51	286.18	63.54	72.19
Cs	<0.05	0.06	0.19	0.34	0.61	1.557	3.17	0.51	0.51	0.42	0.31
Cu	2.50	7.53	31.20	61.40	151.95	433.35	1856.0	132.52	202.66	105.27	111.95
Fe	0.55	1.25	3.28	5.83	9.13	>15.0	>15.0	6.06	3.55	5.79	3.28
Ga	1.30	4.03	9.90	15.70	21.25	30.19	50.40	16.08	8.47	15.27	7.20
Hf	<0.05	<0.05	0.06	0.13	0.25	0.64	1.38	0.23	0.20	0.19	0.12
Hg	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.10	0.22	0.40	0.10	0.07	0.08	0.05
In	<0.02	<0.02	<0.02	0.04	0.07	0.15	0.37	0.07	0.05	0.06	0.03
K	<0.01	<0.01	0.03	0.07	0.15	0.43	1.64	0.13	0.19	0.10	0.09
La	0.30	1.73	4.90	11.70	31.30	107.47	426.0	30.43	51.70	21.49	25.26
Li	<1.0	<1.0	<1.0	1.0	3.0	11.0	23.0	3.72	4.21	2.90	2.37
Mg	<0.01	<0.01	0.02	0.03	0.06	0.41	6.59	0.14	0.59	0.08	0.14
Mn	19.0	74.0	189.0	452.0	927.5	2707.8	6634.0	766.93	869.09	631.02	598.09
Mo	<0.05	<0.05	0.38	0.79	1.36	4.19	18.41	1.41	1.87	1.11	0.87
Nb	<0.05	0.053	0.33	0.74	2.16	5.35	8.76	1.60	1.80	1.29	1.29
Ni	1.40	2.83	7.65	16.90	38.45	123.96	3894.70	58.14	275.84	33.50	59.49
P	<50.0	<50.0	99.50	191.00	286.50	725.40	2832.0	266.26	324.71	219.50	147.87
Pb	<0.2	2.49	4.90	7.10	11.10	23.44	74.10	9.87	8.87	8.51	5.01
Rb	<0.2	2.40	8.80	16.80	36.35	110.30	172.40	29.41	32.53	22.42	19.29
S	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.03	0.07	0.018	0.01	0.016	0.01
Sb	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0.09	0.27	0.69	0.14	0.11	0.12	0.07
Sc	<0.5	<0.5	2.10	7.90	20.05	39.72	58.10	15.31	13.02	13.48	10.37
Sn	0.30	0.70	1.30	2.10	3.10	6.07	9.10	2.48	1.65	2.21	1.20
Sr	0.70	1.20	2.55	4.10	6.70	14.55	43.0	5.51	4.99	4.84	3.16
Th	0.60	2.23	6.30	10.0	17.05	77.22	195.90	19.38	26.91	13.64	12.50
Ti	<0.01	<0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.47	0.08	0.07	0.07	0.05
Tl	<0.02	<0.02	0.02	0.07	0.13	0.32	0.74	0.12	0.11	0.11	0.08
U	0.11	0.36	0.87	1.63	3.53	12.57	30.68	3.34	4.69	2.55	2.71
V	4.0	7.0	27.0	71.0	164.5	340.4	665.0	113.80	113.64	99.49	92.53
W	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	1.0	11.9	0.58	1.29	0.41	0.47
Y	0.20	0.66	2.23	7.49	20.45	75.35	232.75	18.31	28.43	13.52	16.79
Zn	<1.0	<1.0	6.0	12.0	24.5	71.7	135.0	22.15	24.86	17.60	15.21
Zr	<0.5	<0.5	1.65	4.40	9.90	23.37	63.60	8.92	10.17	7.52	6.28

Note: The unit for, Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, Ti is %; and the unit for other elements is mg.kg⁻¹. The elements Au, B, Ge, Na, Pd, Pt, Re, Se, Ta, and Te (>90% of de data below the LLD), as well as Ag,

As, Bi, Cd, Hg, In, Li, S, Sb, and W (between 25 and 70% of the overall data below LLD) were not exhibited (cf. Table 1).

Table 3 - Spearman correlation matrix of selected chemical elements of the soils of Carajás without outliers values.

	Al	Ba	Be	Ca	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	Hf	K	La	Mn	Ni	P	Rb	Sc	Sn	Sr	Th	U	V	Y	Zr
Al	1.00																							
Ba	0.06	1.00																						
Be	0.25	0.43	1.00																					
Ca	-0.04	0.49	0.39	1.00																				
Co	0.06	0.50	0.53	0.59 ^b	1.00																			
Cr	0.46	0.26	0.23	0.26	0.43	1.00																		
Cu	0.26	0.19	0.45	0.42	0.68^a	0.41	1.00																	
Fe	0.58 ^b	0.17	0.34	0.23	0.45	0.43	0.64 ^b	1.00																
Ga	0.83^a	0.14	0.49	0.08	0.25	0.44	0.43	0.68^a	1.00															
Hf	0.75^a	-0.13	0.05	-0.23	-0.06	0.24	0.18	0.43	0.65^a	1.00														
K	0.12	0.46	0.20	0.15	0.04	0.05	-0.02	-0.06	-0.03	0.05	1.00													
La	-0.06	0.45	0.61 ^b	0.55	0.55	0.17	0.36	0.12	0.11	-0.15	0.19	1.00												
Mn	0.06	0.56	0.49	0.56	0.82^a	0.18	0.48	0.42	0.28	-0.10	0.05	0.48	1.00											
Ni	0.38	0.36	0.42	0.44	0.64 ^b	0.80^a	0.64 ^b	0.51	0.42	0.14	0.07	0.40	0.41	1.00										
P	0.44	0.14	0.39	0.32	0.45	0.31	0.70^a	0.80^a	0.58 ^b	0.31	0.02	0.16	0.43	0.47	1.00									
Rb	-0.01	0.62 ^b	0.47	0.36	0.38	-0.03	0.22	0.06	0.04	-0.10	0.71^a	0.49	0.47	0.08	0.16	1.00								
Sc	0.64 ^b	0.20	0.21	-0.01	0.22	0.35	0.29	0.66^a	0.63 ^b	0.49	0.00	0.06	0.32	0.42	0.45	0.03	1.00							
Sn	0.49	0.12	0.42	0.08	0.29	0.20	0.43	0.52	0.67^a	0.54	0.05	0.31	0.32	0.29	0.44	0.21	0.55	1.00						
Sr	-0.08	0.54	0.21	0.74^a	0.40	0.33	0.24	0.03	-0.05	-0.34	0.14	0.33	0.36	0.43	0.13	0.27	-0.08	-0.07	1.00					
Th	0.21	-0.08	0.26	-0.02	-0.02	0.06	0.10	0.15	0.45	0.28	-0.06	0.21	0.07	0.01	0.12	0.03	0.12	0.42	-0.16	1.00				
U	0.27	0.05	0.58 ^b	0.17	0.22	0.13	0.28	0.27	0.53	0.26	0.05	0.37	0.24	0.20	0.33	0.16	0.13	0.54	-0.05	0.71^a	1.00			
V	0.39	0.08	0.17	0.19	0.50	0.45	0.67^a	0.75^a	0.48	0.29	-0.14	-0.01	0.36	0.58 ^b	0.60 ^b	-0.09	0.58 ^b	0.25	0.10	-0.03	0.07	1.00		
Y	-0.01	0.39	0.69^a	0.56	0.60 ^b	0.16	0.37	0.19	0.21	-0.09	0.16	0.86^a	0.54	0.40	0.22	0.51	0.10	0.41	0.26	0.20	0.50	0.08	1.00	
Zr	0.59 ^b	-0.18	0.04	-0.16	-0.12	0.10	0.24	0.45	0.57 ^b	0.82^a	-0.06	-0.04	-0.12	0.08	0.31	-0.12	0.52	0.62 ^b	-0.33	0.31	0.23	0.26	-0.05	1.00

Note: At the significance level of 0.01, the coefficients above 0.57 ($r > 0.57$) are significant, according to the table above^b. However, according to Sinclair & Blackwell (2002), due to the large number of variables, coefficients greater than or equal to 0.65 were adopted, leading to an observation of the most significant correlations^a.

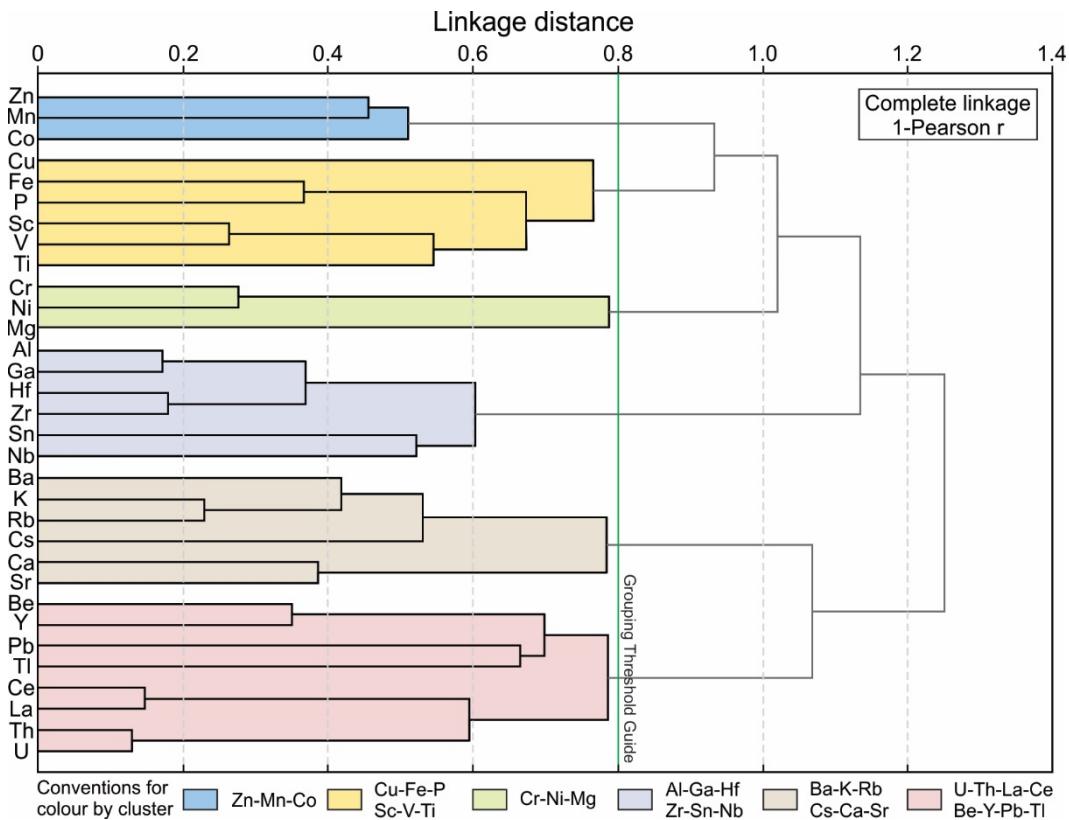


Figure 3 - Dendrogram derived from the hierarchical cluster analysis of the 33 selected elements. Amalgamation linkage=Complete linkage. Distance measure=1-Pearson r. Molybdenum was extracted from the dendrogram because it overpassed the grouping threshold guide (Linkage distance=0.8).

5.5.2 Geochemical maps

The presentation of geochemical maps will follow the seven clusters or groups of elements as defined in the dendrogram of Figure 3.

5.5.2.1 Mn-Co-Zn group

Anomalous concentrations of elements of this group occur in the northern and northeastern parts of the area and, in the case of Co, scattered in the south (Figure 4). Mn and Co show a strong correlation (0.82; Table 3). Zn do not show significant correlations with other elements, but its areal distribution is quite similar to that of Mn (Figure 4). Even if related to different groups, Co and Cu show strong correlation (0.68, Table 3) and similarities in their areal distribution.

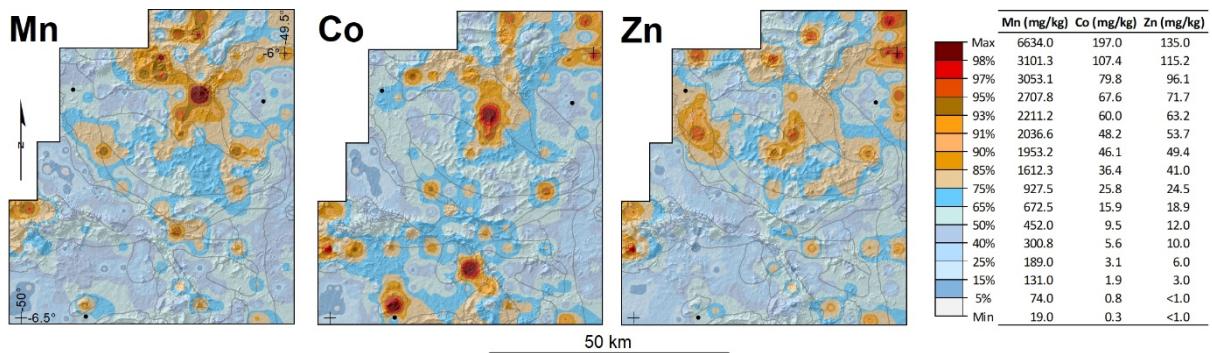


Figure 4 - Geochemical maps based on inverse distance weighting interpolation method showing the distribution of Mn, Co and Zn in soils of the Eastern Carajás region. Urban areas are indicated by black dots and geological contacts between different units are shown as grey lines (refer to Figure 2B). The crosses located at the right upper corner and at the lower left corner indicate the latitudes of 6° and 6°30' South and longitudes of 49°30' and 50° West, respectively. These remarks apply also for figures 5, 6, and 7.

5.5.2.2 Fe-Cu-P-Sc-V-Ti group

Higher contents of Fe, Cu, and P are observed in soils of the central-northern, central-southern and western parts of the area (Figure 5). Fe and Cu have a near strong correlation with each other (0.64; Table 3), P and V have strong correlation with both Fe and Cu, and Sc has strong correlation only with Fe. Ti has not shown any significant correlation. The similarities in distribution shown by Fe, V, and Sc are commonly observed in geochemical maps (Cf. Salminen et al., 1998). The similar behavior shown by these three elements with Cu and P will be discussed in the following section 6.

5.5.2.3 Ni-Cr-Mg group

The areal distribution of Ni and Cr is quite similar in the studied area with higher concentrations in its northern and southwestern parts (Figure 5). These elements are concentrated in mafic-ultramafic rocks with high MgO contents and their association with Mg is predictable. Ni and Cr have shown a strong correlation with each other and Ni shows moderate correlation with Cu and Co (Table 3). Mg does not show any relevant correlation with other elements.

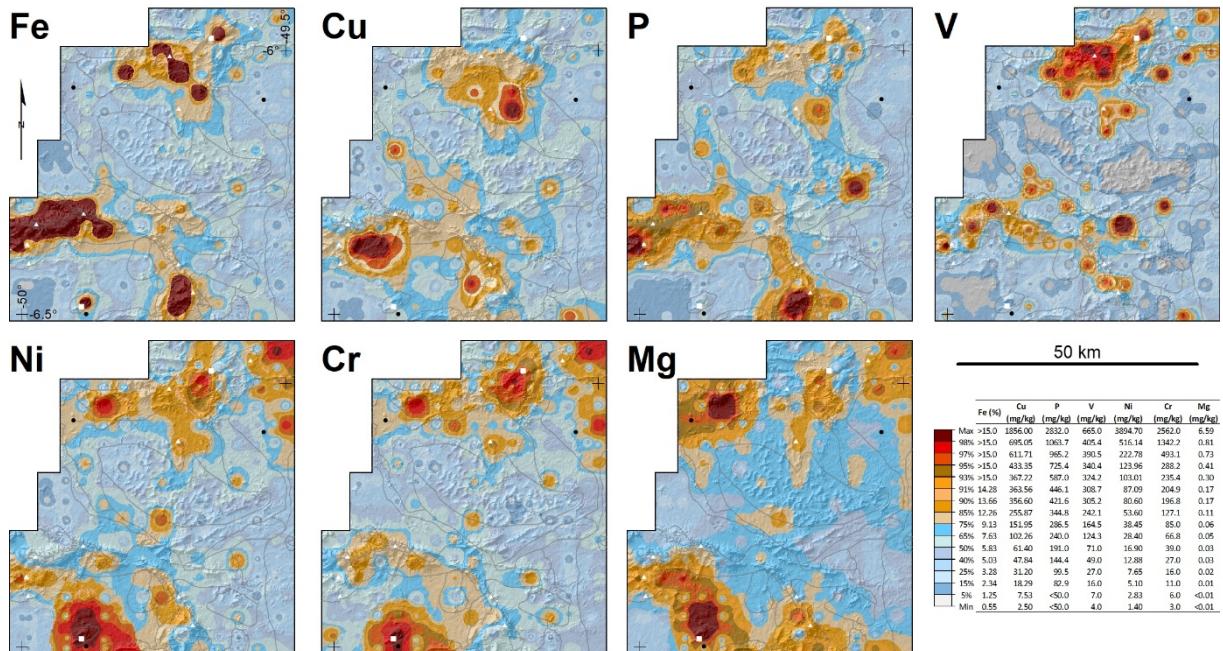


Figure 5 - Geochemical maps based on inverse distance weighting interpolation method showing the distribution of Fe, Cu, P, V, Ni, Cr and Mg in soils of the Eastern Carajás region. The location of known mineral deposits of Fe-Cu (white triangles) and Ni-Cr (white squares) in the area is indicated (refer to Figure 2B).

5.5.2.4 Al-Ga-Hf-Zr-Sn-Nb group

The highest Al concentrations are observed in the western part of the area (Figure 6) and a similar distribution pattern is shown by Ga. These elements display a strong correlation with each other (0.83; Table 3). Zr and Hf also show strong correlation between them (0.82; Table 3) and their spatial distribution is quite similar (Figure 6), with stronger anomalies in the western part of the area and localized anomalies in the north. These two elements also show strong correlation with Al, Ga, and Sn (Table 3). Ga and Sn also display a strong correlation between them. The areal distribution of Sn (not represented in Figure 6) approaches in part that of Al but it shows specific features such high anomalous concentration in the southeastern of the area. Al and Ga also have very significant correlations with Fe, an element of a distinct group.

5.5.2.5 Ba-K-Rb-Cs-Ca-Sr group

This group puts together alkaline and earth-alkaline elements and there is in general strong or significant correlation among the elements of it (Table 3). The areal distribution of the elements of this group is illustrated by Ba and Rb. Both show anomalous values in the

southeastern, southwestern and central-eastern parts of the mapped region (Figure 6). Barium show significant positive correlation with Ca, K, Rb, and Sr (Table 3) indicating that these elements have similar spatial distribution.

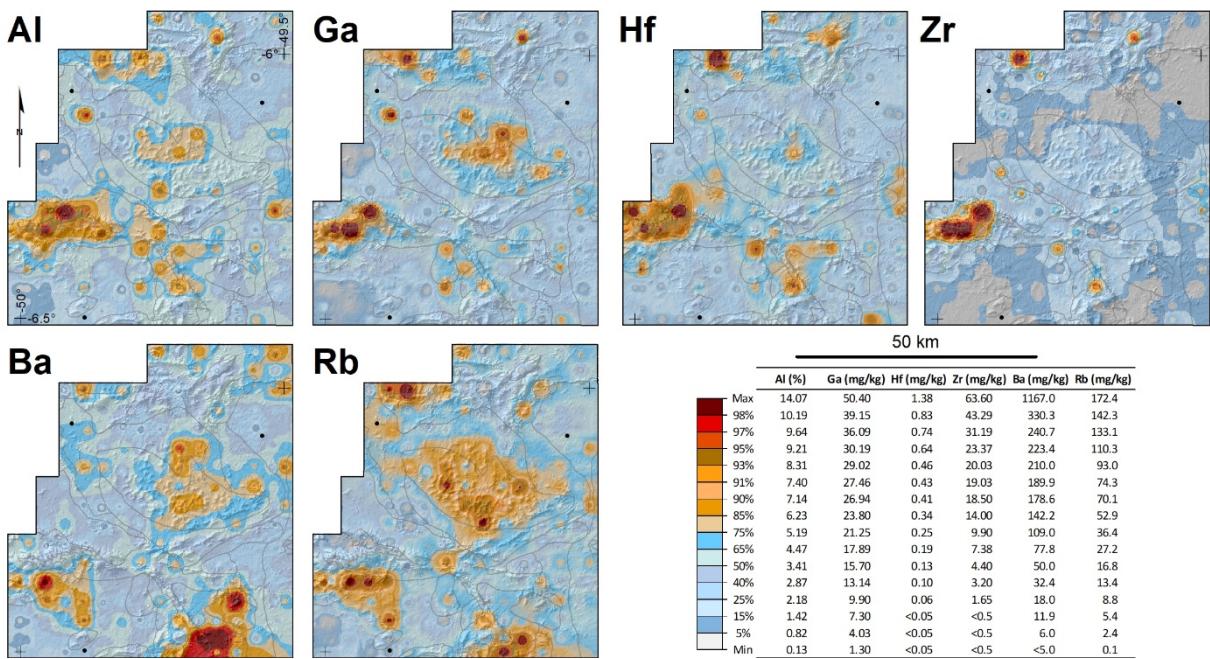


Figure 6 - Geochemical maps based on inverse distance weighting interpolation method showing the distribution of Al, Ga, Hf, Zr, Ba and Rb in soils of the Eastern Carajás region.

5.5.2.6 U-Th-La-Ce-Be-Y-Pb-Tl group

This group puts together radiogenic elements (U and Th) and rare earth elements (REE, exemplified by La and Ce), besides Be, Y, Pb, and Tl (Figure 7). The geochemical maps show that U, Th, La, Ce, Be, and Y have a similar distribution in the area. All these elements are concentrated in the central-northern part of the area, with scattered high anomalous values in other places of it. On the other hand, the distribution of Pb and Tl is not strictly coincident with those of the other elements of this group. This tendency is also observed in the correlation matrix (Table 3), where U-Th, Y-Be, and Y-La display strong correlations and La-Be and U-Be significant correlations. Ce, Pb, and Tl do not have shown any significant correlations among them, but Ce should follow the general geochemical behavior of REE and its distribution is effectively similar to that of La, as observed in their geochemical maps (Figure 7). This aspect and the lack of consistent correlation between Pb and Tl and the six remainder elements of this group suggest that the distribution of these two elements is influenced by additional factors.

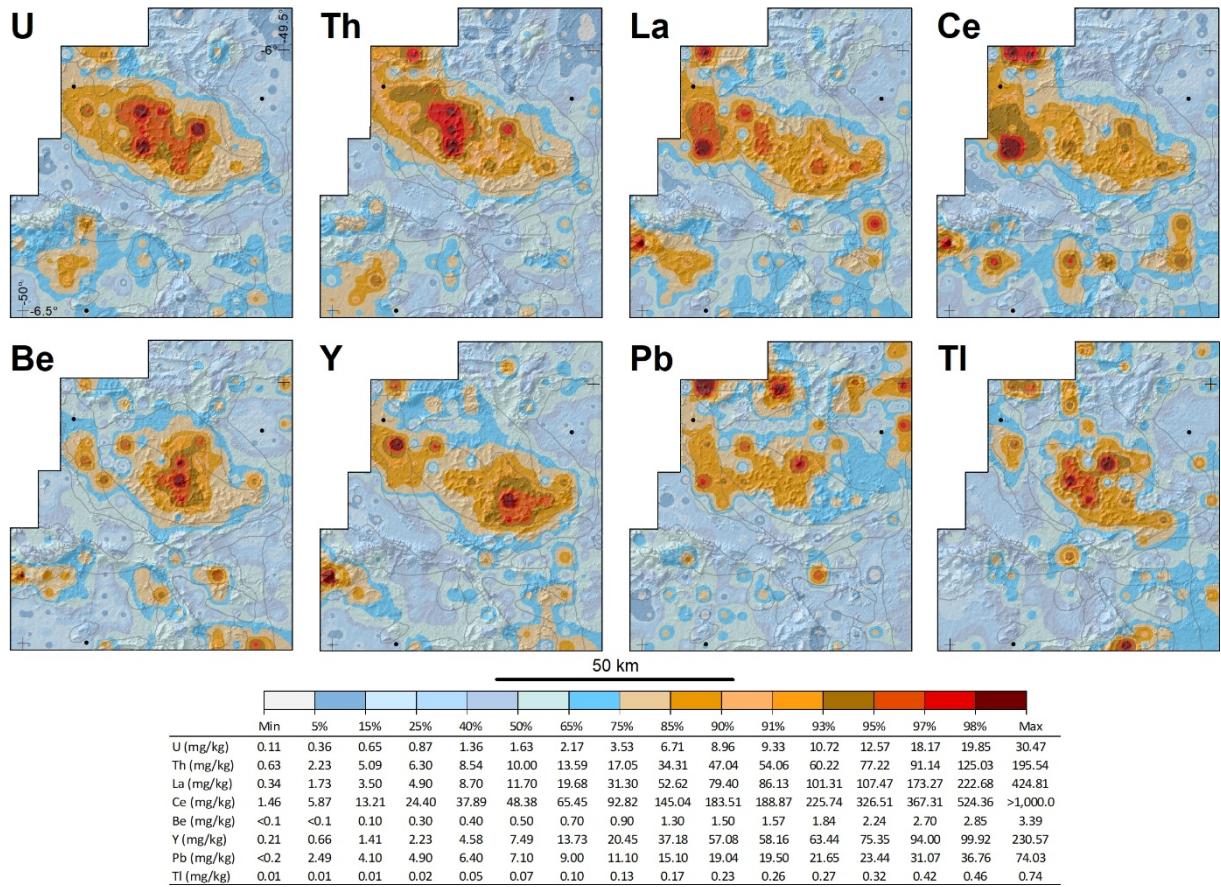


Figure 7 - Geochemical maps based on inverse distance weighting interpolation method showing the distribution of U, Th, La, Ce, Be, Y, Pb and Tl in soils of the Eastern Carajás region. Other aspects are like described in Figure 4.

5.5.2.7 General aspects

As can be seen in the geochemical maps (Figures 4 to 7), there are three main domains of multi-element anomalies in soils of Eastern Carajás. The first domain is located in the north, in the form of a corridor oriented in the east-west direction. The second domain is located in the central-northern region of the area, and is oriented in the WNW-ESE direction, following the dominant regional Archean trend (Barros et al., 2009; Dall'Agnol et al., 2017, and references therein). Finally, the third domain is found in the southern portion. It is disposed along an arc segment from southwest towards south and is largely coincident with the Tarzan and Bocaina serras, which are comprised in the recently created Ferruginous Fields National Park (Figure 1), that is an area less affected by anthropogenic activities compared to the dominant deforested areas of the Itacaiúnas watershed.

On the other hand, many trace elements play an important role for the ecosystem and deficiency in some elements need more attention (Reimann et al., 2005; Siegel, 2002). The

lowest concentrations of almost all studied elements occur in soils derived from Archean granitoid rocks, located mainly at the southwestern and eastern regions of the study area, and from the Proterozoic (meta)sedimentary Águas Claras and Couto Magalhães formations.

5.5.3 The establishment of geochemical background values

As highlighted in previous studies (e.g., Urresti-Estala et al., 2013; Reimann et al., 2005; Galuszka, 2007), there are several approaches developed in defining the most appropriate method for calculating the geochemical background in different geochemical samples (e.g., soil, stream sediment, and water). For the data set of the soils of Carajás region, the background values were obtained using the four techniques (boxplot representation, cumulative frequency curve, distribution function and iterative 2σ technique), described previously. Table 4 summarizes the background values obtained for each studied element by each different technique. The application of these four methods produced both, similar and contrasting results for the geochemical background values in the context of the study area. When the differences in background are significant, we have made a choice of the apparently more appropriate technique. We have also tried to evaluate the natural and/or anthropogenic influences in anomalous values.

For the elements Au, B, Ge, Na, Pd, Pt, Re, Se, Ta, and Te, that have a large amount of data ($\geq 90\%$) below their respective detection limit (DL) of the method used for quantification (Table 1), it was not possible to estimate background values. However, it can be concluded that the threshold values for these elements are lower than their DL. The remaining data for these elements can be considered as outliers, hence not representative of the background of the area. A similar behavior is shown by Ag, As, Bi, Cd, Hg, In, Li, S, Sb and W, which display many analytical values below LLD, which influenced their background towards lower values (Tables 1, 4). For this reason, these elements are also not going to be discussed.

All techniques applied in this study have advantages and disadvantages in establishing geochemical background and threshold values (Peh et al., 2009, 2003; Rodrigues et al., 2013; Urresti-Estala et al., 2013). For instance, the boxplot representation is a technique widely used in the literature for calculating the background values, as it is a simple and accurate method (Matschullat et al., 2000; Reimann et al., 2005; Reimann and de Caritat, 2017; Reimann and De Caritat, 2005; Reimann and Garrett, 2005). However, according to Reimann et al. (2005), the boxplot function is consistent only if the true number of outliers is below 10%. For this

reason, this technique was not used for Th, as this element presented 12.4% of anomalous samples (Table 1).

Table 4 - Background values obtained by different statistical methods in soils of Carajás region.

Elements	Boxplot representation	Cumulative frequency curve	Distribution function	Iterative 2σ technique	Background values proposed
Ag	-	-	0 - 0.005	0 - 0.005	<0.01
Al	1.45 - 5.92	1.53 - 6.33	0.25 - 6.57	0.04 - 6.46	0.04 - 6.46
As*	0.13 - 2.38	-	0.17 - 1.83	-	0.17 - 1.83
Ba	0 - 130.50	0 - 134	0 - 113.18	0 - 39.04	0 - 39.04
Be	0.15 - 1.05	-	0 - 1.07	0 - 0.95	0 - 0.95
Bi	0 - 0.14	0 - 0.31	0 - 0.07	0 - 0.01	<0.02
Ca	0 - 0.11	0 - 0.31	0 - 0.11	0 - 0.09	0 - 0.09
Cd	0 - 0.04	-	0 - 0.02	0 - 0.02	0 - 0.02
Ce	7.62 - 108.90	5.47 - 199.86	0 - 102.96	0 - 74.97	0 - 74.97
Co	0 - 31.33	0.7 - 29	0 - 22.17	0 - 5.55	0 - 5.55
Cr	0 - 102.25	6 - 244	0 - 85.10	0 - 34.3	0 - 34.3
Cs	0.09 - 0.72	0.05 - 0.74	0 - 0.71	0 - 0.64	0 - 0.64
Cu	0 - 181.83	0 - 362.9	0 - 117	0 - 66.0	0 - 66.0
Fe	1.86 - 10.53	1.15 - 9.35	0.09 - 11.57	0.06 - 9.49	0.06 - 9.49
Ga	7.10 - 23.90	3.7 - 29.7	1.39 - 30.01	2.52 - 26.32	2.52 - 26.32
Hf	0.01 - 0.30	0 - 0.38	0 - 0.28	0 - 0.2	0 - 0.2
Hg**	0 - 0.12	0 - 0.16	-	-	0 - 0.12
In	0 - 0.09	0 - 0.11	-	0 - 0.06	0 - 0.06
K	0 - 0.17	0 - 0.33	0 - 0.15	0 - 0.12	0 - 0.12
La	0 - 37.78	1.3 - 52.30	0 - 25.45	0 - 11.22	0 - 11.22
Li	0 - 3.63	0 - 13	0.20 - 1.80	0 - 3.05	0 - 3.05
Mg	0.01 - 0.07	0 - 0.23	0 - 0.06	0 - 0.05	0 - 0.05
Mn	5.75 - 1,105.25	64.5 - 1,119.5	0 - 982.81	14.38 - 354.00	14.38 - 354.00
Mo	0.14 - 1.59	0 - 2.54	0 - 1.79	0 - 1.4	0 - 1.4
Nb	0 - 2.61	0 - 2.33	-	0 - 0.91	0 - 0.91
Ni	0.03 - 46.08	0 - 140.9	0 - 36.31	0 - 15.62	0 - 15.62
P	54.75 - 332.25	0 - 372	0 - 394.67	0 - 338.53	0 - 338.53
Pb	3.38 - 12.53	0 - 17.5	1.39 - 12.81	2.28 - 9.62	2.28 - 9.62
Rb	2.05 - 43.15	1.95 - 47.25	0 - 35.32	0 - 21.75	0 - 21.75
S**	0 - 0.02	-	-	-	0 - 0.02
Sb	-	0 - 0.25	0.03 - 0.16	0.03 - 0.12	0.03 - 0.12
Sc	0 - 24.35	0 - 35.25	-	0 - 8.83	0 - 8.83
Sn	0.85 - 3.55	0.65 - 4.5	0.28 - 3.92	0.20 - 3.52	0.20 - 3.52
Sr	1.58 - 7.73	0.95 - 10	0.33 - 7.87	0.14 - 6.85	0.14 - 6.85
Th	-	1.55 - 28.5	0.99 - 19.01	2.09 - 13.93	2.09 - 13.93
Ti	0 - 0.12	0 - 0.17	-	0 - 0.09	0 - 0.09
Tl	0 - 0.16	0 - 0.25	0 - 0.2	0 - 0.15	0 - 0.15
U	0.22 - 4.18	0.29 - 4.62	0 - 3.26	0.04 - 2.31	0.04 - 2.31
V	0 - 194.25	0 - 228	0 - 159.94	0 - 71.01	0 - 71.01
W	-	0 - 0.65	0 - 0.05	0 - 0.05	<0.1
Y	0 - 24.99	0.62 - 38.84	0 - 17.68	0 - 3.76	0 - 3.76
Zn	1.50 - 28.50	0 - 26.5	0 - 26.17	0 - 21.18	0 - 21.18
Zr	0 - 11.95	0 - 10.6	-	0 - 6.06	0 - 6.06

Notes: The unit for Al, Ca, Fe, K, Mg, S and Ti is %; and the unit for other elements is mg/kg. ‘-’ technique not applicable to the analyzed data set. The geochemical background values for Au, B, Ge, Na, Pd, Pt, Re, Se, Ta and Te were not calculated. “*” Elements that presented from 25 to 70% of the overall dataset below LLD (refer to Table 1). The geochemical background values proposed in this study were mainly based on the iterative 2σ technique, except for As (distribution function technique) and Hg and S (boxplot representation).

As highlighted by Reimann *et al.* (2005), the cumulative frequency curve diagram has advantages in comparison to the other techniques. As it is able to display each single data, the outliers are easily detectable as single values, and it is also possible to observe their distance from the main mass of the data that should correspond to the background values. In addition, values below the lower limit of detection (LLD - set to half the LLD) and values above the upper limit of detection (ULD – set to 1.5 times the ULD), are easily detectable by this technique, as illustrated in Figure 8. However, recognizing the threshold in this technique is a complex task, as multiple inflection or break points can be identified. For instance, in Figure 9, it is possible to identify threshold levels as a major boundary that separates possible outliers from the population of Fe at the break point of 9.35% (equivalent to 75.7th percentile), 362.90 mg/kg (90.4th percentile) for Cu, 0.74 mg/kg (83.3th percentile) for Cs and 17.5 mg/kg (88.2th percentile) for Pb. Additionally, other inflections and minor breaks can also be identified as possible threshold within the main mass of the data possibly indicating the lower background limit, as can be seen for Fe at the break of 1.15 mg/kg (2.5th percentile) or even representing multiple sub-population which are mixed and compose the whole dataset, as illustrated for all elements in Figure 8.

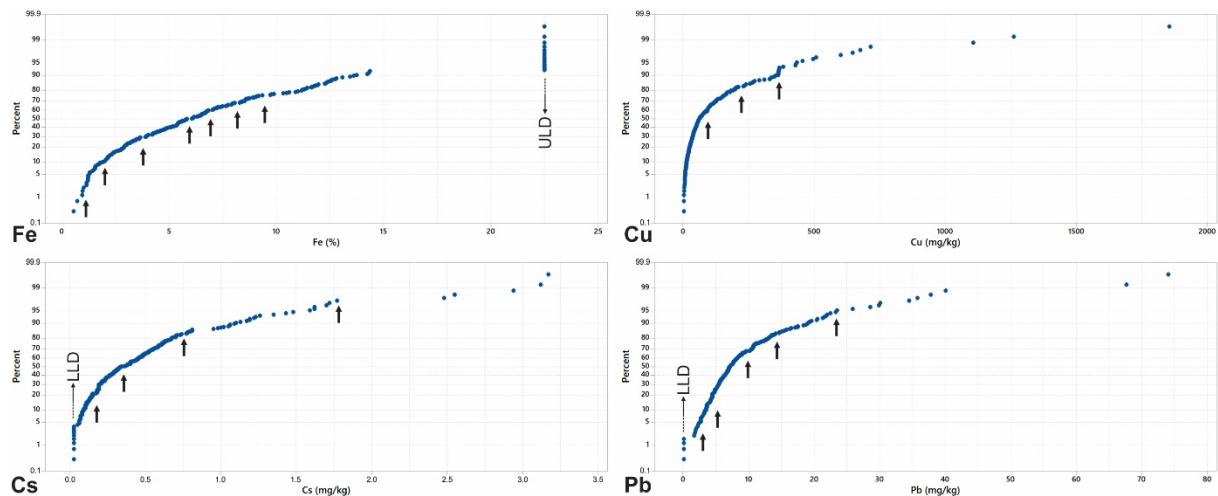


Figure 8 - Four selected cumulative probability plots for Fe, Cu, Cs and Pb. The arrows indicate multiple inflections or break points that suggest possible thresholds (see text and compare with Table 4). The points disposed vertically in the lower left corner and in the top right corner of the plots register, respectively, the data below the lower limit of detection (set to LLD/2) and data above the upper limit of detection (set to 1.5*ULD).

However, even if the boxplot and the cumulative frequency curve diagram are useful to clarify the geochemical behavior of different elements in the context of the study area, both calculated distribution function and iterative 2 σ technique performed properly with the data

set presented in this paper and provided more satisfactory results for the establishment of background values.

As reported by Nakić *et al.* (2010; 2007) and Urresti-Estala *et al.* (2013), both techniques are a powerful tool to discriminate between anomalous and background populations and have some clear advantages when compared with other techniques: i) they do not require the elimination of samples, nor specific prior distributions; ii) these techniques perform properly with both small and large data set, exhibiting very reliable results; iii) both techniques are robust tools that are not influenced by extreme values, as they are based on mode and median, rather than the mean, which is more sensitive to such values.

In general, both techniques are applicable, but one can be more appropriate than the other, due to the particular statistical characteristics of the parameters (Nakić *et al.*, 2007; Urresti-Estala *et al.*, 2013), the frequency distribution curves presented by the data series and the nature of the parameters to be estimated. In the most frequent observed situation, both methods pass the normality test and we can have two different situations (Figure 9): i) In some cases, the background levels obtained are relatively similar (e.g., Al) and both methods can be used; ii) the results are significantly different (e.g., Fe), and other matter should be considered to make a choice to define background. When only one of these techniques is accepted by the normality test, the result obtained by the validated technique is considered as the background level. For instance, the geochemical background of As is based only on the distribution function technique, whereas for In, Nb, Sc, Ti, and Zr, the background is based on iterative 2σ technique. Occasionally, both techniques were rejected by the normality test and were not suitable for the calculation of the background. In these cases, the results obtained by the boxplot representation were assumed as the background value (e.g., Hg and S).

According to Urresti-Estala *et al.* (2013), there are basically two scenarios for deciding which method is more appropriate to determine background levels. The first scenario is when the dataset presents a wide distribution, but with a large number of smaller concentration values, which may possibly represent the background values. In this case, the distribution function is more appropriate to be used. The second scenario is when prevailing natural conditions are responsible for anomalous and high concentrations of parameters. In this case, it is more appropriate to use the iterative 2σ technique. In other words, in order to decide about the more suitable method to define background, iterative 2σ technique or calculated distribution function, it is important to evaluate if the geology setting and natural geogenic features or anthropogenic influences play a more relevant and crucial rule in the geochemical distribution of the elements in the region of Canaã dos Carajás.

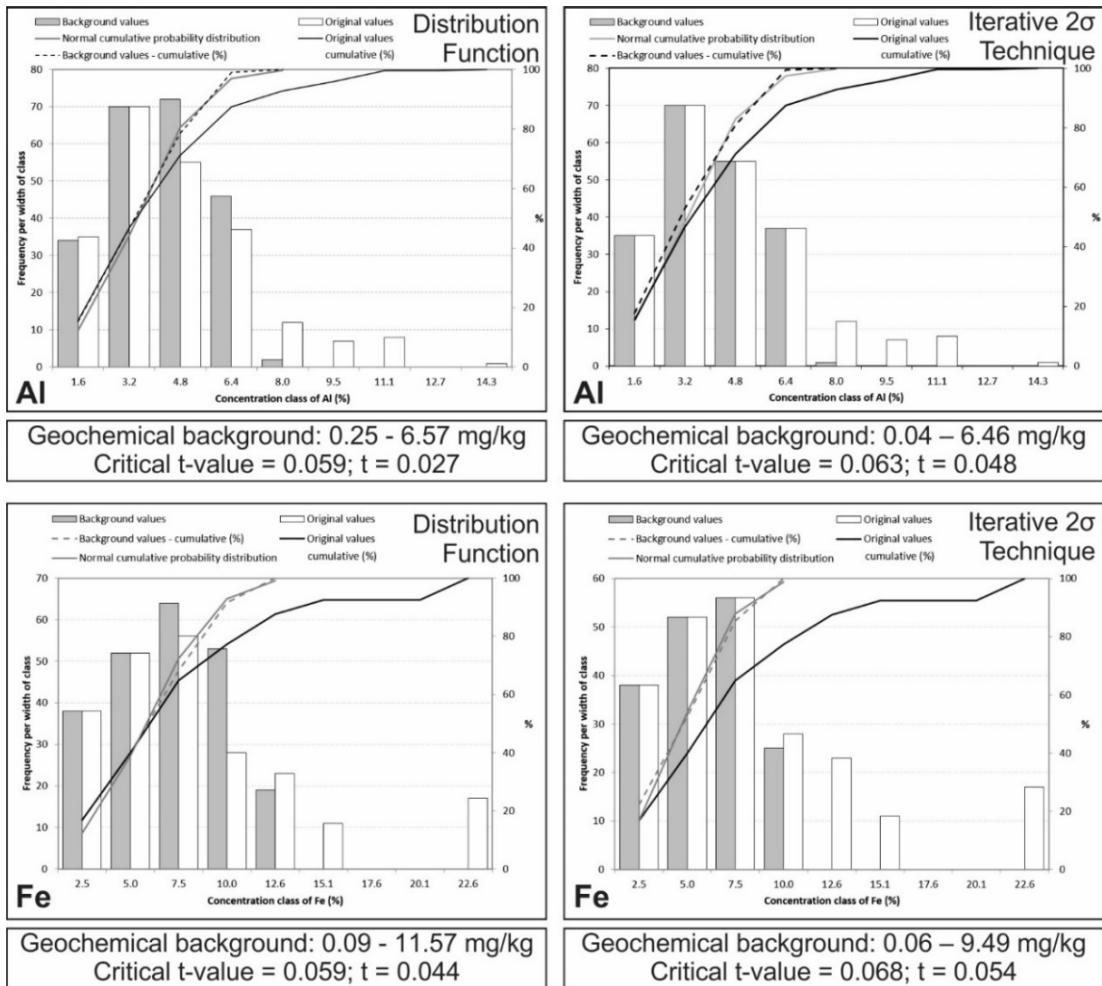


Figure 9 - Comparison between the calculation of background levels for Al and Fe in soil of Carajás using distribution function and iterative 2σ technique.

For this reason, some approaches were conducted in order to assay the influence of extreme values in a certain data set for the calculation of background levels in both techniques. In the first attempt, the original dataset, for the 43 elements studied, was submitted to a straightforward statistical analysis on VB Background® (Nakić *et al.*, 2007). For Pb and Th, even having their data accepted by normality test on both methods, the graph visualization was compromised due to de disperse distribution of the data. For instance, for the background level, calculated by the iterative 2σ technique and calculated distribution function, was situated between the first and second class interval and some classes were not filled, as there was no data within the given interval. This characteristic of the distribution interferes drastically in the construction of histograms (Figure 10A). The second attempt conducted was basically based on extraction of the outliers values, followed by statistical analysis on VB Background®. As a result, the graph visualization of the data was remarkably improved on

both methods and changes in background levels were observed (Figure 10B). For some elements, such as Th, the threshold level calculated by the distribution function technique was slightly changed from 19.01 to 17.16 mg/kg. This difference was interpreted as been related to the nature and distribution of the data, and the large volume of outliers in the data set of Th (Table 1), which influenced the median of the new distribution towards lower concentration values. In contrast, the results obtained for Th by the iterative 2σ technique indicates no changes in the background levels showing that the calculation of the background was not influenced by the extraction of the outliers. For this reason, it was concluded that the iterative 2σ technique is a stable and reliable tool for the calculation of the background in the context of the study area.

The threshold levels calculated for each element by the iterative 2σ technique lie mostly between the median and the 75th percentile. In contrast to the distribution function technique, in some cases, the characteristic of this distribution tends can favor an overestimation of the background values, as observed for Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Ni, Pb, Th, V, and Y (Table 4).

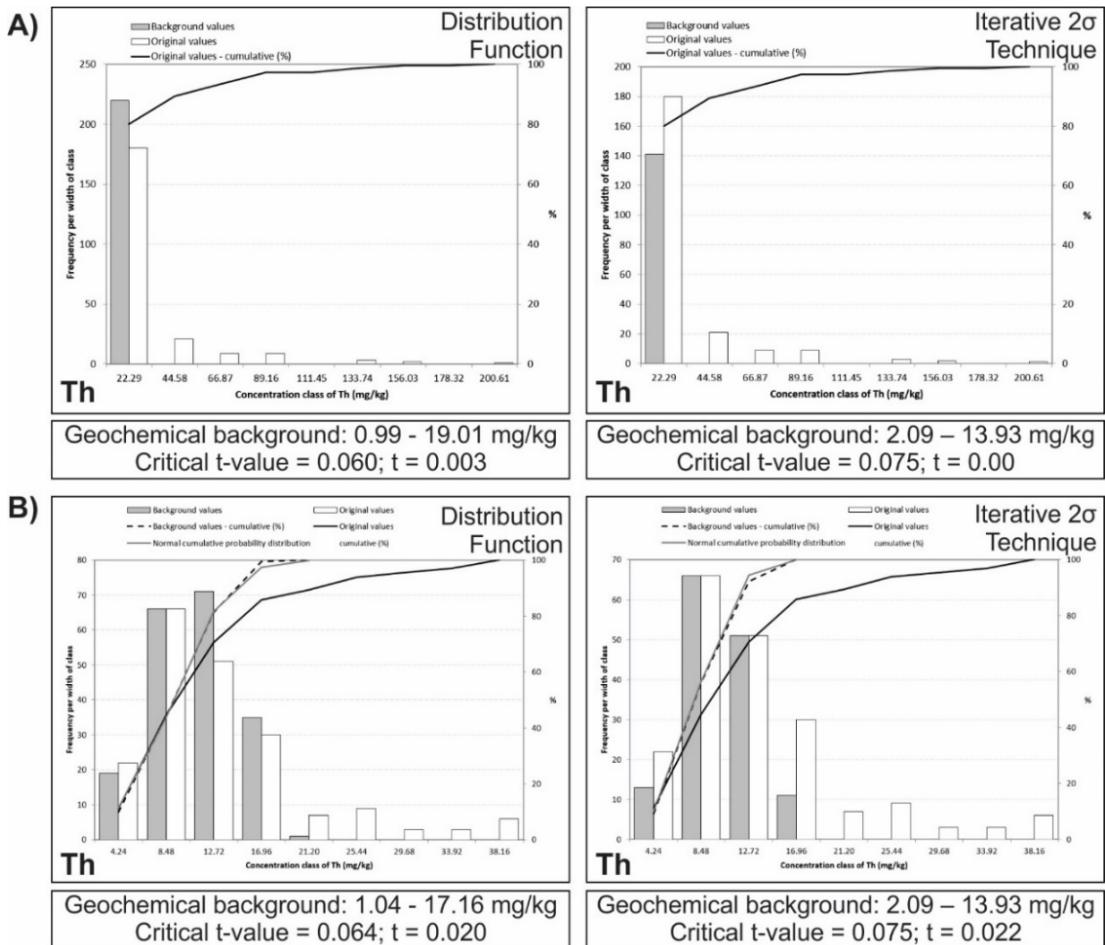


Figure 10 - Differences observed in the calculation of background levels for Th in soils of Carajás, according to the calculated distribution function and iterative 2σ technique, by A) considering the original dataset and B) excluding outliers values from the dataset (see Table 1).

5.6 DISCUSSION

5.6.1 The influence of geological setting in the soil geochemical signature

The dominant geochemical signature in rocks and in consequence in most related soils is strictly dependent on the lithology better than on the stratigraphic unit. Taking this in mind, in a simplified way, the Canaã dos Carajás area (Figure 2B) can be divided in four main lithological associations: (1) A-type Neoarchean and Paleoproterozoic granites (39 soil samples); (2) Clastic sedimentary and metasedimentary rocks (28 samples); (3) Undifferentiated Archean granitoids and gneisses and associated rocks (70 samples); 4) Metamorphosed mafic and intermediate volcanic rocks and banded iron formations (80 samples). Besides these four lithological associations, there are also stratified mafic and

ultramafic rocks that are only represented by 8 soil samples. They could not be evaluated statistically but locally can exert influence in the soil geochemical signature.

Another geologic aspect to be considered is the occurrence of mineral deposits, mines and large hydrothermal systems in the studied area. The Carajás Province is the main mining region in the Amazonian craton. In the Canaã dos Carajás area there are important IOCG-type deposits (Figure 2B; cf. Monteiro *et al.*, 2008; Moreto *et al.*, 2015) of copper generally with gold as by-product (Cristalino, Bacaba, Castanha, Estrela, Serra Verde) and the Sossego copper mine is located immediately to the west of it. All these deposits are in a hydrothermal corridor situated in the southern part of the area and oriented in an approximate east-west direction following the dominant Archean trend (Moreto *et al.*, 2015). The Serra Leste iron mine is located in the northern part of the area and large iron deposits exist also in the Serra Sul de Carajás (S5 and S6) in the southeast and in the Serra do Buriti in the south (Figure 2). Banded-iron formations are scattered in the different occurrences of the Grão Pará Group found in the area and constitute an additional source of Fe-enrichment. Nickel and chromium deposits are associated with mafic-ultramafic intrusions (Vermelho in the south and Luanga complex in the northeast). In the past, large gold deposits were exploited in the Serra Pelada area.

In general, there is strong evidence that the patterns observed on geochemical maps of Canaã dos Carajás are intrinsically related to the geology of the area. Most positive anomalies observed in different maps (Figure 4 to 7) are clearly related to a specific lithological group and the main contrasts in the distribution of chemical elements can be largely explained by local dominant lithology. Soils developed on the four lithological groups, all have their own characteristic geochemical signature that can be detected on the maps.

The soils developed on Neoarchean and Paleoproterozoic A-type granites exhibited anomalous values of U, Th, Zr, Hf, Y, and Be that constitute a geochemical group (Figure 7). Pb and Tl were also statistically associated with this group but their geochemical link with the mentioned granites is less conclusive. The A-type geochemical signature of these granites, compared to most Archean granitoids, imply relative enrichment in U, Th, Zr, Hf, Y (Barros *et al.*, 2009; Dall'Agnol *et al.*, 2017) and also in Be, commonly found in pegmatite (Černý, 2002), rock that occur associated with the Estrela complex in the central-northern part of the area (Barros *et al.*, 2009). Besides the Estrela complex, those six elements display anomalous values in soils sampled in the areas of occurrence of the Igarapé Gelado, Serra do Rabo, Cigano and Gogó da Onça granites and in the Planalto Suite.

The soils formed on clastic sedimentary and metasedimentary rocks corresponding to the Águas Claras and Couto Magalhães formations (Figure 2B) that occur, respectively, in a NW-SE elongated strip in the central-center of the area and in a north-south thin band in the southeastern border of it, are generally devoid of anomalous positive values for the chemical elements considered (Figure 4 to 7). It can be concluded that the soils derived from those lithologies are geochemically depleted if compared with those derived of other dominant lithologies.

The lithological group of metamorphosed mafic and intermediate volcanic rocks and banded iron formations is represented in the area by the Grão-Pará Group (Carajás and Parauapebas formations) and Rio Novo Group. It is not possible in the scale of the geological map (Figure 2B) to indicate all occurrences of banded-iron formations and to discriminate these rocks from the dominant metavolcanics rocks. This lithologies gave origin to soils enriched in Cu, P, Fe, Sc, V, and, possibly, Ti (Figure 5). The good correlation shown by Fe, V, and Sc is a reflex of their geochemical affinity and is commonly observed in other regions (Cf. Salminen *et al.*, 1998). That of Cu and P can be explained by the fact that mafic volcanic rocks are responsible of most copper-gold mineralizations in the Canaã dos Carajás area (Figure 2B) and Cu and P are preferentially associated with the metavolcanics rocks and associated hydrothermalized rocks which are enriched in apatite, a remarkable subsolidus phase in the hydrothermal corridor (Moreto *et al.*, 2015). The main anomalous Fe concentrations are typically associated with banded-iron formations of the Carajás Formation or with laterites derived of their supergenic alteration. However, relatively high iron contents are also present in the metavolcanic rocks. Beisiegel *et al.* (1973) and Tolbert *et al.* (1971) state that BIF from Grão Pará Group, usually contain Fe ranging from 11 to 43 wt%.. Oliveira *et al.* (2015) revealed that the chemical fingerprint of iron oxides related to iron enrichment in BIF may exhibit relative content of immobile V, Cr, Al, Ga, Si, As, and Sb, but depletion in Sr, Y, Zr, Ti, Mg, and Mn. Massive bodies of iron oxides are also associated with Fe-Cu-Au mineralized bodies in distinct areas, such as Igarapé Bahia-Alemão, Cristalino, Serra do Rabo, Serra Pelada, Salobo, and Sossego (Lobato *et al.*, 2005; Santos, 2003). Besides, it is observed the occurrence of abnormal dispersion halos in soil around the sites of the main deposits of Fe and Cu found in the region (Figure 5). These features explain the significant correlation between Fe and related elements with Cu and P.

The lithologic group of undifferentiated Archean granitoids and gneisses and associated rocks is less homogeneous geochemically because the granitoids included varied lithologies going from the classical tonalite-trondhjemite associations to high-Mg sanukitoids, passing by

several varieties of calc-alkaline leucogranodiorites and granites (Feio *et al.*, 2013; Feio and Dall'Agnol, 2012; Gabriel and Oliveira, 2014; Silva *et al.*, 2015). These rocks show significant geochemical contrasts depending of dominant crustal or mantle origin of their magmas. Besides, associated with the granitoids there are minor occurrences of mafic gabbroic rocks and remnants of greenstone belts that certainly could exert local influence in the soil geochemistry. Finally, these Archean rocks were also affected by strong alteration in hydrothermalized areas and their original geochemical were altered with enrichment in some incompatible and siderophile elements. For these reasons, the geochemical signature observed in the soils of these lithologies differ clearly of the A-type Archean and Paleoproterozoic granitoids and approach in some aspects and locally to that of metamorphosed mafic and intermediate volcanic rocks. Nevertheless, the more common feature in the area was these rocks are dominant is the absence or scarcity of strong anomalies of the geochemical elements considered (Figure 4 to 7).

Finally, soils derived from Mg-enriched mafic-ultramafic rocks exhibit anomalous values of Ni, Cr, and Co with minor influence of Cu, and V. This signature is clearly seen in areas comprising rocks from Luanga complex in the north and Vermelho complex in the south of the study area (Figure 5). These geological units are mainly composed of dunite, gabbro, harzburgite, peridotite, norite, pyroxenite and serpentinites, with subordinate anorthosite and chromitite (Machado *et al.*, 1991; Mansur and Ferreira Filho, 2017; Vasquez *et al.*, 2008). Chromium is concentrated in olivine-rich ultramafic rocks and in primary chromitite-enriched rocks and Ni is important trace element in different rocks concentrated during supergenic alteration (Oze *et al.*, 2004).

5.6.2 Preliminary evaluation of the anthropogenic impact

As highlighted previously by Souza-Filho *et al.* (2015, 2016), the region discussed in this paper has experienced major changes in land cover and land use. They revealed a strong positive relation between deforestation processes and formation of new landscape dominated by pastureland in the Itacaiúnas River watershed along the last forty years. On the other hand, the agriculture and crop production in the region remains limited and industrial activities are concentrated around the main cities and active mines. Hence, the effects of human occupation could have been concentrated in local areas and do not cover the entire area.

A risk assessment was conducted in order to evaluate the toxicologically relevant concentrations of some elements that can seriously affect the ecosystem and be responsible

for environmental problems (Dragović et al., 2008; Dumčius et al., 2011; Wuana and Okieimen, 2011; Yuan et al., 2013; Zglobicki et al., 2011). These elements are mainly heavy metals (HMs), which can be released in the soils, not only by anthropogenic sources, but also by natural or geogenic sources (Khalid et al., 2016; Ogundiran and Osibanjo, 2009). Heavy metals frequently discussed in soil include Ni, Pb, Cd, As, Cr, Cu, Co, Zn, Mn, Al, and Hg. Niazi et al. (2015, 2011) reported some anthropogenic sources of soil contamination by HMs, which includes mining activities and refining of ores, pesticides and fertilizers related to farming and industries, solid wastes disposal including sewage sludge, wastewater irrigation and vehicular exhaust in minor scale. In addition, Ross (1994) identified soil contamination by HMs based on anthropogenic sources by agriculture, metalliferous mining and smelting, industry, waste disposal and atmospheric deposition. In general, both pyro and hydro metallurgical processes after mining can be the main sources of HM contamination in soil (Khalid et al., 2016). According to Fuge et al. (1991), HMs are found in different forms related to natural sources. These metals occur in rocks as minerals and, rarely as ores, frequently in form of sulfides and oxides. Sulfides of As, Hg, Pb, and Cd generally occur with sulfides of Cu and Fe, in the form of chalcopyrite (CuFeS_2) and pyrite (FeS_2), respectively. Reimann and Caritat (2017) have suggested the use of the term ‘potentially toxic elements’ (PTEs) for 14 elements (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn, Mn and V) that presents relatively high risk for the environment. They concluded that Australian surface soil presented minor local contamination or even could indicate mineral exploration potential rather than pollution effects. The importance of establishing the geochemical background of these elements is to distinguish the natural concentrations from those resulting from anthropogenic contaminations (Reimann and Caritat, 2017). Following this reasoning, some elements typically associated with human activities, such as P, Zn, Mn, Ba, Sr, and Pb (Figure 4 to 7) were evaluated, but we have not been able to detect clear anthropogenic influences in soil, at the mapping scale used in this study. This could indicate that in the studied area, in general the geologic setting plays a more important role in determining the geochemical soil signature than human activity. However, the methodology applied to identify potentially contaminated sites by PTEs in Australia was undertaken on the surface soil, in contrast to the method applied in this research where only data from the subsoil (~60cm) are being considered. In our case, the sampling is more suitable to give indications of the geogenic than of the anthropogenic influence in the soils of the study area. Hence, it should also be considered the hypothesis that there was not enough time to induce measurable anthropogenic impacts on subsoils of Canaã dos Carajás region.

5.6.3 Geological influence on the establishment of background values

As discussed previously, the soil composition in Canaã dos Carajás region is mainly controlled by the geological substrate with apparently little influence of anthropogenic activities. For this reason, the analyzed samples were grouped in the lithological groups discussed above and boxplots for nine potentially toxic elements (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, and Zn) were constructed and compared with the geochemical background of the study area (Figure 11). The results obtained for the Canaã dos Carajás region indicate that it is not appropriate to establish a single threshold value in order to identify unusually high element concentrations. For instance, the background values of Co in the study area ranges from 0 to 5.55 mg/kg, approximately the same value for soil derived from the lithological group 2 (1.67 to 6.02 mg/kg), whereas in soil derived from groups 1 (3.9 to 15.9 mg/kg), 2 (2.78 to 29.38 mg/kg) and 3 (4.05 to 36.35 mg/kg) the obtained values are 3 to 6.5 times higher (Figure 11). According to Reimann and de Caritat (2017), these large differences do not allow the definition or use of a single threshold value. Nevertheless, background values are commonly used in legislation to distinguish potentially contaminated regions from the natural background values. However, if background values are calculated without any consideration on the specific geologic setting, as it is frequently observed, large differences are going to be seen in comparison to the background values that take into account the influence of the geological setting.

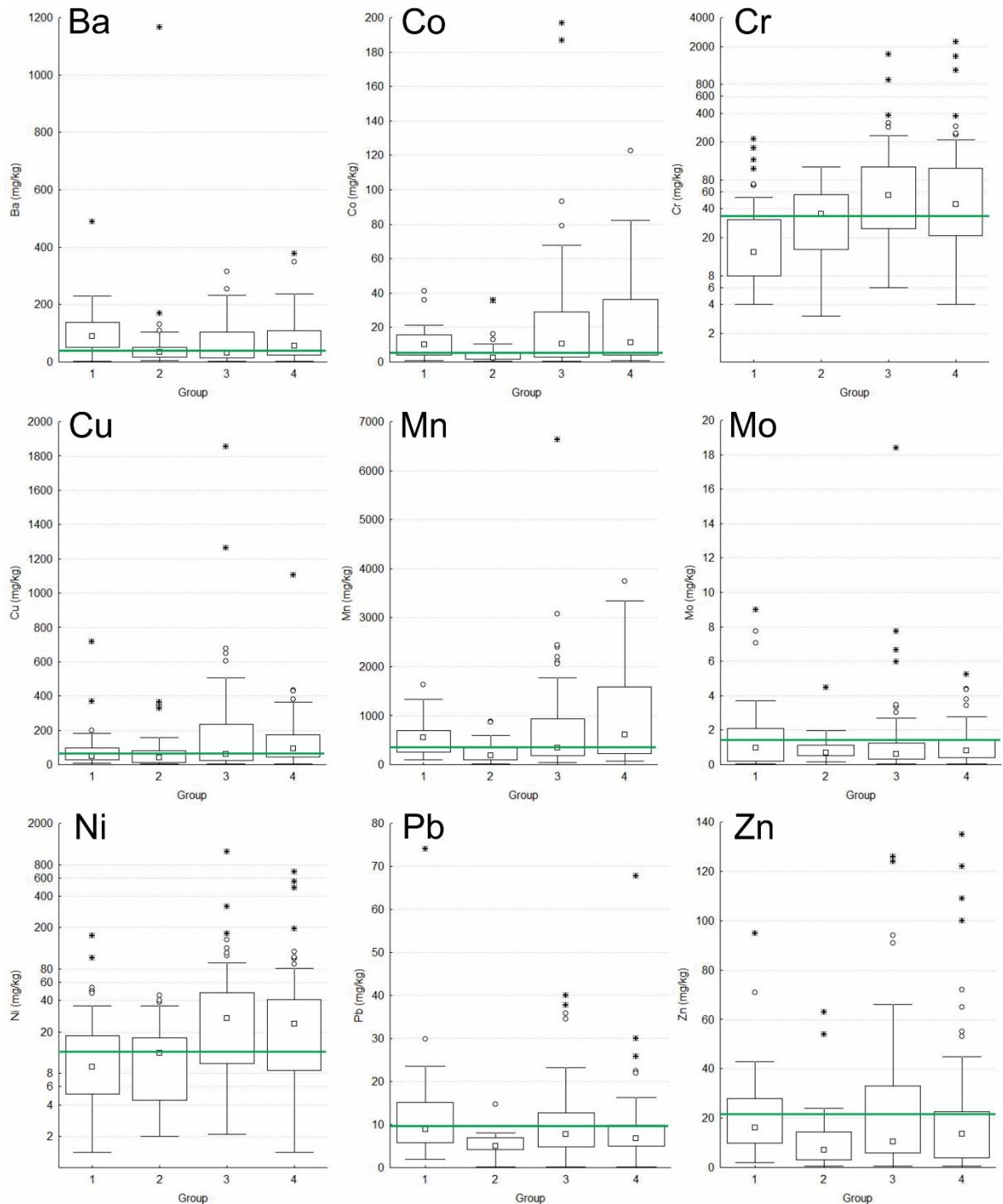


Figure 11 - Boxplots for nine potentially toxic elements (Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, and Zn) in soil of Carajás region grouped according to the geology and lithological groups of the sampling site location (see text). Group: 1) A-type Archean and Paleoproterozoic granites; 2) Clastic sedimentary and metasedimentary rocks; 3) Archean granitoids, gneisses and associated rocks; 4) Metamorphosed mafic and intermediate volcanic rocks and banded iron formations. The green horizontal line presented in the boxplots represents the threshold values calculated in this work for each element based on the iterative 2σ technique. The box indicates approximately the 25th, 50th and 75th percentile; outliers are defined according to: (upper whisker, lower whisker) = (upper hinge, lower hinge) $\pm 1.5 \times$ hinge width.

5.7 CONCLUSIONS

Geochemical maps presented in this study can be used to display the background variation of the elements at a regional scale. The geochemical background associated to these maps has suggested essentially natural geogenic enrichment in the study area, even for those potentially toxic elements. Background levels will be useful reference for future evaluation of potential anthropic activity in the region.

Among the different methods applied in order to calculate and determine the geochemical background, the iterative 2σ technique provided the more satisfactory results for the establishment of background values in soils of the study area. Besides the fact that for this technique, it is not required a prior adjustment of the data, its major advantage is related to the improvement of graph visualization of a certain data set by extraction of outliers values without changing the background. The threshold levels calculated for each element by the iterative 2σ technique lie mostly between the median and the 75th percentile but some values beyond this range also occur. In contrast to other methods that, in some cases, could induce overestimation of the background values, the characteristics of the iterative 2σ technique tends to avoid it.

Many anomalies of analyzed elements were identified in the area. However, by evaluating the spatial distribution of the elements and the geochemical background values obtained, it is concluded that there is strong evidence of a geogenic influence and no conclusive evidence of contamination related to human activity, in the soils of Canaã dos Carajás region.

Supplementary material to this article can be found at appendix.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by: the Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) [grants 130789/2017-8 to GNS; 306108/2014-3 to RD; 305.392/2014-0 to RSA]; the Geochemical Background project, currently under execution at Vale Institute of Technology Sustainable Development (ITVDS) with Vale funding (GABAN-DIFN); the Institute of Geoscience of the Federal University of Pará and the Fundação de Amparo e Desenvolvimento da Pesquisa (FADESP). We acknowledge Lúcia Travassos Rosa-Costa and César Lisboa Chaves for support in the access of CPRM databank and general information about the geochemical mapping in the Canaã dos Carajás area.

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. 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
- Almeida, F.F.M., Hasui, Y., de Brito Neves, B.B., Fuck, R. a., 1981. Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth-Science Rev.* 17, 1–29. doi:10.1016/0012-8252(81)90003-9
- Almeida, H.G., Marinho, P.A.C., Martins, R.C., 1995. Marabá, Folha SB.22-X-D: Estados do Pará, Maranhão e Tocantins, in: Projeto Especial Mapas de Recursos Minerais de Solos E de Vegetação Para a Área Do Programa Grande Carajás. Subprojeto Recursos Minerais. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos Do Brasil – PLGB). Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Brasília, p. 113.
- 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. doi:10.1016/j.precamres.2011.03.004
- 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
- Araújo, O.J.B., Maia, R.G., 1991. Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil. Projeto especial mapa de recursos minerais, de solos e de vegetação para a área do Programa Grande Carajás. Subprojeto Recursos Minerais. Serra dos Carajás, Folha SB.22-Z-A. Departamento Nacional da Produção Mineral/DNPM – Companhia de Recursos Minerais/CPRM, Brasília.
- Barbosa, J.P.O., Barros, C.E.M., Macambira, M.J.B., 2005. Geocronologia Pb-Pb em zircão (evaporação) dos granitos sintectônicos da região do Igarapé Gelado, Província Mineral de Carajás, in: 10 Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos. pp. 385–387.
- 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. *J. South Am. Earth Sci.* 10, 321–330. doi:10.1016/S0895-9811(97)00017-5
- Barros, C.E.M., Macambira, M.J.B., Barbey, P., 2001. Idade de zircões do Complexo Granítico Estrela: relações entre magmatismo, deformação e metamorfismo na Província Metalogenética de Carajás, in: 7 Simpósio de Geologia Da Amazônia. Belém.
- 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.
- Campos, C., 2010. Atributos dos solos e riscos de lixiviação de metais pesados em solos tropicais Soil attributes and risk of leaching of heavy metals in tropical soils. *Ambiência* 6, 547–565.
- Černý, P., 2002. Mineralogy of beryllium in granitic pegmatites. *Rev. Mineral. geochemistry* 50, 405–444. doi:10.2138/rmg.2002.50.10
- 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
- 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
- Costa Silva, A.R., Villas, R.N.N., Lafon, J.M., Craveiro, G.S., Ferreira, V.P., 2015. Stable isotope systematics and fluid inclusion studies in the Cu–Au Visconde deposit, Carajás Mineral Province, Brazil: implications for fluid source generation. *Miner. Depos.* 50, 547–569. doi:10.1007/s00126-014-0558-8
- CPRM, 2013. Projeto metalogenia das províncias minerais do Brasil: área Sapucaia [WWW Document]. URL <http://geobank.cprm.gov.br> (accessed 10.25.16).
- CPRM, 1976. Projeto São Felix do Xingu: relatório final. Brasília.
- CPRM, (Serviço Geológico do Brasil), 2012. Projeto avaliação do potencial dos recursos minerais estratégicos do Brasil: área Carajás Oriental [WWW Document]. URL <http://geobank.cprm.gov.br> (accessed 10.10.16).
- 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 Neoarchean 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, pp. 1082–1085.
- Dall'Agnol, R., Teixeira, N.P., Macambira, J.B., Kotschoubey, B., Gorayeb, P.S.S., Santos, M.D., 1988. Petrologia dos gnaisses e micaxistos da porção norte da Faixa de Dobramentos Araguaia, Goiás-Brasil, in: 7º Latino-American Geological Congress. Sociedade Brasileira de Geologia, Belém, pp. 1–19.
- 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](https://doi.org/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., 1997. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. *J. Geochemical Explor.* 60, 1–5. doi:[10.1016/S0375-6742\(97\)00020-4](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(97)00020-4)
- Darnley, A.G., Björklund, A., Belviken, B., Gustavsson, N., Koval, P.V., Plant, J.A., Steenfelt, A., Tauchid, M., Xie, X., 1995. A global geochemical database for environmental and resource management - Recommendations for International Geochemical Mapping.
- 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.
- Dragović, S., Mihailović, N., Gajić, B., 2008. Heavy metals in soils: Distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere* 72, 491–495. doi:[10.1016/j.chemosphere.2008.02.063](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.063)
- Dumčius, A., Paliulis, D., Kozlovska-Kędziora, J., 2011. Selection of investigation methods for heavy metal pollution on soil and sediments of water basins and river bottoms: a review. *Ekologija* 57, 30–38. doi:[10.6001/ekologija.v57i1.1307](https://doi.org/10.6001/ekologija.v57i1.1307)
- Eppinger, R.G., Giles, S.A., Lee, G.K., Smith, S.M., 2015. Second projet de renforcement

institutionnel du secteur minier de la république Islamique de phase II : Geochemistry - database creation, data quality assessment, and geochemical maps - Final report on compilation and validation of geochemical data. United States Geological Survey, Virginia.

- 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 Neoarchean 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 Res.* 227, 157–185. doi:10.1016/j.precamres.2012.04.007
- Fuge, R., Glover, S.P., Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., 1991. Some observations on heavy metal concentrations in soils of the Mendip region of north Somerset. *Environ. Geochem. Health* 13, 193–196. doi:10.1007/BF01758636
- 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.
- Gałuszka, A., 2007. Different approaches in using and understanding the term “Geochemical background” - Practical implications for environmental studies. *Polish J. Environ. Stud.* 16, 389–395.
- Gałuszka, A., Migaszewski, Z.M., 2012. Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia* 42, 7–17. doi: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 Carajás, Brazil. *Rev. Bras. Geociencias* 16, 201–211.
- Gorayeb, P.S.S., 1981. Evolução geológica da região de Araguacema-Pequizeiro (GO), Brasil. Federal University of Pará.
- 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

- Hasui, Y., Costa, J.B.S., Abreu, F.A.M., 1984. Província Tocantins-Setor setentrional, in: Almeida, F.F.A., Hasui, Y. (Eds.), O Precambriano No Brasil. Edgard Blucher, São Paulo, pp. 137–204.
- Hawkes, H.E., Webb, J.S., 1962. Geochemistry in mineral exploration. Harper & Row, New York.
- Huhn, S.R.B., Macambira, M.J.B., Dall'Agnol, R., 1999. Geologia e Geocronologia Pb/Pb do Granito Alcalino Arqueano Planalto, Região da Serra do Rabo – Carajás-PA, in: 6 Simpósio de Geologia Da Amazônia. Manaus, pp. 463–466.
- 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. doi:10.1021/ac00264a003
- Khalid, S., Shahid, M., Niazi, N.K., Murtaza, B., Bibi, I., Dumat, C., 2016. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils. J. Geochemical Explor. doi:10.1016/j.gexplo.2016.11.021
- Koljonen, T., Gustavsson, N., Noras, P., Tanskanen, H., 1989. Geochemical Atlas of Finland: preliminary aspects. J. Geochemical Explor. 32, 231–242. doi:10.1016/0375-6742(89)90059-9
- Lancianese, V., Dinelli, E., 2016. Geochemical mapping based on geological units: A case study from the Marnoso-arenacea formation (Northern Apennines, Italy). Chemie der Erde - Geochemistry 76, 49–62. doi:10.1016/j.chemer.2015.12.001
- 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. doi:10.1016/j.scitotenv.2005.03.024
- 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. doi:dx.doi.org/10.3133/ds908
- Lepeltier, C., 1969. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. Econ. Geol. 64, 538–550.
- Li, X., Feng, L., 2012. Multivariate and geostatistical analyzes of metals in urban soil of Weinan industrial areas, Northwest of China. Atmos. Environ. 47, 58–65. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.11.041
- Lilliefors, H.W., 1967. On the Kolmogorov-Smirnov Test for normality with mean and variance unknown. J. Am. Stat. Assoc. 62, 399–402.

- 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
- 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, E.M.B., Vale, A.G., 1997. Programa Grande Carajás Folha SB-22-YB, São Félix do Xingú, Estado do Pará-Belém, in: Programa de Levantamentos Geológicos Básicos Do Brasil. Departamento Nacional da Produção Mineral/DNPM – Companhia de Recursos Minerais/CPRM.
- 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.
- 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. doi:[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. doi:10.1016/j.oregeorev.2017.03.016
- Martins, P.L.G., Toledo, C.L.B., Silva, A.M., Chemale, F., Santos, J.O.S., Assis, L.M., 2017. Neoarchean 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.
- 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 Geol. Rev.* 34, 317–336. doi: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. 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. Neoarchean 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
- Mrvic, V., Kostic-Kravljanac, 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. doi:10.2298/JAS1002157M
- Mrvić, V., Kostić-Kravljanac, 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. *Ratar. i Povrt.* 48, 189–194.
- 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* 65–72. doi:10.4409/Am-010-10-0010
- NFESC, 2002. Guidance for environmental background analysis, Volume 1: Soil. Washington.
- Niazi, N.K., Bishop, T.F.A., Singh, B., 2011. Evaluation of spatial variability of soil arsenic adjacent to a disused cattle-dip site, using model-based geostatistics. *Environ. Sci. Technol.* 45, 10463–10470. doi:10.1021/es201726c
- Niazi, N.K., Singh, B., Minasny, B., 2015. Mid-infrared spectroscopy and partial least-squares regression to estimate soil arsenic at a highly variable arsenic-contaminated site. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 12, 1965–1974. doi:10.1007/s13762-014-0580-5
- Nogueira, A.C.R., Truckenbrodt, W., Pinheiro, R.V.L., 1995. Formação Águas Claras, Pré-Cambriano da Serra dos Carajás: redescrição e redefinição litoestratigráfica. *Bol. do Mus. Para. Emílio Goeldi* 7, 177–197.
- Ogundiran, M.B., Osibanjo, O., 2009. Mobility and speciation of heavy metals in soils impacted by hazardous waste. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 21, 59–69. doi:10.3184/095422909X449481

- Oliveira, J.R., Silva Neto, C.S., Costa, E.J.S., 1994. Serra Pelada, Folha SB.22-X-C: Estado do Pará, in: Programa Levantamentos Geológicos Básicos Do Brasil - PLGB; Projeto Especial Mapas de Recursos Minerais de Solos E de Vegetação Para a Área Do Programa Grande Carajás. Subprojeto Mapas Metalogenéticos E de Previsão de Recursos Minerais. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Brasília.
- 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. doi: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. doi:10.2475/ajs.304.1.67
- Paye, H.D.S., Mello, J.W.V. De, Abrahão, W.A.P., Fernandes Filho, E.I., Dias, L.C.P., Castro, M.L.O., Melo, S.B., França, M.M., 2010. Valores de Referência para metais pesados em solos no Estado Espírito Santo. *Rev. Bras. Ciência do Solo* 34, 2041–2051. doi:10.1590/S0100-06832010000600028
- Peh, Z., Miko, S., Bukovec, D., 2003. The geochemical background in Istrian soils. *Nat. Croat.* 12, 195–233.
- Peh, Z., Miko, S., Hasan, O., 2009. Geochemical background in soils: A linear process domain? An example from Istria (Croatia). *Environ. Earth Sci.* 59, 1367–1383. doi:10.1007/s12665-009-0125-2
- 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
- Puty, C.O.F., Martins, R.C., Montalvão, R.M.G., Jorge João, X.S., Carreira, J.M., Silva, C.H., Neves, A.P., Giffoni, L.E., Lourenço, R.S., Frizzo, S.J., 1972. Projeto Marabá. Departamento Nacional da Produção Mineral/DNPM – Companhia de Recursos Minerais/CPRM, Belém.
- Reimann, C., de 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., De 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., 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., 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
- 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. *Rev. Ciências Ambient.* 7, 18.
- Ross, S.M., 1994. Sources and Forms of Potentially Toxic Metals in Soil-Plant Systems, in: Ross, S.M. (Ed.), *Toxic Metals in Soil-Plant Systems*. United Kingdom, p. 484.
- Salminen, R., Tarvainen, T., Demetriades, A., Duris, M., Fordyce, F.M., Gregoriuskiene, 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. Geologian tutkimuskeskus, Opas - Geological Survey of Finland, Espoo.
- Santos, J.O.S., 2003. Geotectônica dos escudos das Guianas e Brasil-Central, in: Bazzi, 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, 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. doi: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 Metallogenetic Province, northern Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 20, 327–339.

- doi:10.1016/j.jsames.2005.11.001
- Siegel, F.R., 2002. Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-662-04739-2
- 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. doi:10.1590/0001-3765201720170147
- Sinclair, A.J., Blackwell, G.H., 2004. Applied Mineral Inventory Estimation, Cambridge University Press. doi:10.1007/s13398-014-0173-7.2
- 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. pp. 1491–1496. doi:10.5194/isprsarchives-XL-7-W3-1491-2015
- 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. Manage.* 167, 175–184. doi:10.1016/j.jenvman.2015.11.039
- Tallarico, F.H.B., Groves, D.I., Figueiredo, B.R., Grainger, C.J., Beadry, C., 2005. Neoarchean and Paleoproterozoic metallogeny of the Carajás copper-gold belt, in: I Simpósio Brasileiro de Metalogenia. SBG, Gramado.
- Teixeira, A.S., Ferreira Filho, C.F., Giustina, M.E.S. Della, Araújo, S.M., da Silva, H.H.A.B., 2015. Geology, petrology and geochronology of the Lago Grande layered complex: Evidence for a PGE-mineralized magmatic suite in the Carajás Mineral Province, Brazil. *J. South Am. Earth Sci.* 64, 116–138. doi:10.1016/j.jsames.2015.09.006
- 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, in: 15 Simpósio de Geologia Da Amazônia. SBG, Belém.
- 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. doi:10.1007/s00254-008-1446-2

- Teruiya, R.K., Paradella, 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, Caraja's Province, Brazil. *Int. J. Remote Sens.* 29, 3957–3974. doi:10.1080/01431160801891838
- Thornton, I., Farago, M.E., Thums, C.R., Parrish, R.R., McGill, R.A.R., Beward, 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.
- Tukey, J.W., 1977. Exploratory data analysis, 1st 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. Manage.* 117, 121–130. doi: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.
- Wuana, R. a., Okieimen, F.E., 2011. Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecol.* 1–20. doi:10.5402/2011/402647
- 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
- Zglobicki, W., Lata, L., Plak, A., Reszka, M., 2011. Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland). *Environ. Earth Sci.* 62, 347–355. doi:10.1007/s12665-010-0529-z
- 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 maficas

associadas aos depósitos de ferro N4 e N5, província mineral de Carajás, PA, in: 3 Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral. Ouro Preto.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao analisar a distribuição espacial dos elementos e os valores de background obtidos neste trabalho, foi possível sugerir que não há evidência conclusiva de contaminação relacionada à atividade humana, mas uma forte contribuição geogênica nos solos da região leste da Província Mineral de Carajá. Os mapas geoquímicos apresentados neste estudo podem ser usados para exibir a variação do background dos elementos em uma escala regional. Estes valores associados aos mapas sugeriram o enriquecimento geogênico natural na área de estudo, também para os elementos ditos como potencialmente tóxicos. Estes produtos serão necessários para a avaliação futura da atividade antrópica na região.

Neste estudo, foram aplicados diferentes métodos para calcular e determinar o background geoquímico. Entre os métodos, a técnica iterativa 2σ forneceu resultados satisfatórios para o estabelecimento de background nos solos da área de estudo. Para esta técnica, não é necessário um ajuste prévio dos dados. A principal vantagem observada neste estudo está relacionada à melhoria da visualização gráfica de um determinado conjunto de dados pela extração de outliers sem alterar o valor do background. Os níveis limiares calculados para cada elemento pela técnica 2σ iterativa situam-se entre a mediana e o terceiro quartil (75%), poucas exceções ocorrem além deste intervalo. Em contraste com outros métodos que, em alguns casos, a característica dessa distribuição tende a superestimar os valores de background.

Anomalias ocorrem localmente e principalmente indicam ocorrências geogênicas naturais. Em alguns casos, áreas potenciais podem indicar futuras atividades de exploração. Nenhum valor de limiar geoquímico pode ser usado para provar a contaminação relacionada à atividade humana na escala do presente estudo.

O material suplementar (Controle de qualidade, gráficos box-plot, histogramas e mapas geoquímicos), da presente pesquisa de mestrado pode ser encontrado em Apêndice.

REFERÊNCIAS

- Abreu F.A.M. 1978. O Supergrupo Baixo Araguaia. In: 30º SBG, Congresso Brasileiro de Geologia. *Anais...* Recife, p. 539–545.
- Adriano D. 2001. *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. New York, Springer, 867 p.
- 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). *Journal Geochemical Exploration*, **93**:21–34.
- Alkmim F.F. 2015. Geological background: A tectonic panorama of Brazil. In: Hermelin M. (Ed.), *Landscapes and Landforms of Colombia*. Dordrecht, Springer, p. 1–210.
- Almeida F.F.M. 1967. *Origem e evolução da plataforma brasileira*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM) - Divisão de Geologia e Mineralogia, Rio de Janeiro, 36 p.
- Almeida F.F.M. de, Brito Neves B.B. de, Dal Ré Carneiro C. 2000. The origin and evolution of the South American Platform. *Earth-Science Review*, **50**:77–111.
- Almeida F.F.M., Hasui Y., de Brito Neves B.B., Fuck R. 1981. Brazilian structural provinces: An introduction. *Earth-Science Review*, **17**:1–29.
- Almeida, Herbert Georges de et al. (org.). 2001. Marabá – *Folha SB.22-X-D*, Estado do Pará, Maranhão e Tocantins. Escala 1:250.000. Brasília, DF, CPRM/DIEDIG/DEPAT. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB).
- 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*. International Geological Congress, 31º. 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**:711–728.
- Andrews J.E., Brimblecombe, P., Jickells, T.D., Liss, P.S., Reid, B. 2004. *An introduction to environmental chemistry*. United Kingdom, 326 p.
- Araújo O.J.B., Maia R.G. 1991. Serra dos Carajás - *Folha SB.22-Z-A*, Estado do Pará. Escala 1:250.000. Brasília, DF, DNPM/CPRM. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil - PLGB. Projeto especial mapa de recursos minerais, de solos e de vegetação para a área do Programa Grande Carajás. Subprojeto Recursos Minerais).
- Barbosa J.P.O., Barros C.E.M., Macambira M.J.B. 2005. Geocronologia Pb-Pb em zircão (evaporação) dos granitos sintectônicos da região do Igarapé Gelado, Província Mineral de Carajás. In: 10º SBG, Simpósio Nacional de Estudos Tectônicos. *Anais...* Curitiba, p. 385–387.
- Barros C.E.M., Macambira M.J.B., Barbey P. 2001. Idade de zircões do Complexo Granítico Estrela: relações entre magmatismo, deformação e metamorfismo na Província Metalogenética de Carajás. In: 7º SBG, Simpósio de Geologia Da Amazônia. *Anais...* Belém, p. 17-20.
- Castro M. 2012. *Spatial analysis for hantavirus cases in Los Santos Province, Panama, Republic of Panama 1999-2000*. Hanta Cases Predict. Maps Based Differ. Interpolat.

Methods. Disponível em: <<https://gisapplicationsinpublichealth.wikispaces.com/MayaGIS>>. Acesso em: 28 jul. 2017.

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.

Chesworth W. 1973. The parent rock effect in the genesis of soil. *Geoderma*, **10**:215–225.

Chesworth W. 1992. Weathering in soils. In: Martini I.P., Chesworth W. (eds.), *Weathering, Soils and Paleosols*. Guelph, Elsevier Science, p. 19–40.

Chesworth W., Evans L.J., 2008. Geography of soils. In: Chesworth W. (ed.), *Encyclopedia of Soil Science*. Netherlands, p. 289–299.

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. *Revista Escola de Minas*, **68**(1):43–51.

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: 13º SBG, Simpósio de Geologia Da Amazônia. *Anais...* Belém, p. 1082–1085.

Dall'Agnol R., Teixeira N.P., Macambira J.B., Kotschoubey B., Gorayeb P.S.S., Santos M.D. 1988. Petrologia dos gnaisses e micaxistas da porção norte da Faixa de Dobramentos Araguaia, Goiás-Brasil. In: 7º SBG, Latino-American Geological Congress. *Anais...* Belém, p. 1–19.

Darnley A., Garrett R.G. (eds.). 1990. International Geochemical Mapping Special Issue. *Journal of Geochemical Exploration*, **39**.

Darnley A.G. 1997. A global geochemical reference network: the foundation for geochemical baselines. *Journal Geochemical Exploration*, **60**:1–5.

Darnley A.G., Björklund A., Belviken B., Gustavsson N., Koval P.V., Plant J.A., Steenfelt A., Tauchid M., Xie X. 1995. *A global geochemical database for environmental and resource management - recommendations for International Geochemical Mapping*. UNESCO Publishing, 133 p.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA). 2006. *Sistema brasileiro de classificação de solos*. EMBRAPA-SPI, Rio de Janeiro, 306 p.

Eppinger R.G., Giles S.A., Lee G.K., Smith S.M. 2015. *Second projet de renforcement institutionnel du secteur minier de la république Islamique de phase II: Geochemistry - database creation, data quality assessment, and geochemical maps - Final report on compilation and validation of geochemical data*. United States Geological Survey, Virginia. p. 60.

Fundação Getúlio Vargas (FGV), Ministério do Meio Ambiente (MMA), Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) 1988. Plano nacional de recursos hídricos - Bacia do Tocantins. Fundação Getúlio Vargas - FGV. Ministério do Meio Ambiente - MMA. Agência Nacional de Energia Elétrica - ANEEL. 1 CD.

Figueiredo M.A.B.M. 2016. *Levantamento geoquímico pretérito na bacia do rio Itacaiúnas, Província Carajás, sudeste do Pará*. Instituto Tecnológico Vale - ITV, Belém. p. 79.

Frausto da Silva J.J.R., Williams R.J.P. 2001. *The biological chemistry of the elements: the inorganic chemistry of life*. Oxford University Press, New York, 575 p.

- Gałuszka 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.
- Gałuszka A., Migaszewski Z.M. 2012. Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogia*, **42**:7–17.
- Gielen E. 1999. Los SIG en el estudio de los humedales. *SEHUMED*, **5**:35–42.
- Gorayeb P.S.S. 1981. Evolução geológica da região de Araguacema-Pequizeiro (GO), Brasil. Dissertação, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará.
- Grubbs F.E. 1969. Procedures for Detecting Outlying Observations in Samples. *Technometrics*, **11**:1–21.
- Hasui Y., Costa J.B.S., Abreu F.A.M. 1984. Província Tocantins-Setor setentrional. In: Almeida F.F.A., Hasui Y. (eds.), *O Precambriano No Brasil*. São Paulo, Edgard Blucher, p. 137-204.
- Huhn S.R.B., Macambira M.J.B., Dall’Agnol R. 1999. Geologia e Geocronologia Pb/Pb do Granito Alcalino Arqueano Planalto, Região da Serra do Rabo – Carajás-PA. In: 6º SBG, Simpósio de Geologia Da Amazônia. *Anais...* Manaus, p. 463-466.
- 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.
- Klee R.J., Graedel T.E. 2004. Elemental cycles: a status report on human or natural dominance. *Annual Review of Environment and Resources*, **29**:69–107.
- Lag J. 1991. Geomedical aspects of geochemistry environments. In: Pulkkinen E. (Ed.), *Environmental Geochemistry in Northern Europe*. Geological Survey of Finland, p. 271–276.
- Lancianese V., Dinelli E. 2016. Geochemical mapping based on geological units: A case study from the Marnoso-arenacea formation (Northern Apennines, Italy). *Chemie der Erde – Geochemistry*, **76**:49–62.
- Lepeltier C. 1969. A simplified treatment of geochemical data by graphical representation. *Economic Geology*, **64**:538–550.
- Licht O.A.B., Xuejing X., Qin Z., Miyazawa M. 2006. Average reference values of geochemical and geophysical variables in stream sediments and soils, State of Paraná, Brazil. *Boletim de Geociências do Paraná*, **58**:59–87.
- 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., 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. *Applied Geochemistry*, **18**:1853–1865.
- Łukaszyk S. 2004. A new concept of probability metric and its applications in approximation of scattered data sets. *Computational Mechanics*, **33**:299–304.
- Macambira E.M.B., Vale A.G. 1997. São Félix do Xingú - Folha SB-22-YB, Estado do Pará. Escala 1:250.000. Brasília, DF, DNPM/CPRM. (Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil- Programa Grande Carajás).
- 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 Research*, **49**:329–354.

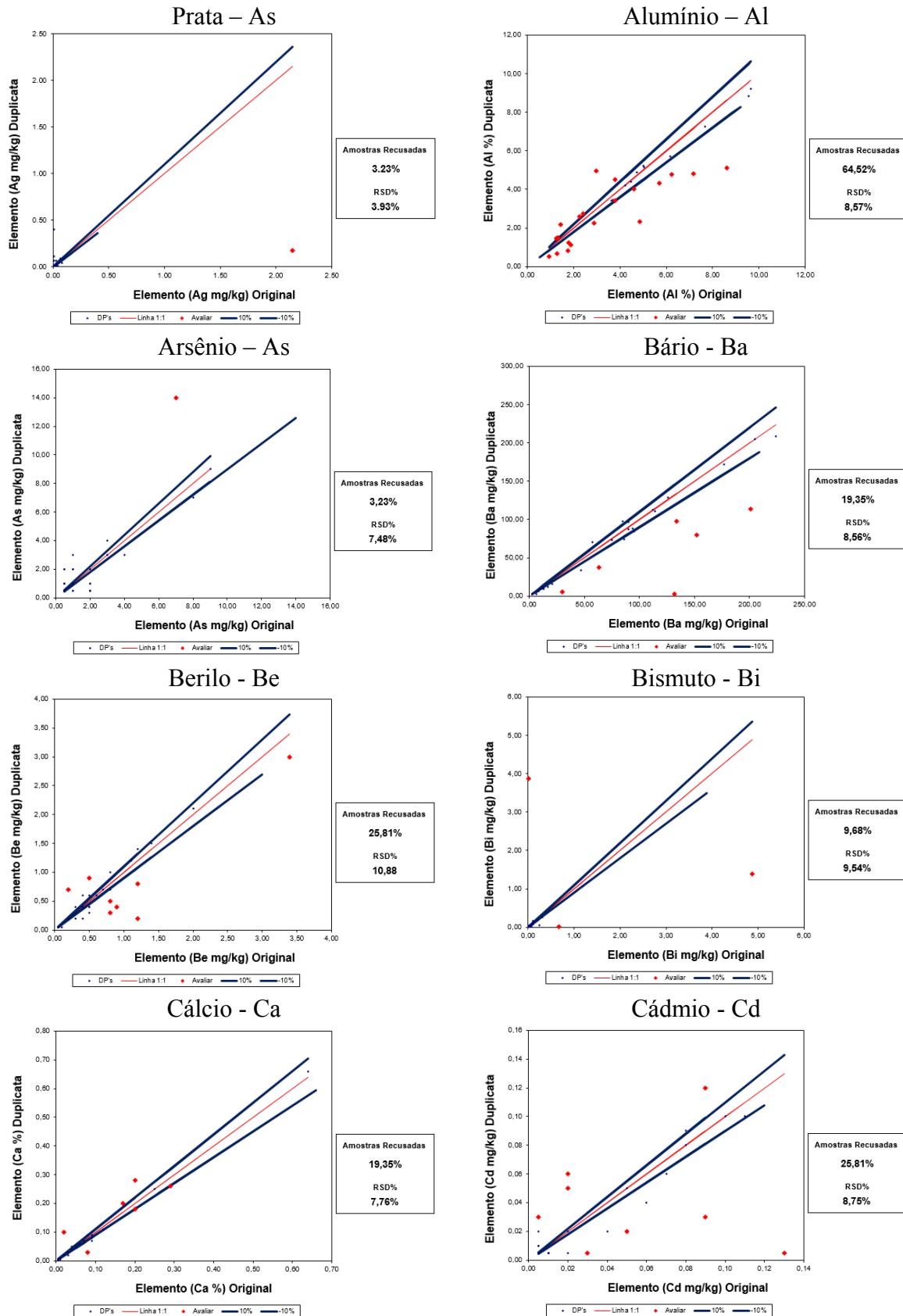
- Macias F., Chesworth W. 1992. Weathering in humid regions, with emphasis on igneous rocks and their metamorphic equivalents. In: Martini I.P., Chesworth W. (eds.), *Weathering, Soils and Paleosols*. Holanda, Elsevier, p. 283–306.
- Matschullat J., Ottenstein R., Reimann C. 2000. Geochemical background—can we calculate it? *Environmental Geology*, **39**:990–1000.
- Meireles E.M., Silva A.R.B. 1988. Depósito de ouro de Serra Pelada, Marabá, Pará. In: Schobbenhaus, C., Coelho, C.E.S. (eds.), *Principais Depósitos Minerais Do Brasil*. Departamento Nacional da Produção Mineral/Companhia Vale do Rio Doce, Brasília, DF, p. 547–557.
- Mrvic V., Kostic-Kravljanac L., Zdravkovic M., Brebanovic B., Cakmak D., Sikiric B., Saljnikov E. 2010. Background limit of Zn and Hg in soils of Eastern Serbia. *Journal of Agricultural Science*, **55**:157–163.
- Mrvić V., Kostić-Kravljanac 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.
- Nakić Z., Posavec K., Bačani A. 2007. A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. *Ground Water*, **45**:642–647.
- Oliveira, J.R., Silva Neto, C.S., Costa, E.J.S. 1994. Serra Pelada - Folha SB.22-X-C, Estado do Pará. Escala 1:250.000. Brasília, DF, CPRM. (Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil).
- Peh Z., Miko S., Hasan O. 2009. Geochemical background in soils: A linear process domain? An example from Istria (Croatia). *Environmental Earth Science*, **59**:1367–1383.
- Pettijohn F.J. 1957. *Sedimentary rocks*. New York, Harper, 718 p.
- Plant J., Smith D., Smith B., Williams L. 2001. Environmental geochemistry at the global scale. *Applied Geochemistry*, **16**:1291–1308.
- Puty C.O.F., Martins R.C., Montalvão R.M.G., Jorge João X.S., Carreira J.M., Silva C.H., Neves A.P., Giffoni L.E., Lourenço R.S., Frizzo S.J. 1972. Projeto Marabá. Departamento Nacional da Produção Mineral/DNPM – Companhia de Recursos Minerais/CPRM, Belém.
- Reimann C., Birke M., Demetriades A., Filzmoser P., O'Connor P. (eds.). 2014. *Chemistry of Europe's agricultural soils - Part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set*. Hannover, Schweizerbart. p. 528.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G. 2005. Background and threshold: Critical comparison of methods of determination. *Science Total Environment*, **346**:1–16.
- Reimann C., Garrett R.G. 2005. Geochemical background - Concept and reality. *Science Total Environment*, **350**:12–27.
- Rio Doce Geologia e Mineração (DOCEGEO). 1988. Revisão litoestratigráfica da Província Mineral de Carajás. In: 15º CVRD/SBG, Congresso Brasileiro de Geologia. *Anais...* Belém, p. 11–59.
- Ripin S.N.M., Hasan S., Kamal M. 2014. Environmental Geochemical Mapping on Distribution of Metal Contamination in Topsoils Perlis, Malaysia. *Journal of Medical and Bioengineering*, **3**:277–281.

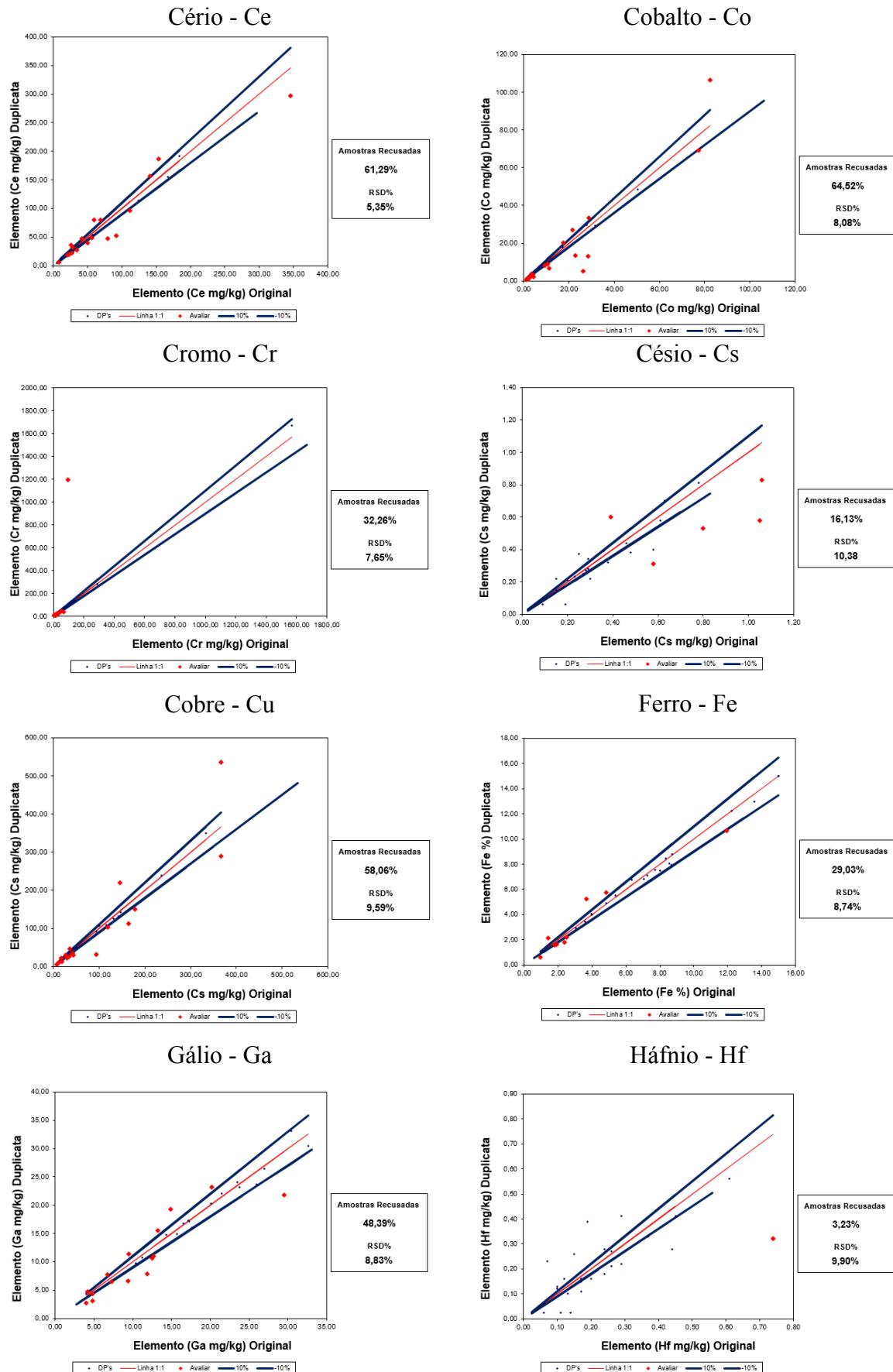
- Rodrigues A.S.L. 2015. Mapeamento geoquímico e estabelecimento de valores de referência (background) de sedimentos fluviais do Quadrilátero Ferrífero. Tese de Doutorado, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 228p.
- Salminen R., Gregoriuskiene V. 2000. Considerations regarding the definition of a geochemical baseline of elements in the surficial materials in areas differing in basic geology. *Applied Geochemistry*, **15**:647–653.
- Santos J.O.S. 2003. Geotectônica dos escudos das Guianas e Brasil-Central, In: Buzzi L.A., Schobbenhaus C., Vidotti R.M., Gonçalves J.H. (eds.), *Geologia, Tectônica e Recursos Minerais do Brasil*. Serviço Geológico do Brasil (CPRM), Brasília, DF, p. 169–195.
- 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.
- 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. *Journal of South America Earth Science*, **20**:327–339.
- Sardinha A.S., Barros C.E.M., Krimsky R., Macambira M.J.B. 2001. Petrografia e geocronologia U-Pb em zircão do Granito Serra do Rabo, Província Mineral de Carajás, Pará. In: 7º SBG, Simposio de Geologia da Amazônia. *Anais...* Belém, pp. 76–79.
- Schacklette H.T., Boerngen J.G. 1984. Element concentrations in soils and other surficial materials of the conterminous United States: an account of the concentrations of 50 chemical elements in samples of soils and other regoliths. United States Geological Survey, Washington.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). 1976. *Projeto São Felix do Xingu: relatório final*. Brasília, DF. p. 93.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). 2012. *Projeto avaliação do potencial dos recursos minerais estratégicos do Brasil: área Carajás Oriental*. Disponível em: <<http://geobank.cprm.gov.br>>. Acesso em: 10 out. 2016.
- SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM). 2013. *Projeto metalogenia das províncias minerais do Brasil: área Sapucaia*. Disponível em: <<http://geobank.cprm.gov.br>>. Acesso em: 25 out 2016.
- Silva G.G., Lima M.I.C., Andrade A.R.F., Issler R.S., Guimaraes G. 1974. Geologia das folhas SB-22 Araguaia e parte da SC-22 Tocantins. In: Levantamento de Recursos Minerais, Projeto Radam. *Anais...* Rio de Janeiro, p. 1/13-1/100.
- Sinclair A.J., Blackwell G.H. 2004. *Applied Mineral Inventory Estimation*. Cambridge University Press, 401p.
- Singer M.J., Munns D.N. 2002. *Soils: An introduction*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 429p.
- 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. *Anais...* Alemanha, p. 1491–1496.
- 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,

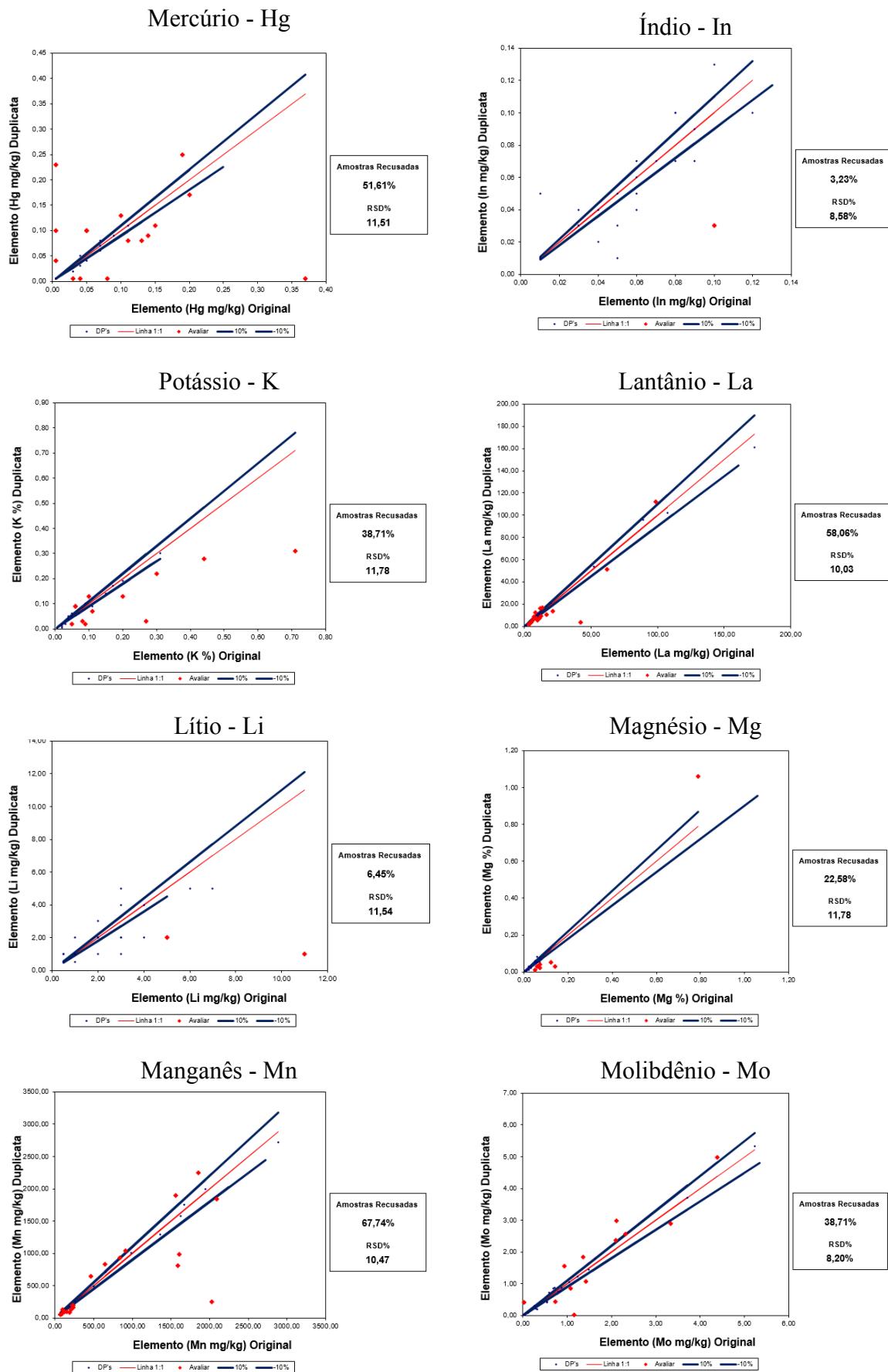
- land-use and hydroclimatology changes in the Itacaiunas river watershed, Southeastern Amazon. *Journal of Environmental Management*, **167**:175–184.
- Sposito G. 1989. *The chemistry of soils*. Oxford University Press, New York, 277p.
- Sposito G. 2008. Geochemistry in soil science, in: Chesworth W. (Ed.), *Encyclopedia of Soil Science*. Netherlands, Springer, pp. 283–289.
- Suita M.T.F., Nilson A.A. 1988. Geologia do complexo máfico-ultramáfico Luanga (Província de Carajás, Pará) e das unidades encaixantes. In: 35º SBG, Congresso Brasileiro de Geologia. *Anais...* Belém, p. 2813–2823.
- Teng Y., Ni S., Wang J., Niu L. 2009. Geochemical baseline of trace elements in the sediment in Dexing area, South China. *Environmental Geology*, **57**:1649–1660.
- Tobler W. 1960. A computer movie simulating urban growth in the Detroit region. *Economic Geography*, **46**:234–240.
- Tukey J.W. 1977. *Exploratory data analysis*. Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Company, 688 p.
- Unresti-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). *Journal of Environmental Management*, **117**:121–130.
- VALE, (Museu Paraense Emílio Goeldi) MPEG. 1988. Estudo e preservação de recursos humanos e naturais da área ao projeto “Ferro Carajás.” Belém: convênio entre Vale e Museu Paraense Emílio Goeldi. p. 513
- Vasquez M.L., Sousa C.S., Carvalho K.M.A. 2008. Geologia e recursos minerais do estado do Pará. In: *Programa Geologia do Brasil. Integração, Atualização e Difusão de Dados da Geologia do Brasil. Mapas geológicos estaduais escala 1:1.000.000*. Belém: MME. p. 329.
- 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. 2015. Reprint of “China geochemical baselines: Sampling methodology.” *Journal of Geochemical Exploration*, **154**:17–31.
- 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.
- Zgłobicki W., Lata L., Plak A., Reszka M. 2011. Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland). *Environmental Earth Science*, **62**:347–355.
- 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 Agro-Environmental Science*, **30**:1398–1403.
- Zucchetti M., Lobato L. M. 2004. Alteração hidrotermal a hematita das rochas maficas associadas aos depósitos de ferro N4 e N5. Província Mineral de Carajás, PA. In: ADIMB, Simpósio Brasileiro de Exploração Mineral, 1º. Ouro Preto, Brazil, Abstract... 1 CD-ROM.

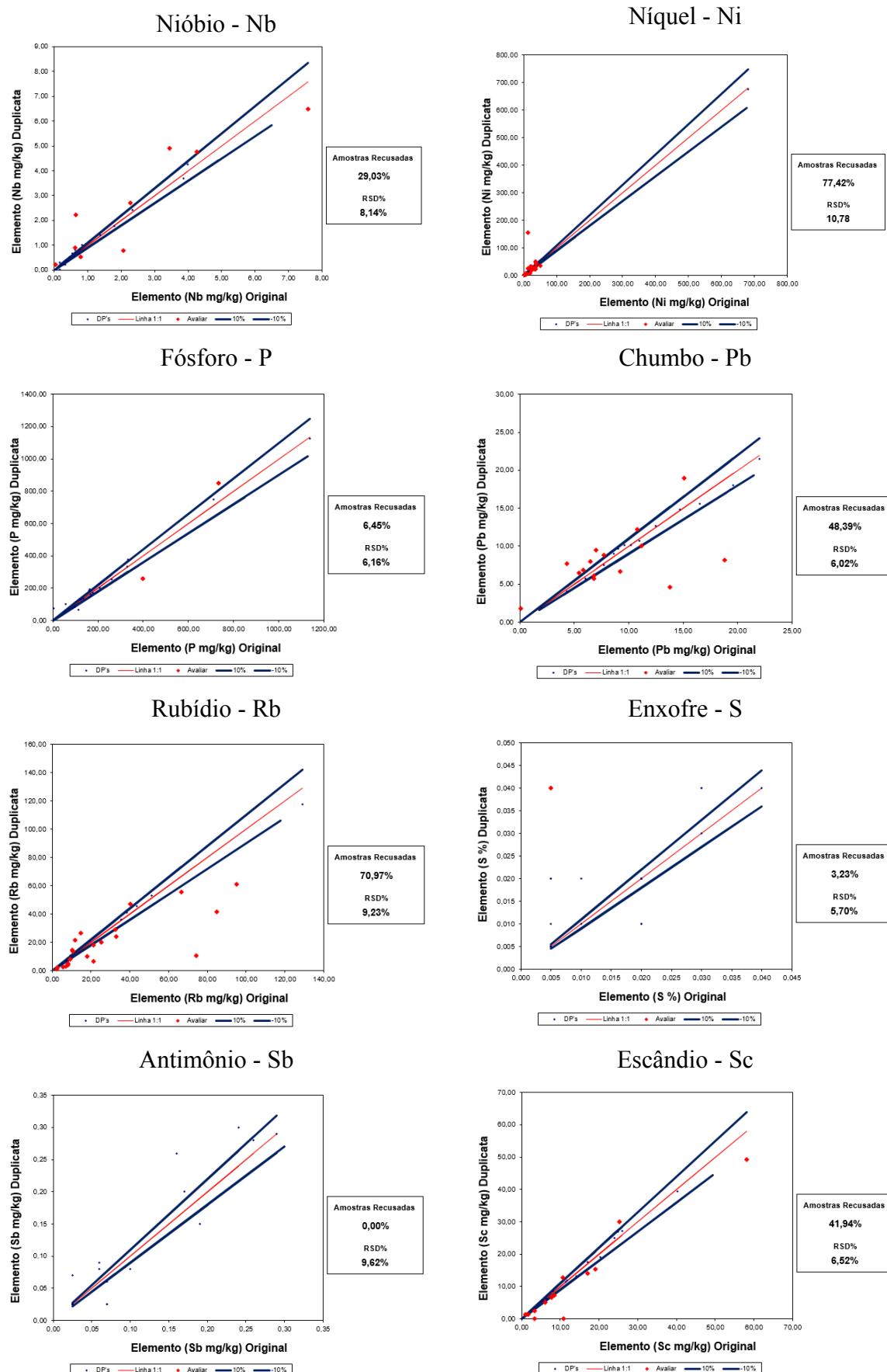
APÊNDICES

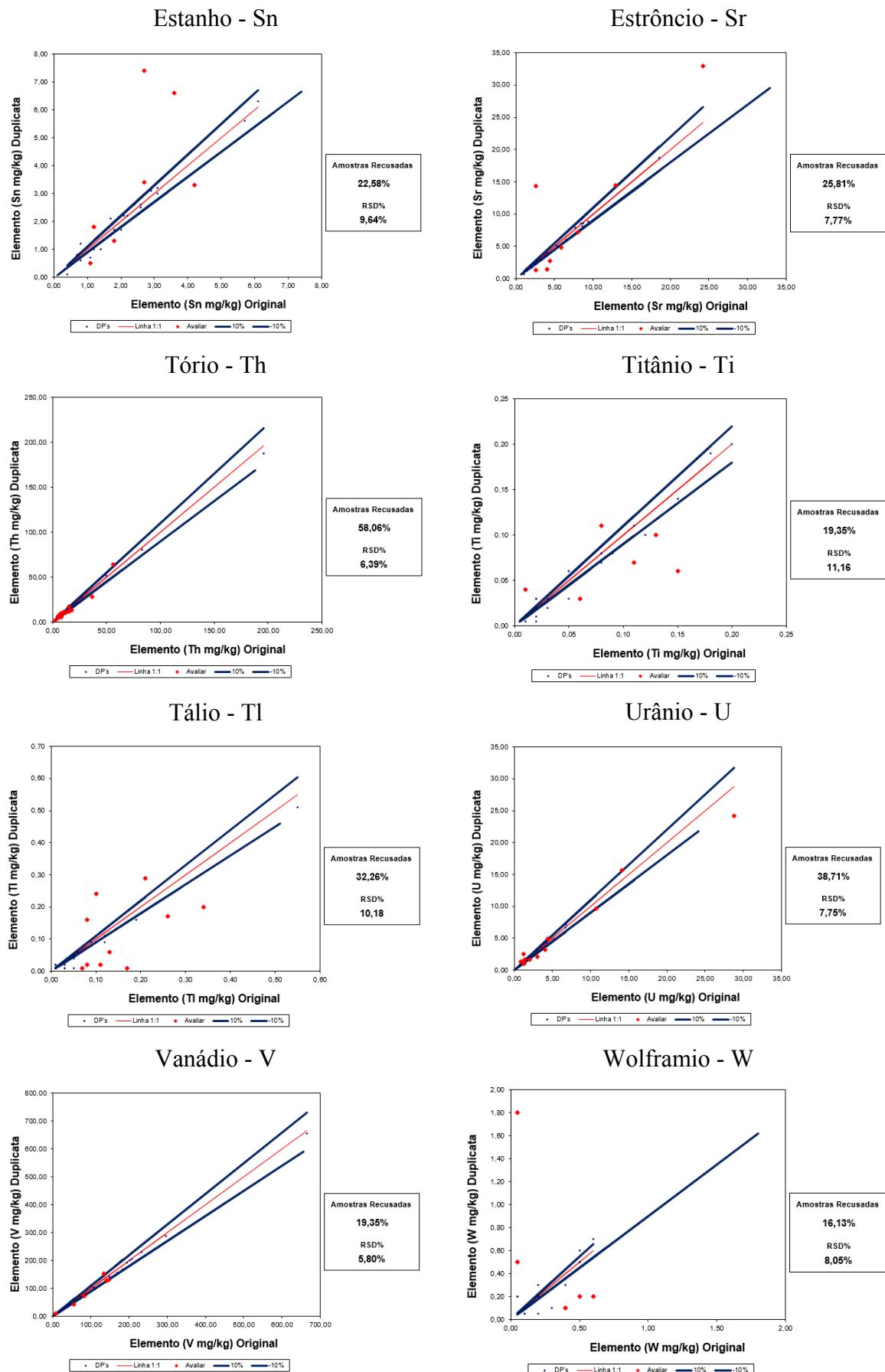
APÊNDICE A - CONTROLE DE QUALIDADE (DUPLICATAS)



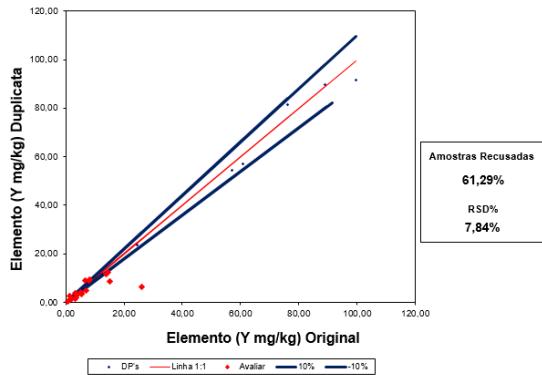




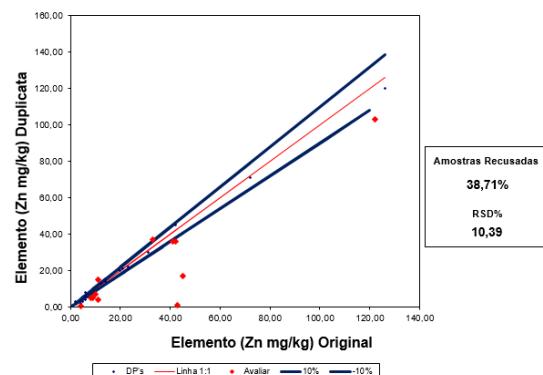




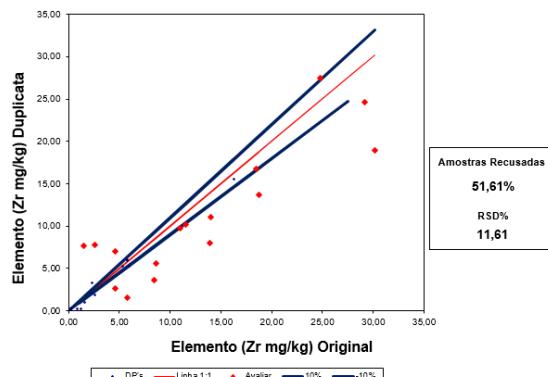
Ítrio - Y



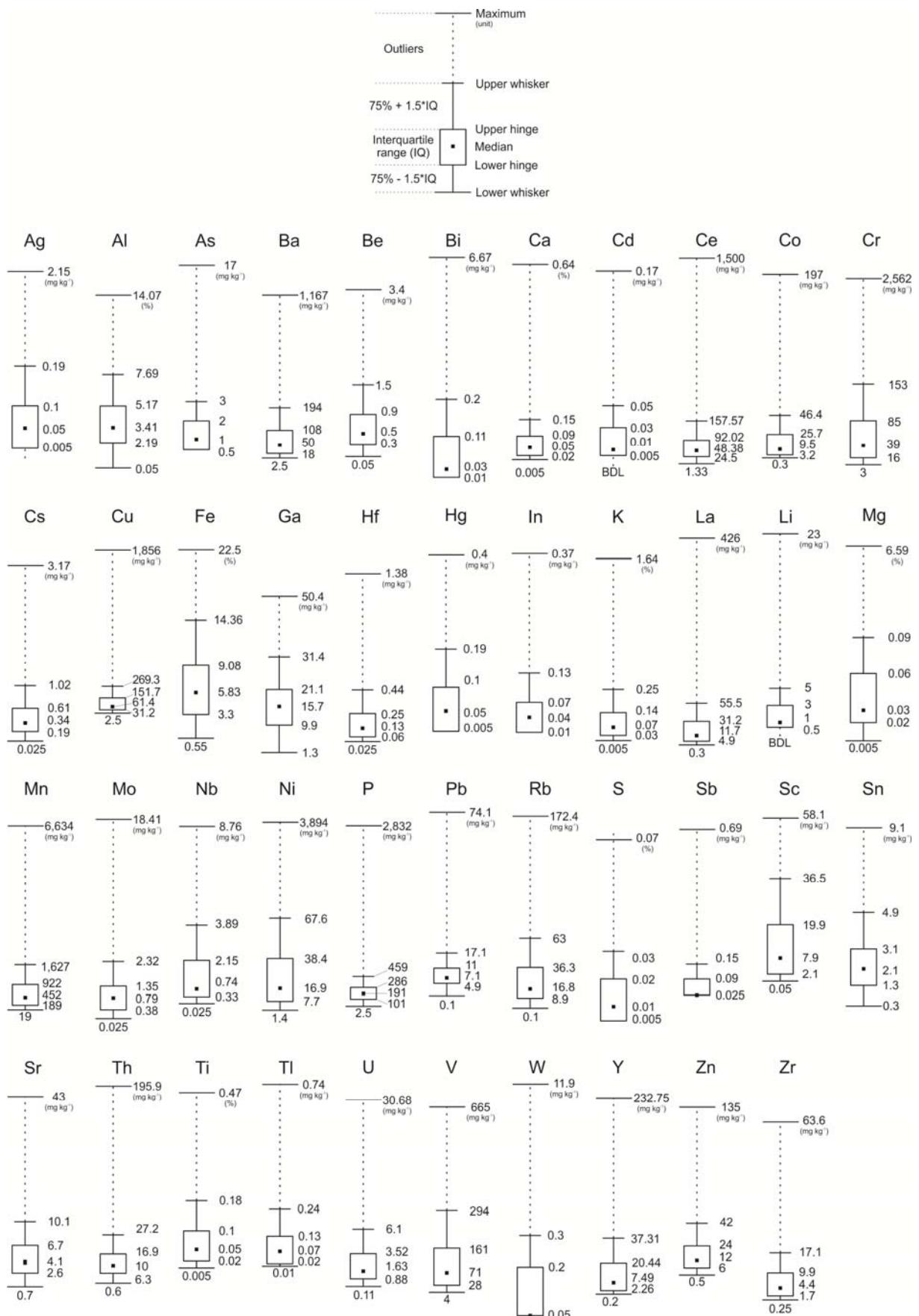
Zínco - Zn



Zircônio - Zr

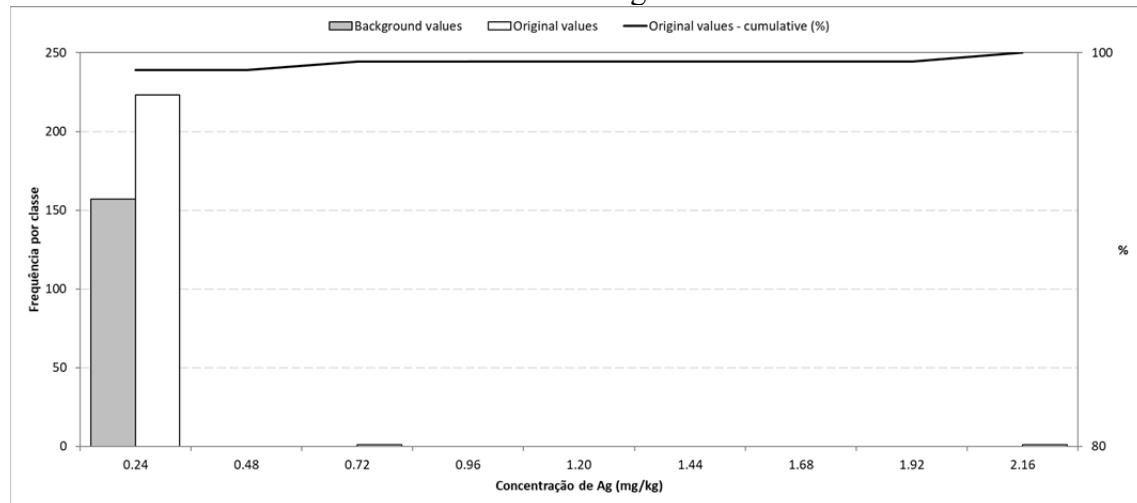


APÊNDICE B - BOX AND WHISKER PLOT

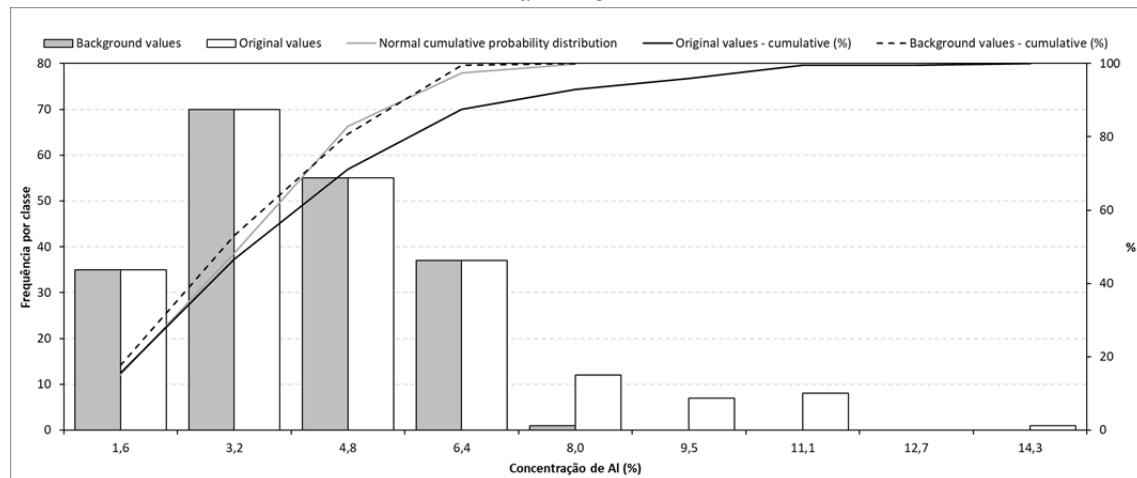


APÊNDICE C - GRÁFICOS DE BARRA DA TÉCNICA ITERATIVA 2σ

Prata – Ag

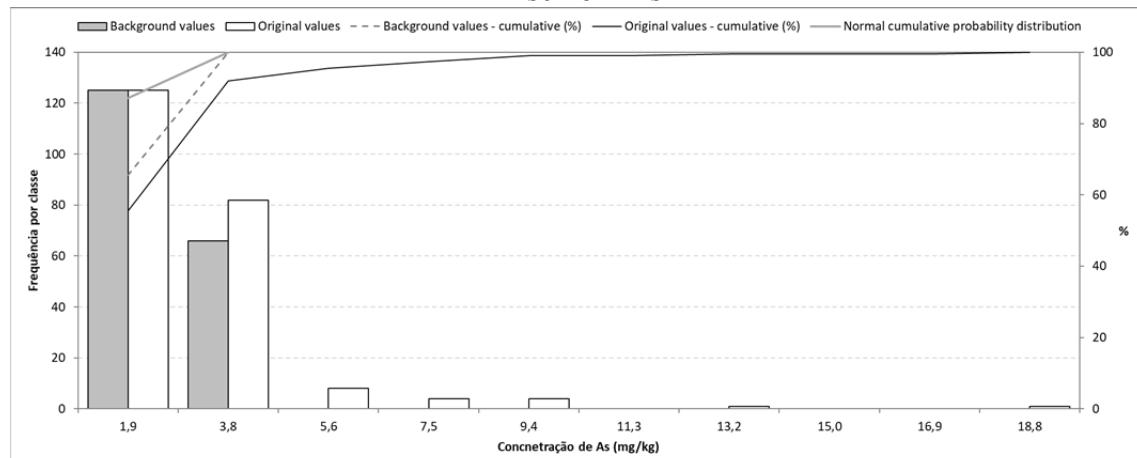


Alumínio – Al



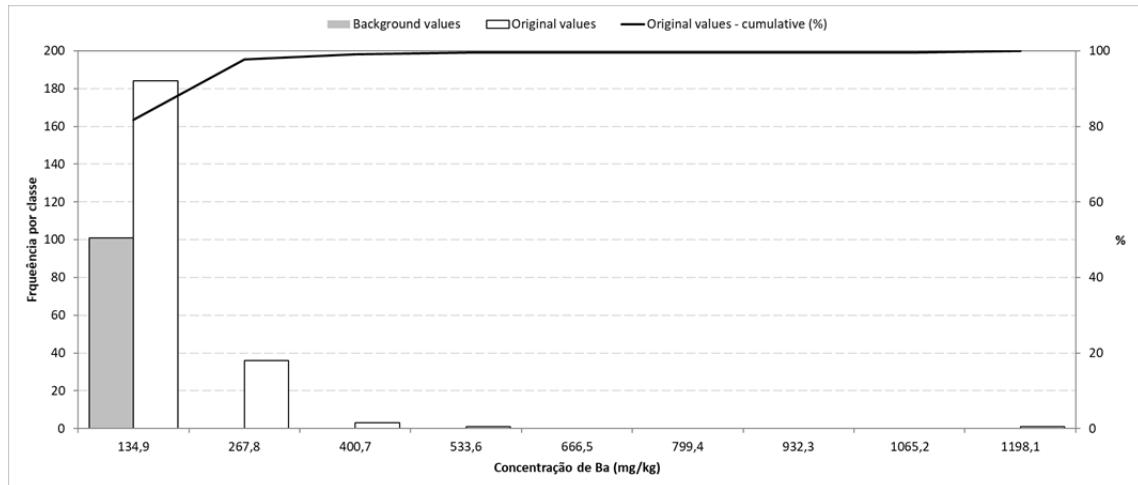
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,063 e T = 0,048)

Arsênio – As



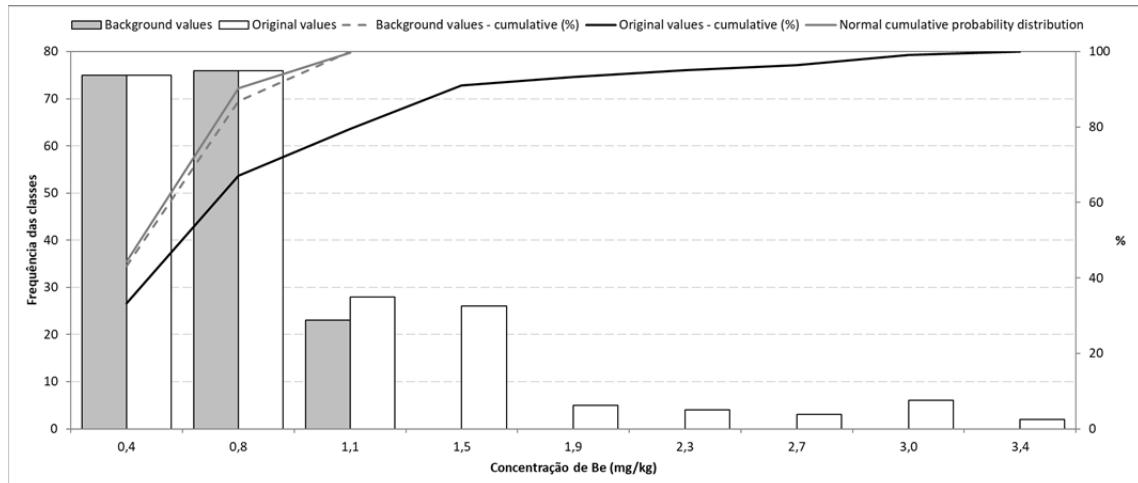
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,064 e T = 0,218)

Bário - Ba



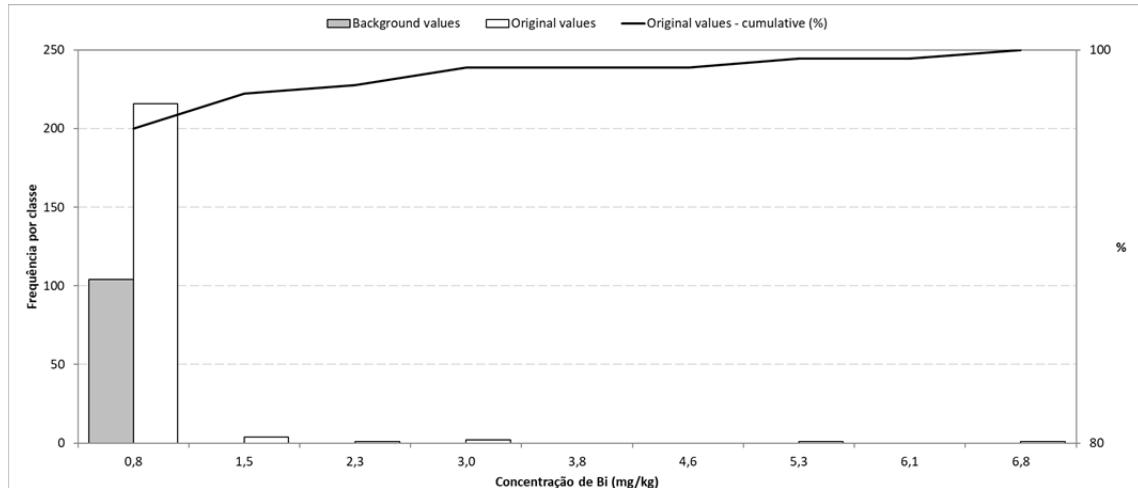
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,088 e T = 0,00)

Berilo - Be



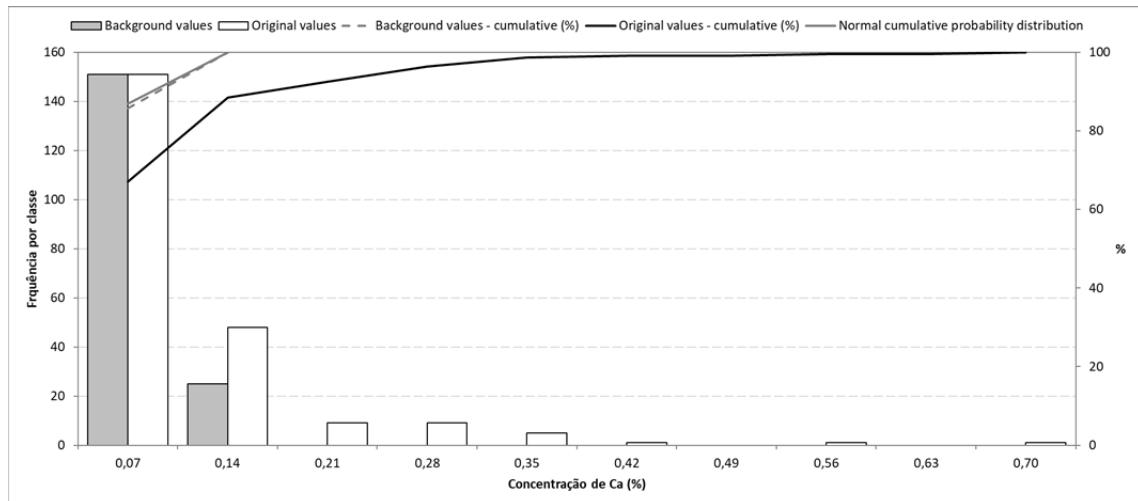
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,067 e T = 0,035)

Bismuto - Bi



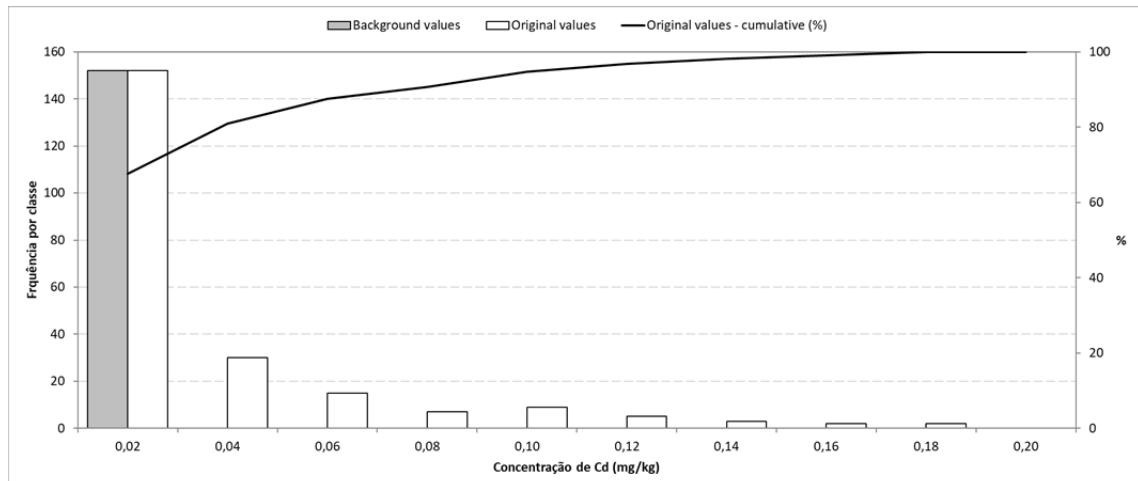
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,087 e T = 0,00)

Cálcio - Ca



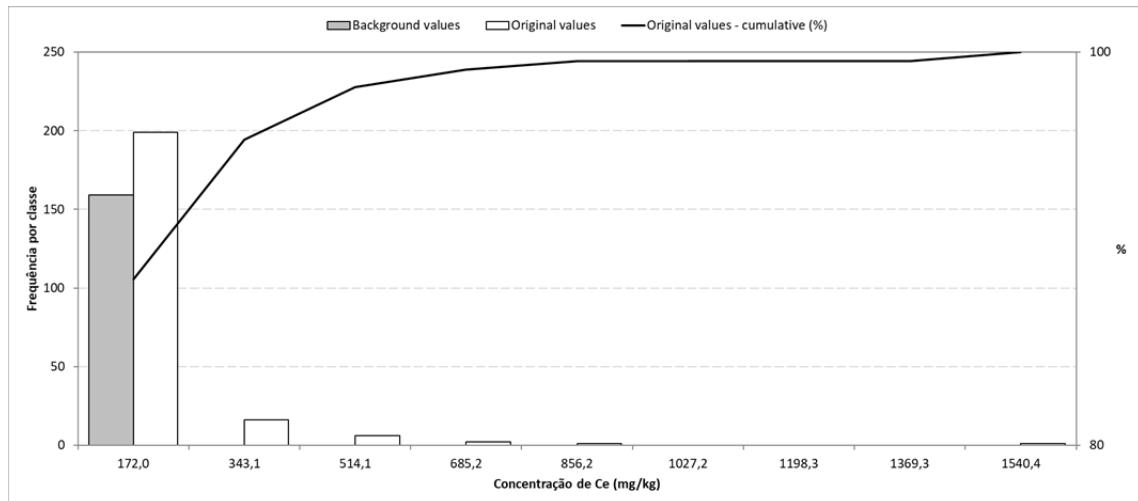
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,067 e T = 0,011)

Cádmio - Cd



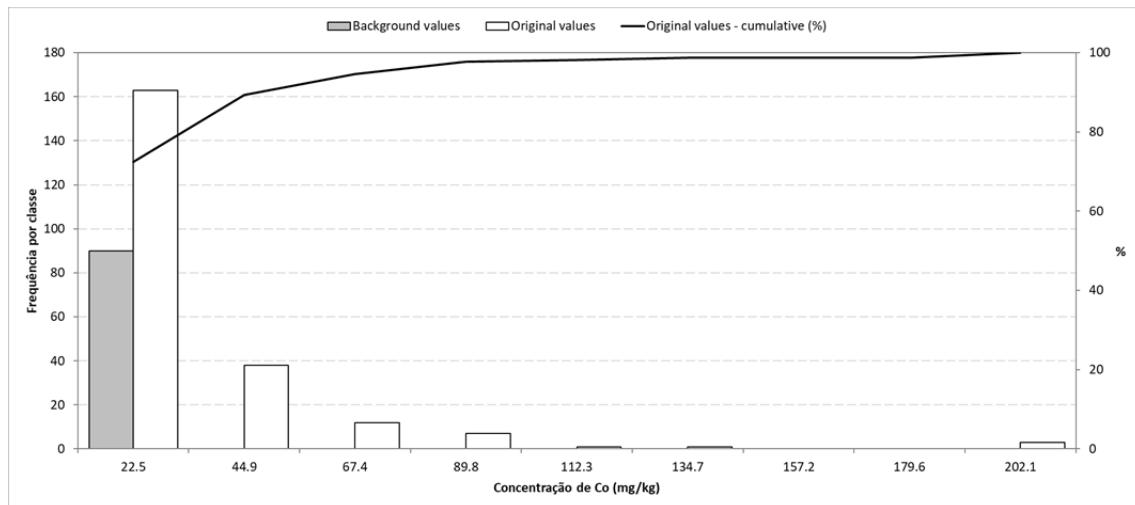
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,072 e T = 0,034)

Cério - Ce



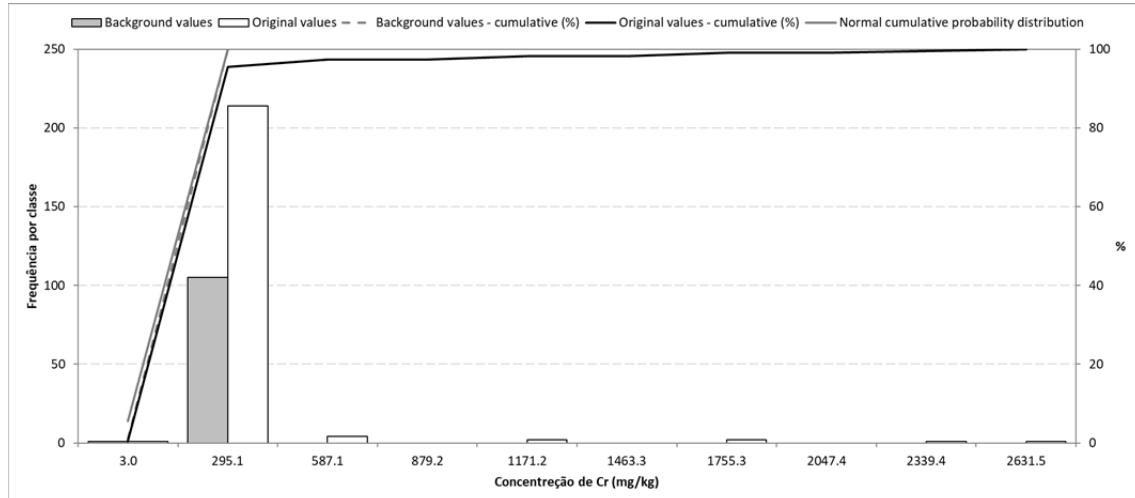
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,070 e T = 0,00)

Cobalto - Co



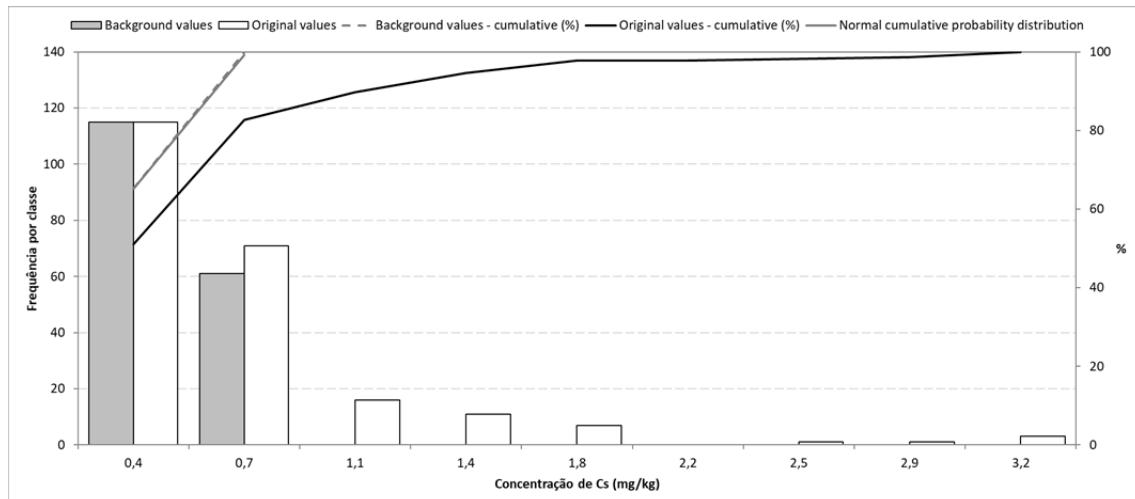
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,093 e T = 0,00)

Cromo - Cr



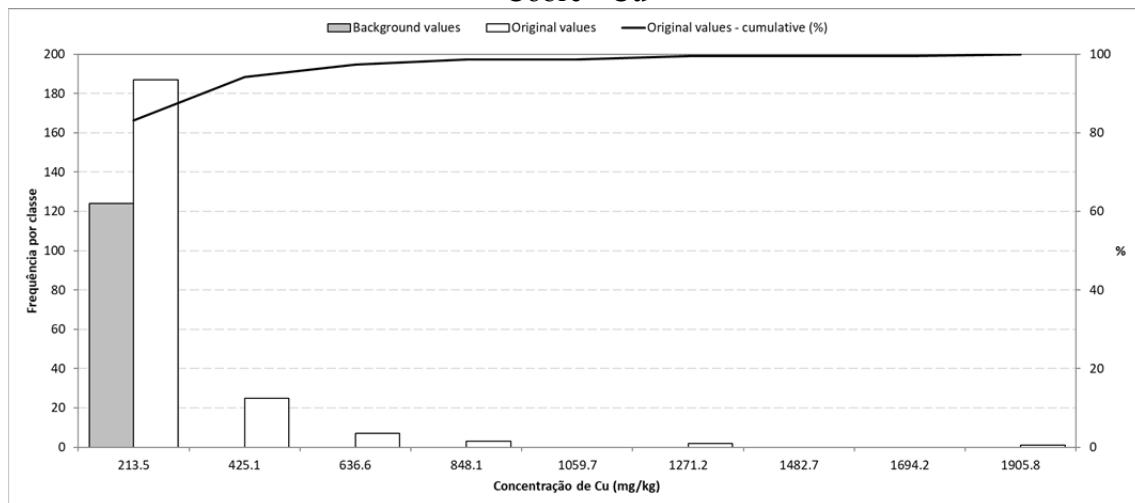
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,086 e T = 0,046)

Césio - Cs



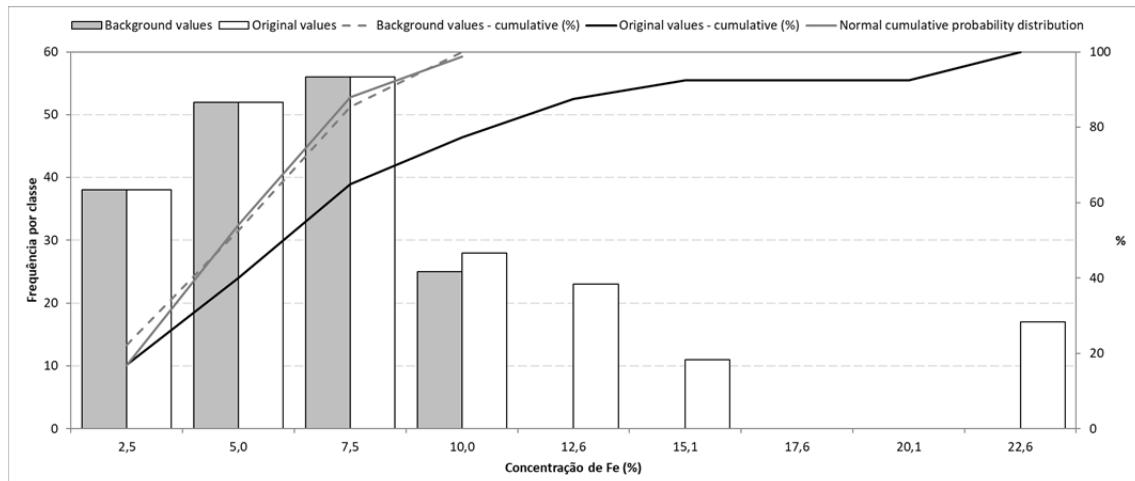
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,067 e T = 0,007)

Cobre - Cu



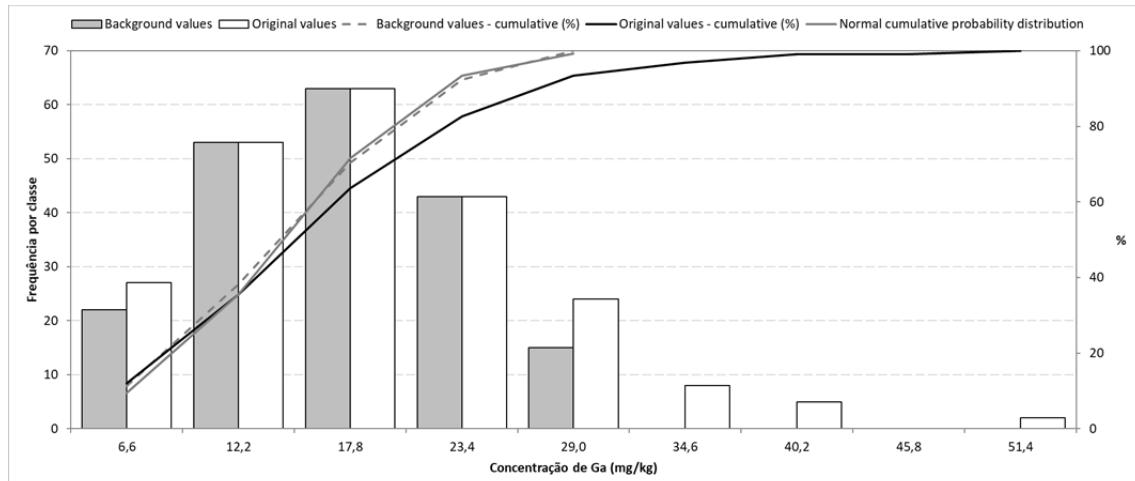
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,080 e T = 0,00)

Ferro - Fe



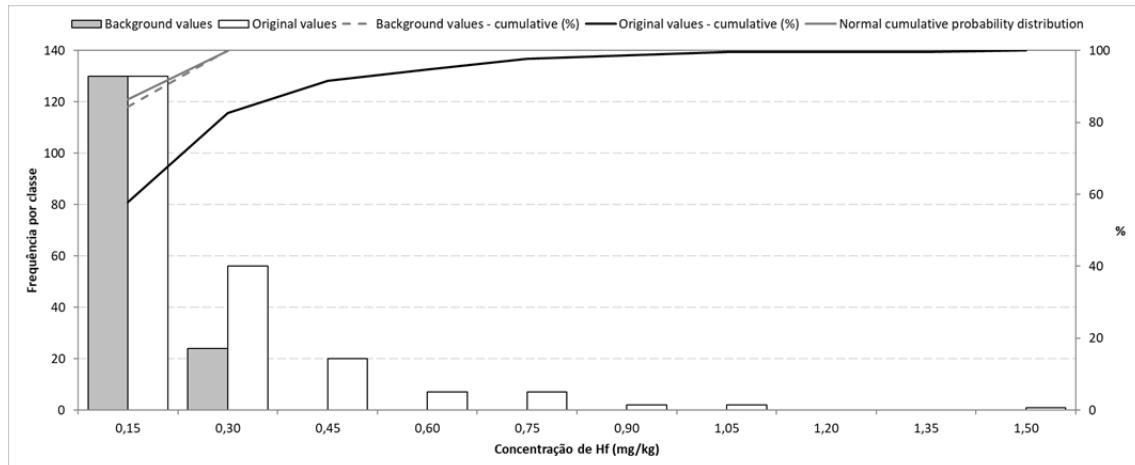
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,068 e T = 0,054)

Gálio - Ga

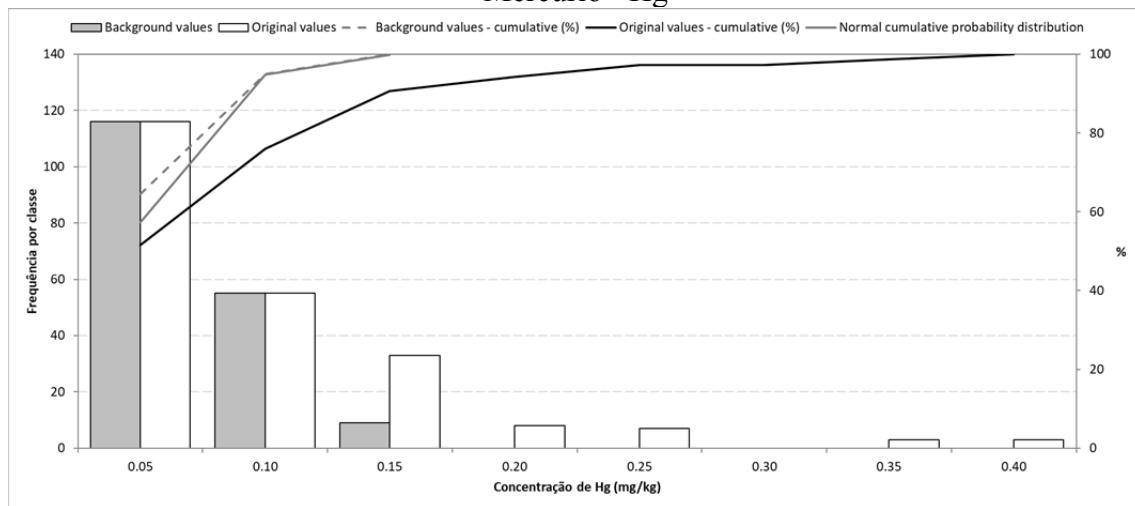


(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,063 e T = 0,028)

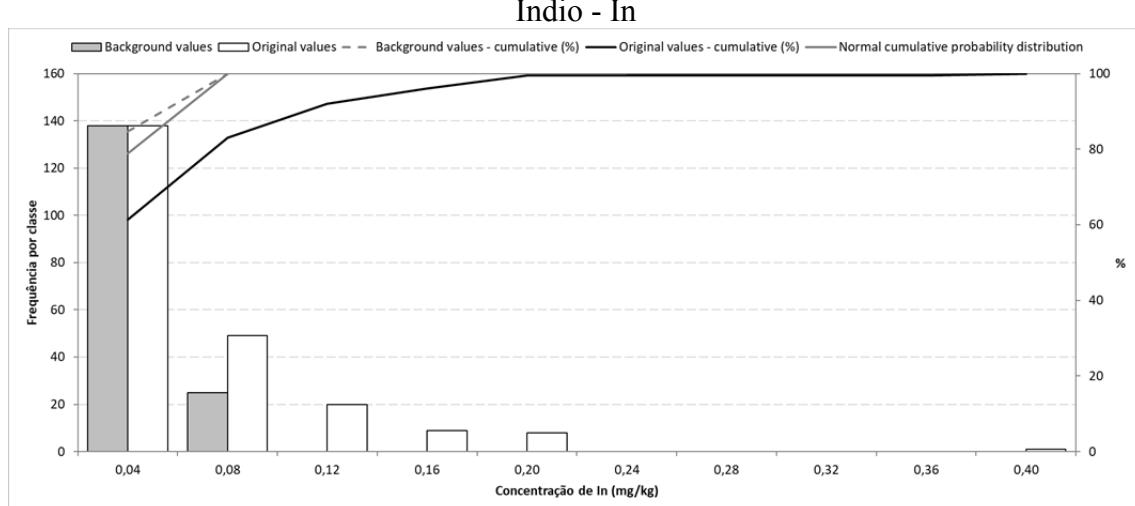
Háfnio - Hf



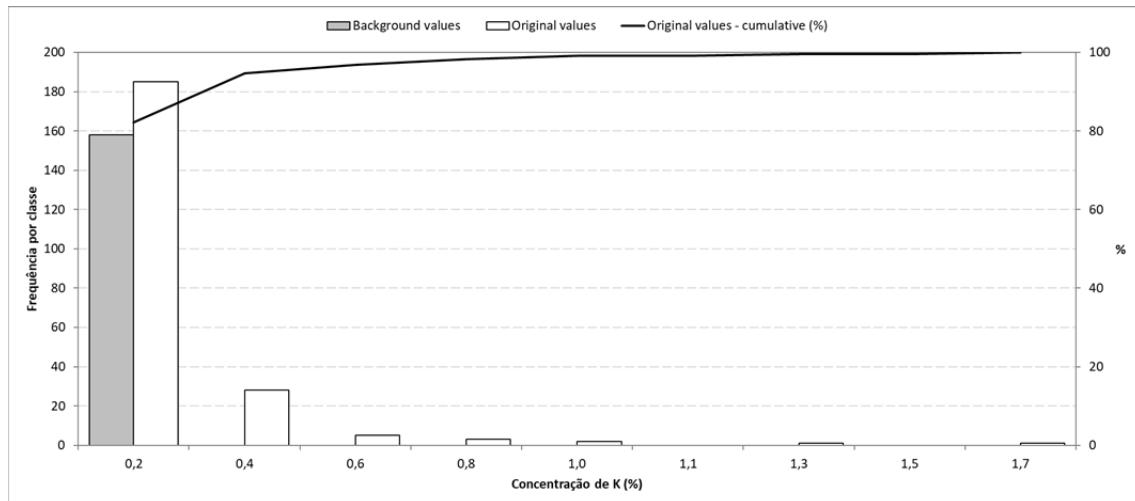
Mercúrio - Hg



Índio - In

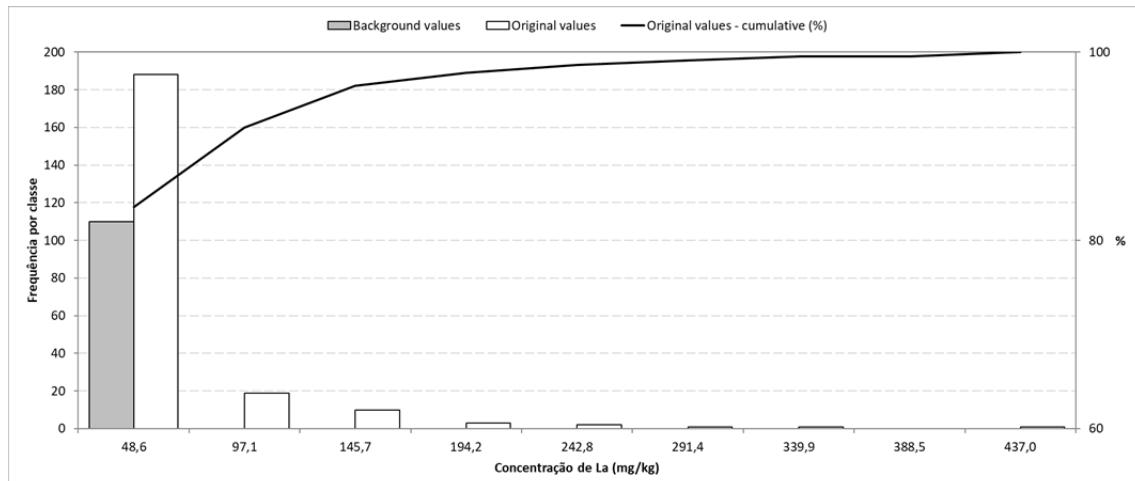


Potássio - K



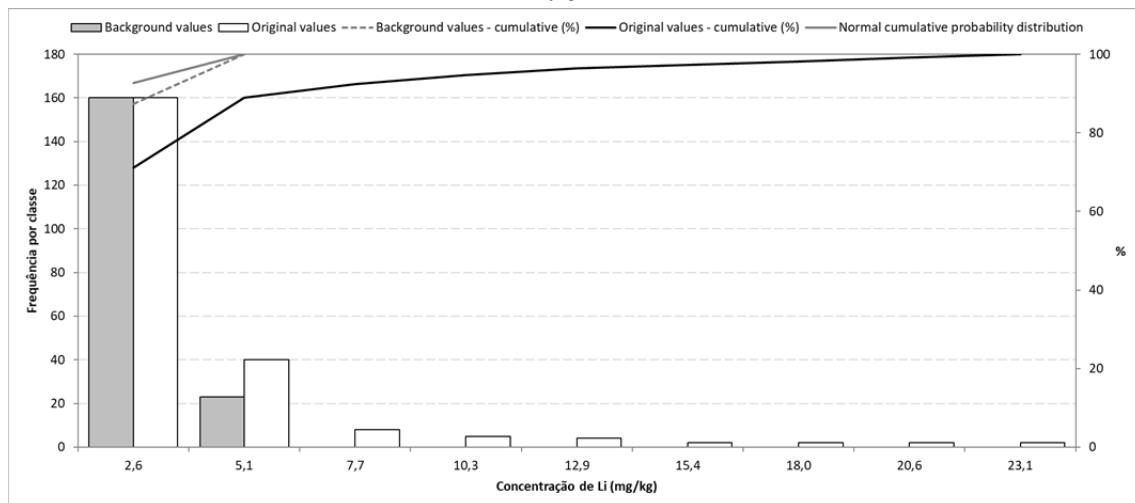
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,070 e T = 0,00)

Lantâncio - La



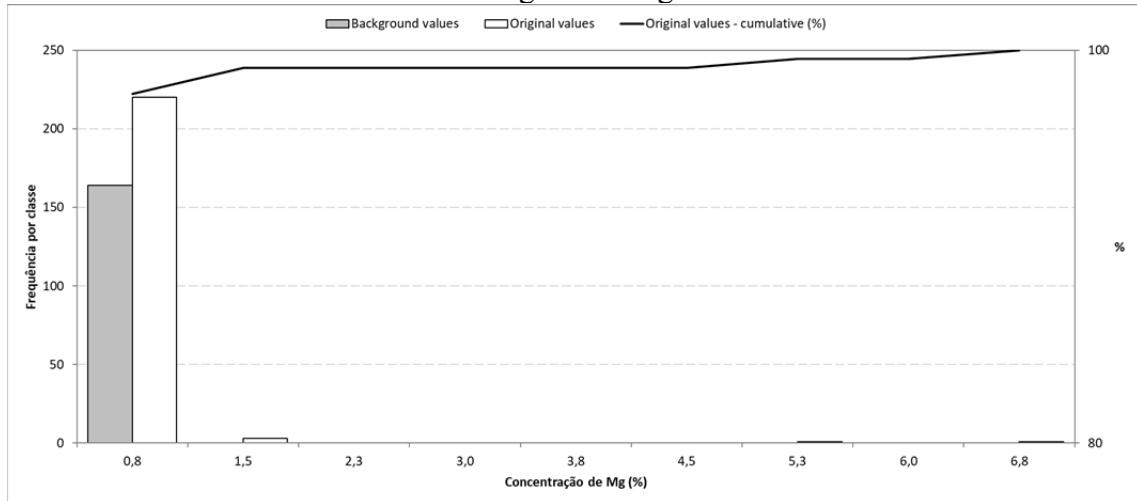
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,084 e T = 0,00)

Lítio - Li



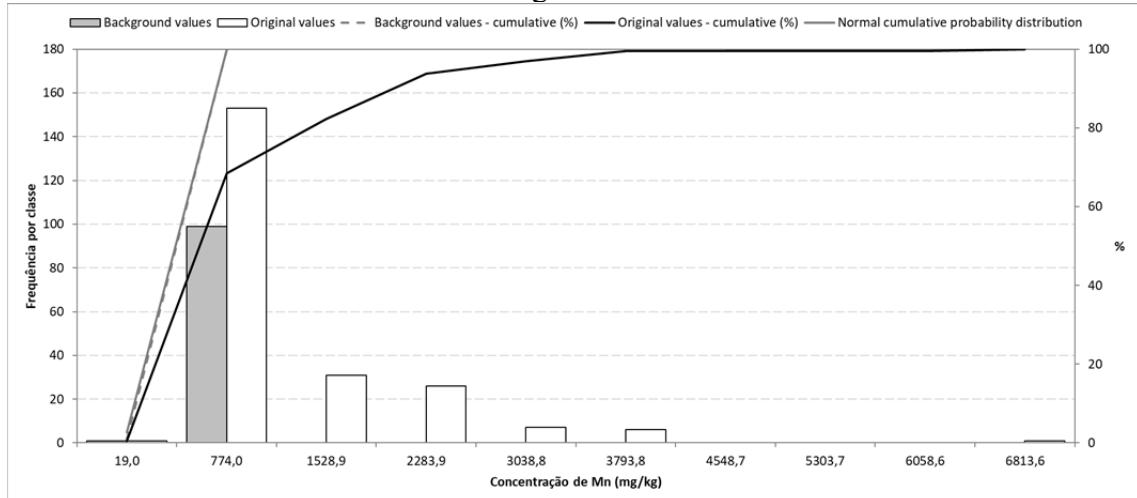
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,065 e T = 0,053)

Magnésio - Mg



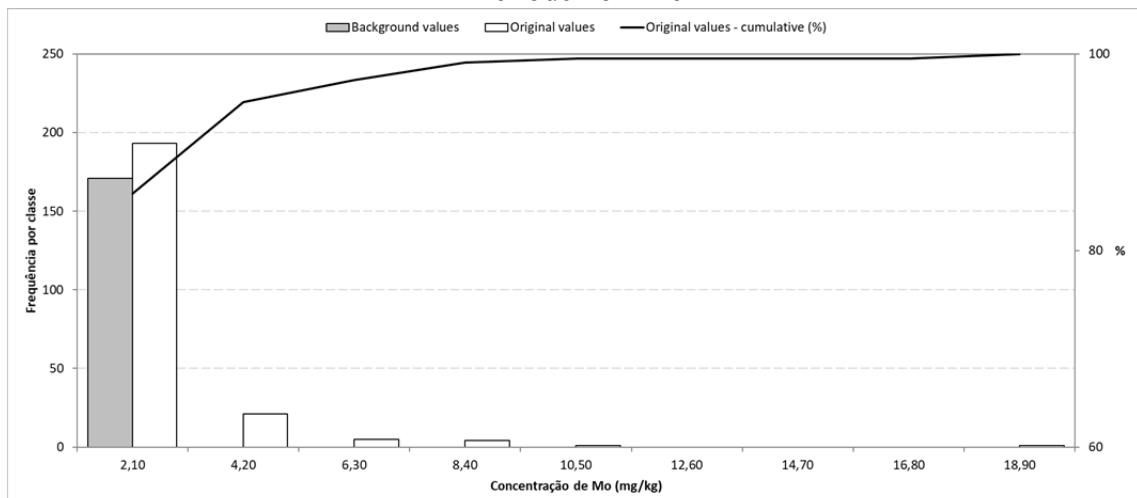
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,069 e T = 0,00)

Manganês - Mn



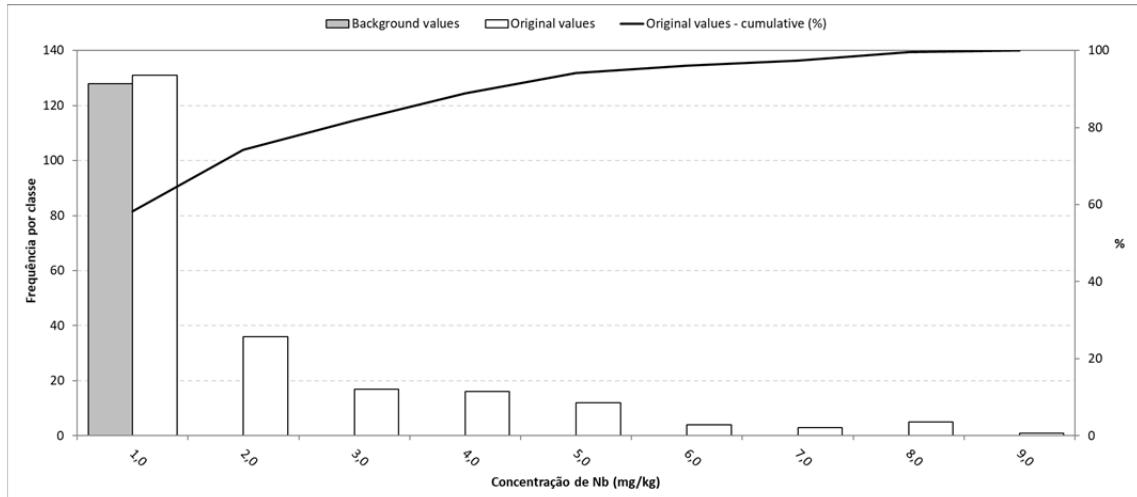
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,089 e T = 0,016)

Molibdênio - Mo



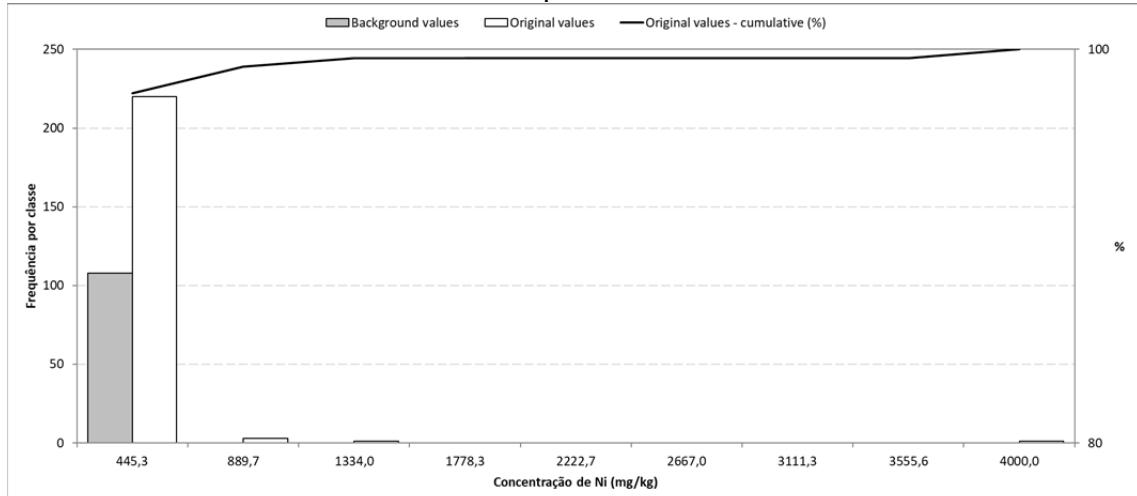
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,068 e T = 0,00)

Níobio - Nb



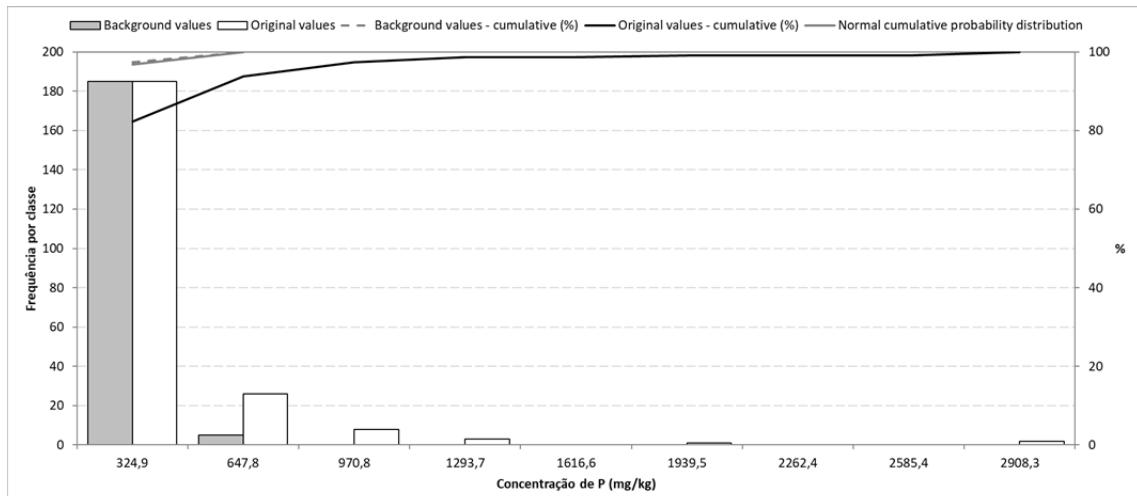
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,078 e T = 0,010)

Níquel - Ni



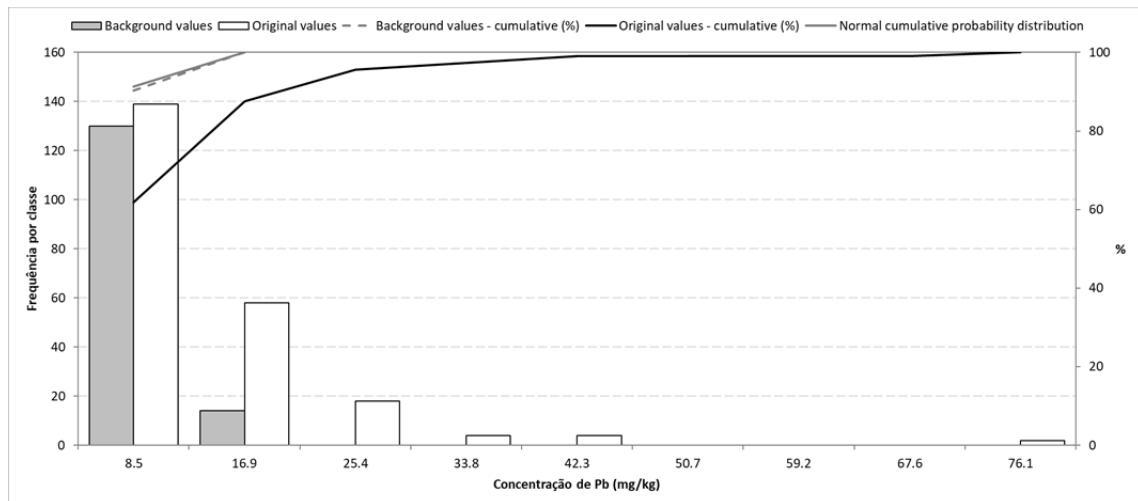
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,085 e T = 0,010)

Fósforo - P



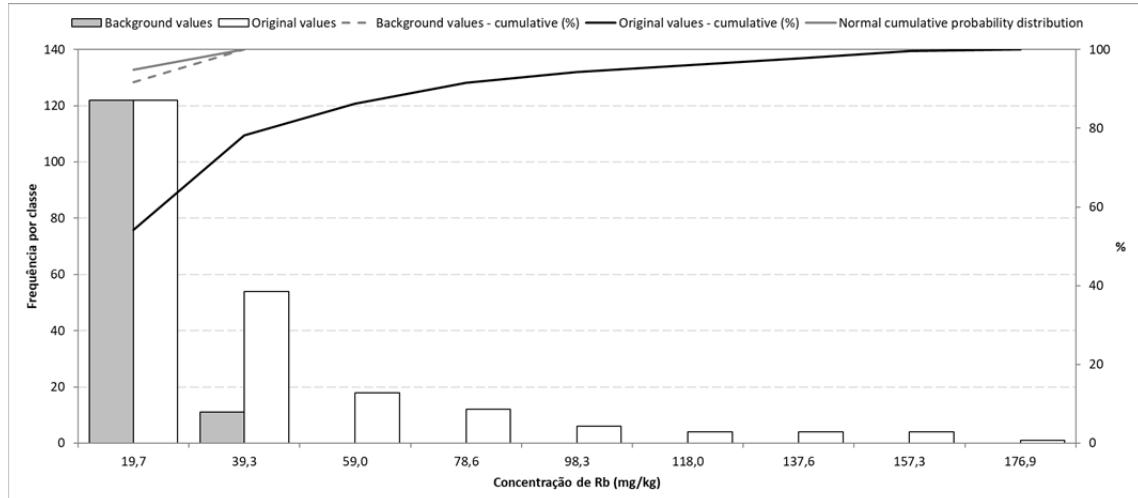
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,064 e T = 0,006)

Chumbo - Pb



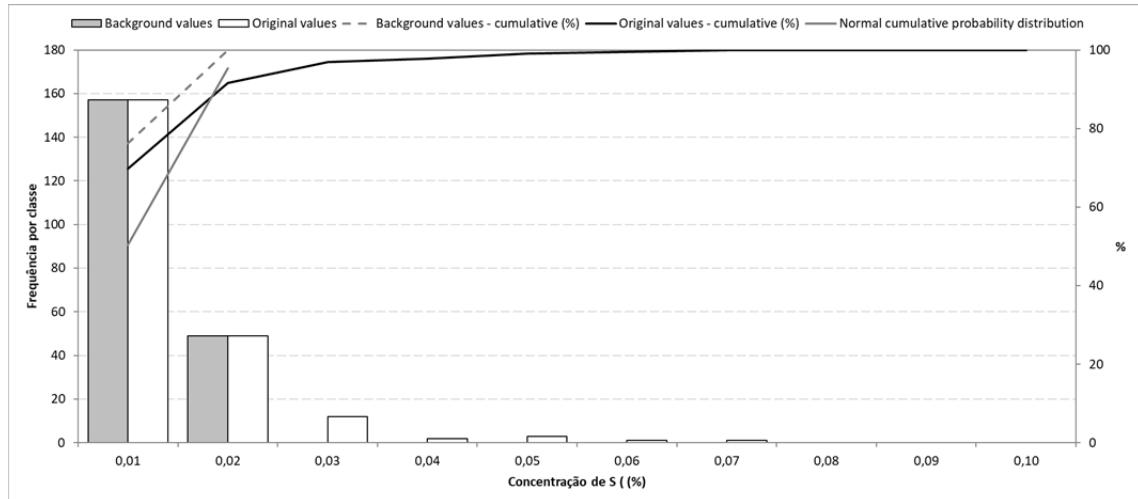
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,074 e T = 0,011)

Rubídio - Rb



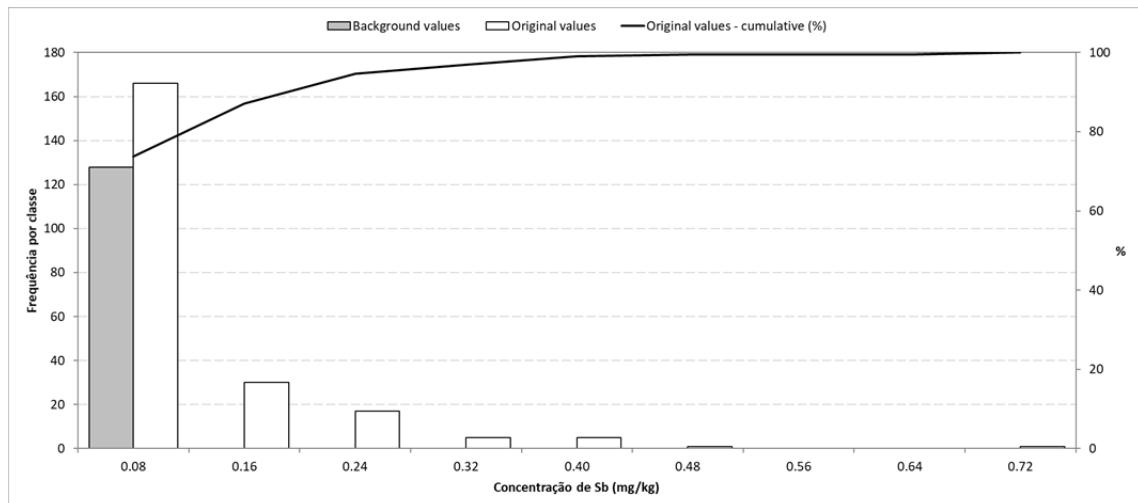
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,077 e T = 0,032)

Enxofre - S



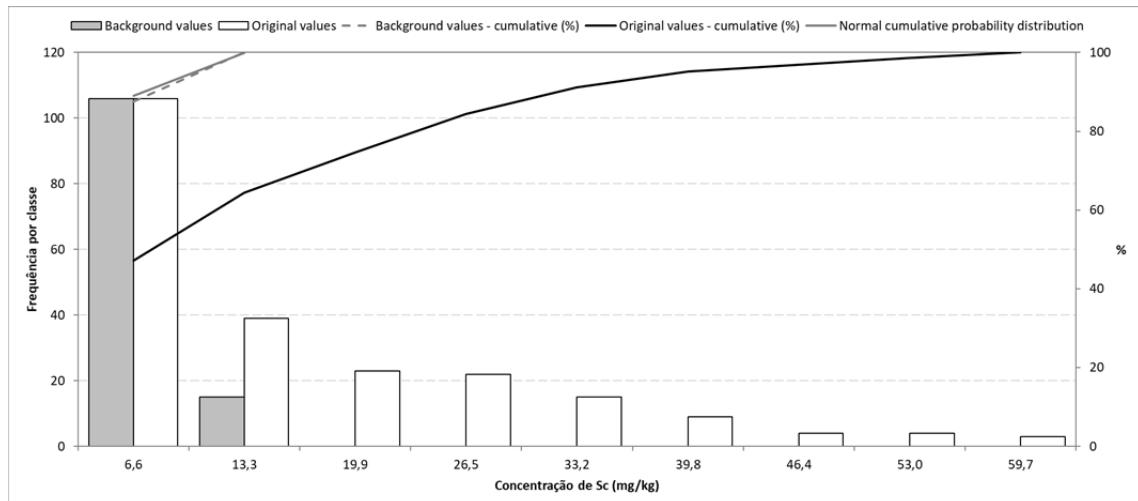
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,062 e T = 0,259)

Antimônio - Sb



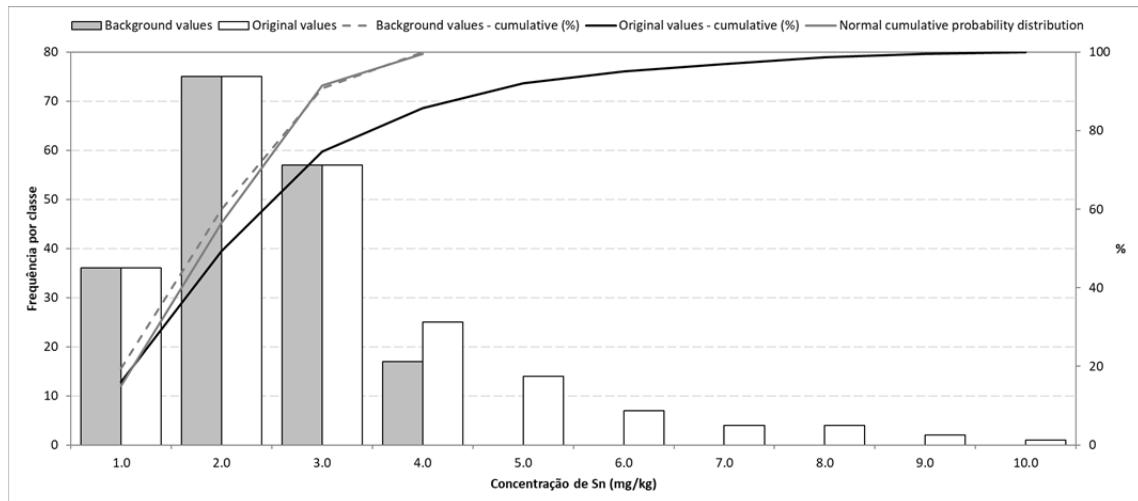
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,078 e T = 0,00)

Escândio - Sc



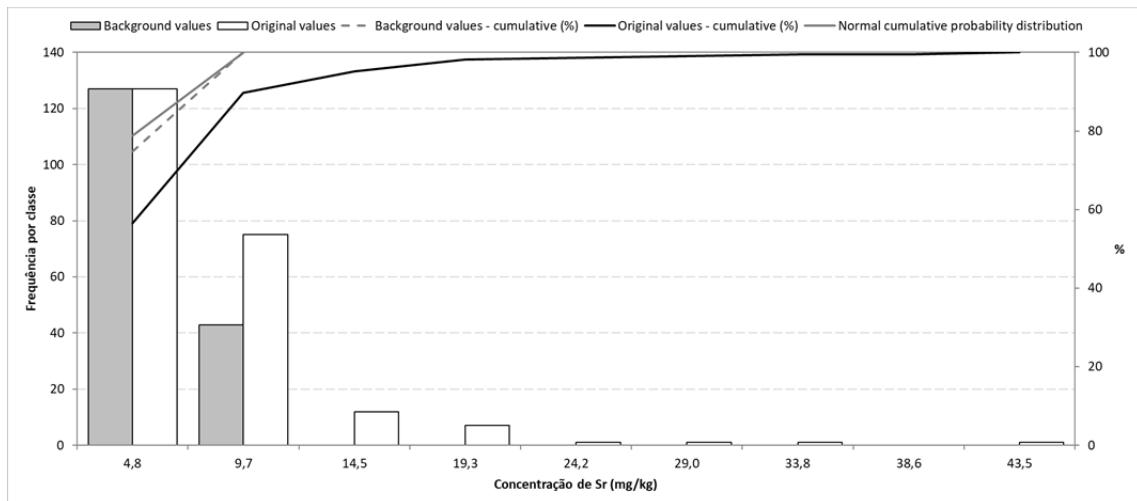
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,081 e T = 0,014)

Estanho – Sn



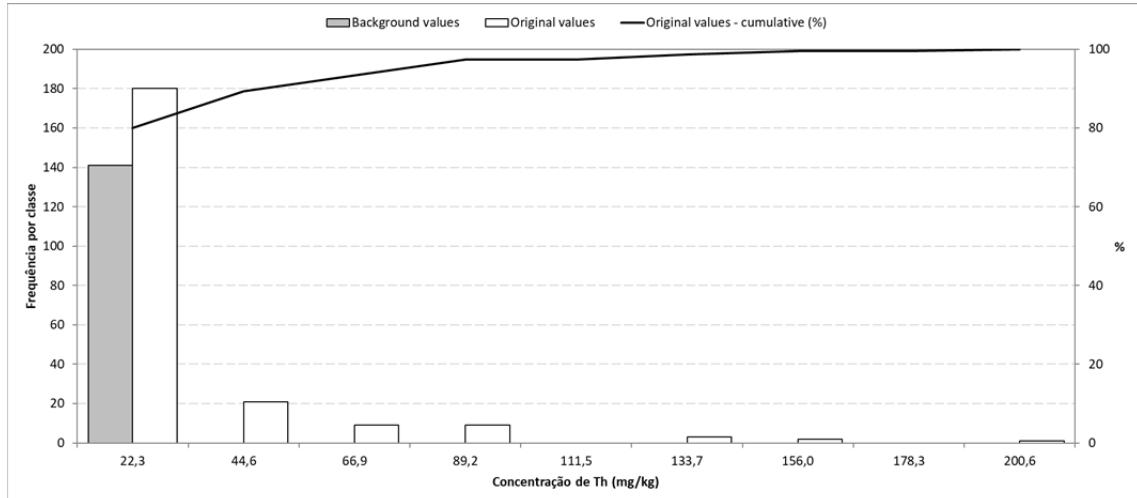
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,065 e T = 0,045)

Estrôncio - Sr



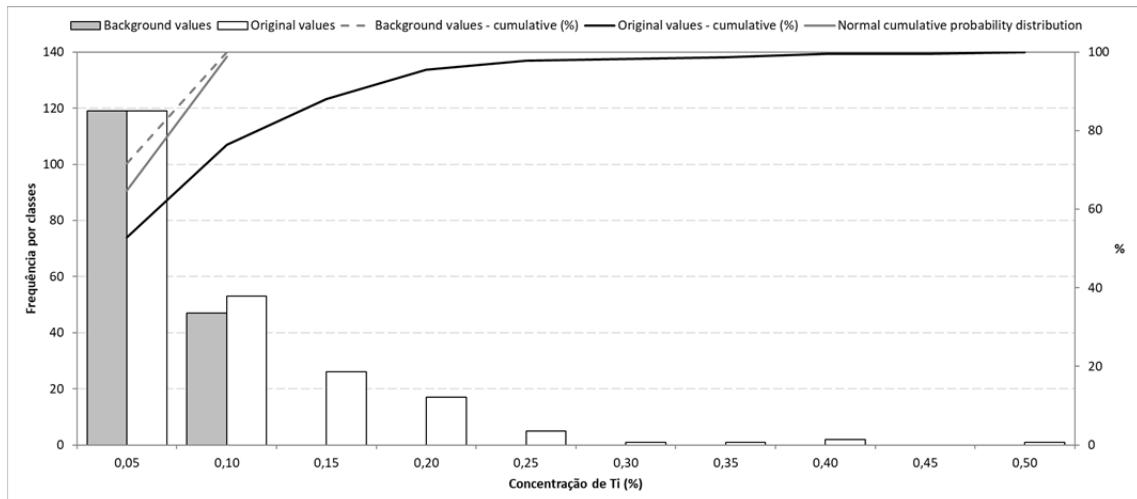
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,068 e T = 0,041)

Tório - Th



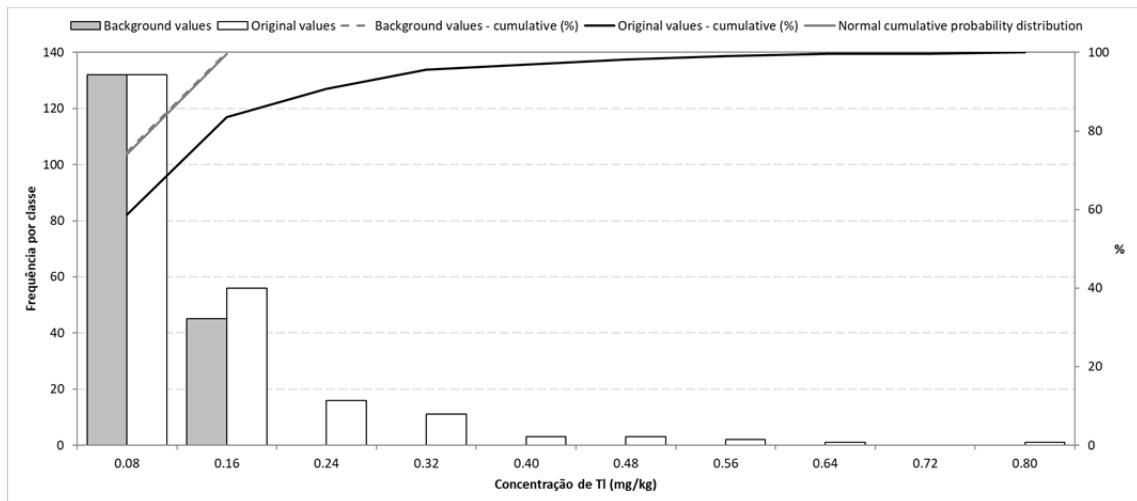
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,075 e T = 0,00)

Titânio - Ti



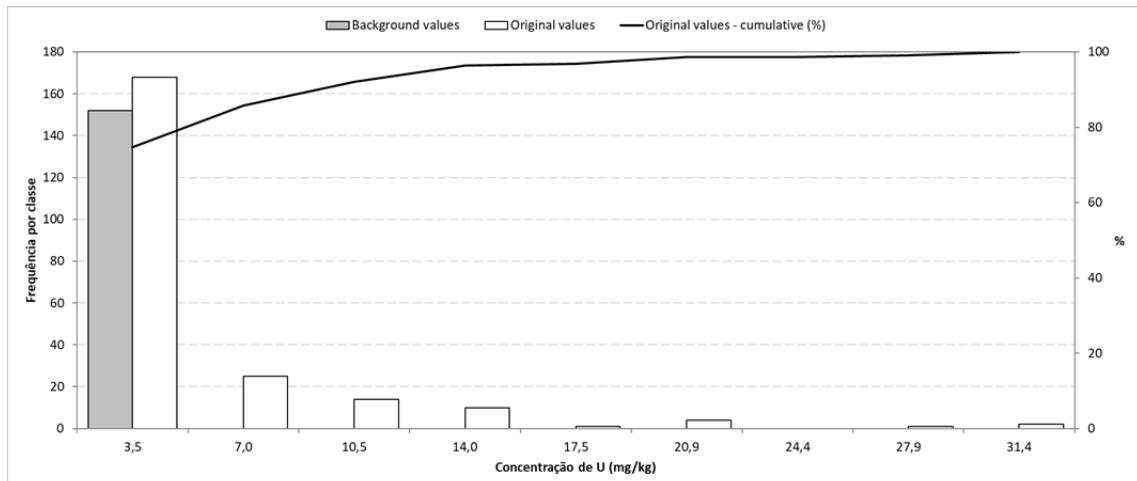
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,069 e T = 0,069)

Tálio - Tl



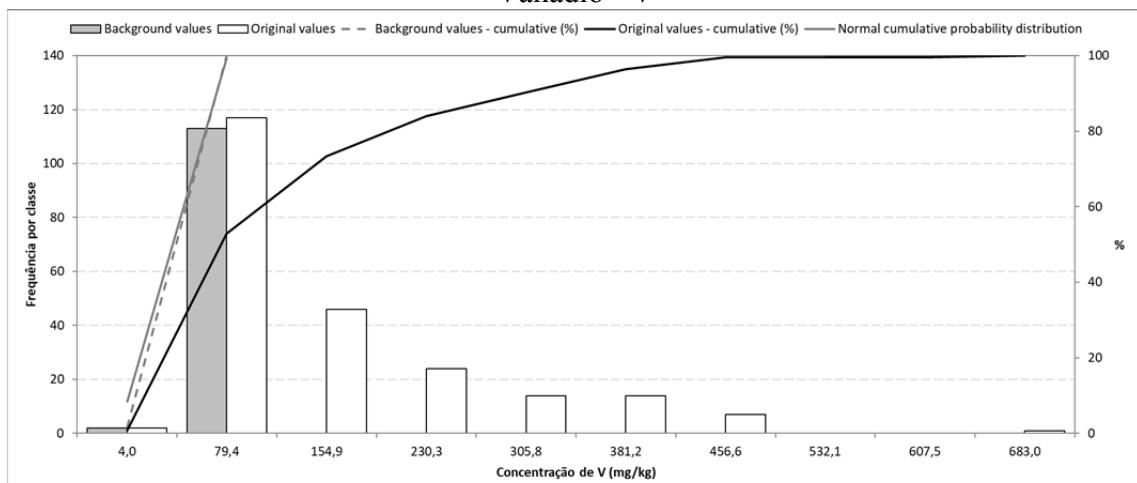
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,067 e T = 0,006)

Urânio - U



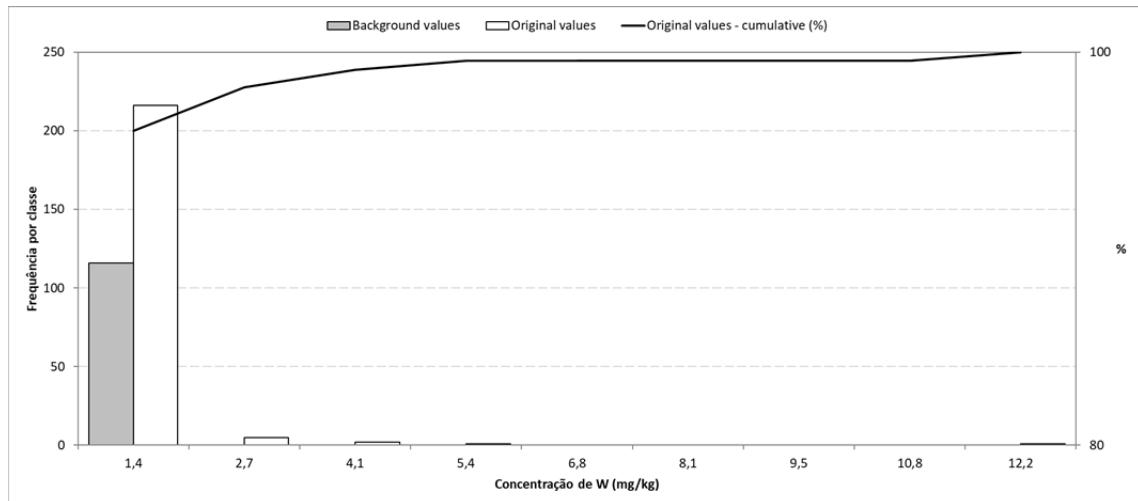
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,072 e T = 0,00)

Vanádio - V



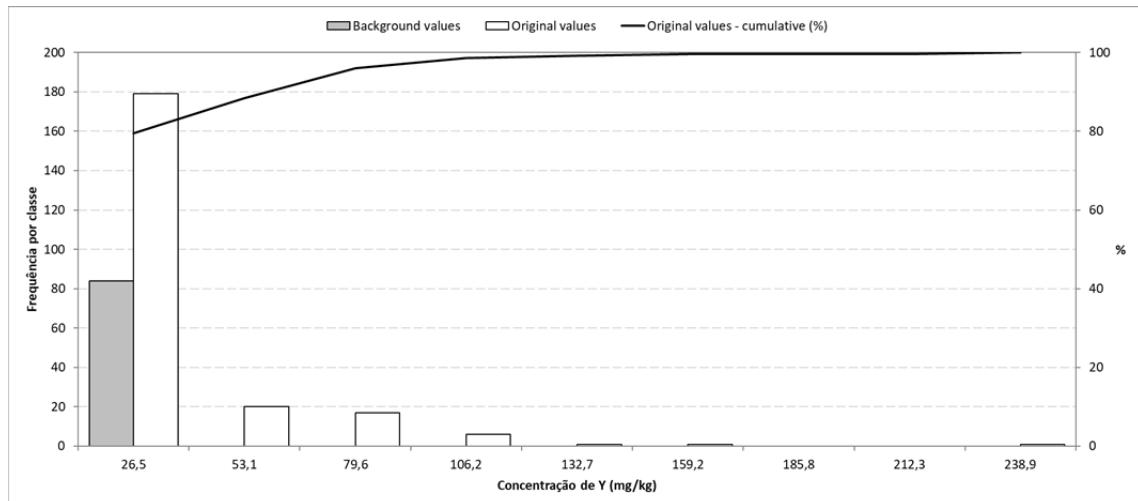
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,083 e T = 0,067)

Wolframio - W



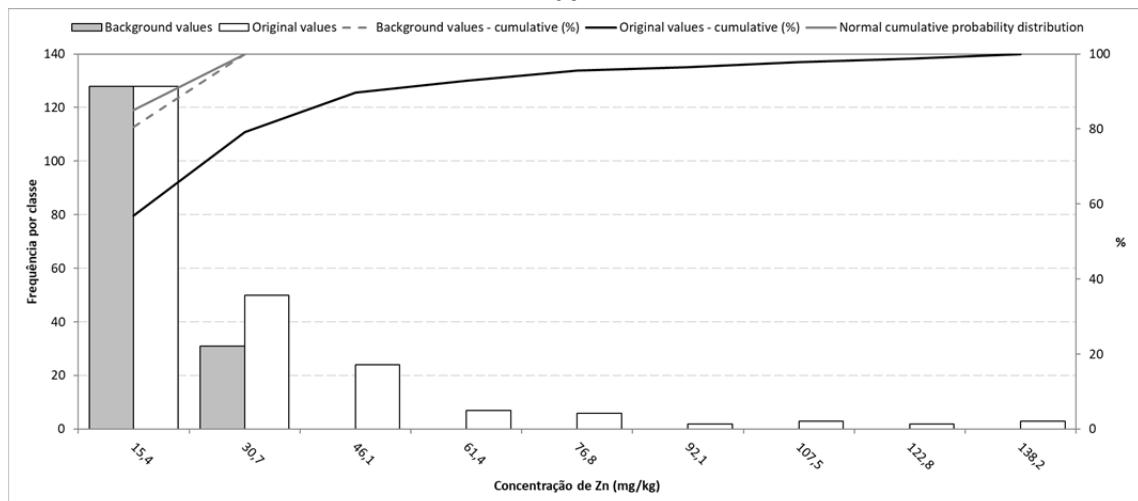
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,082 e T = 0,00)

Ítrio - Y

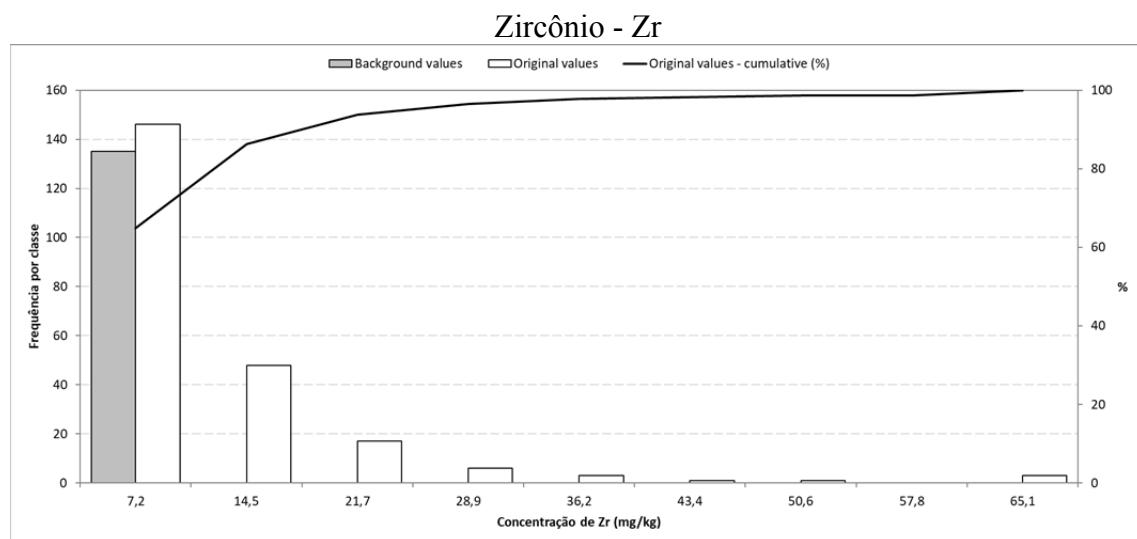


(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,097 e T = 0,00)

Zínco - Zn



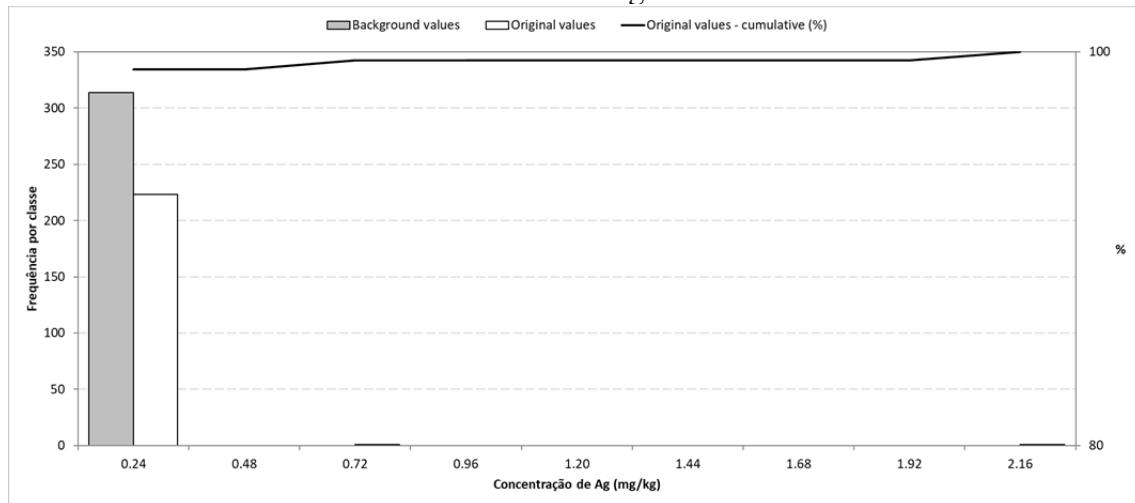
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,070 e T = 0,045)



(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: $T_{\text{crit.}} = 0,076$ e $T = 0,004$)

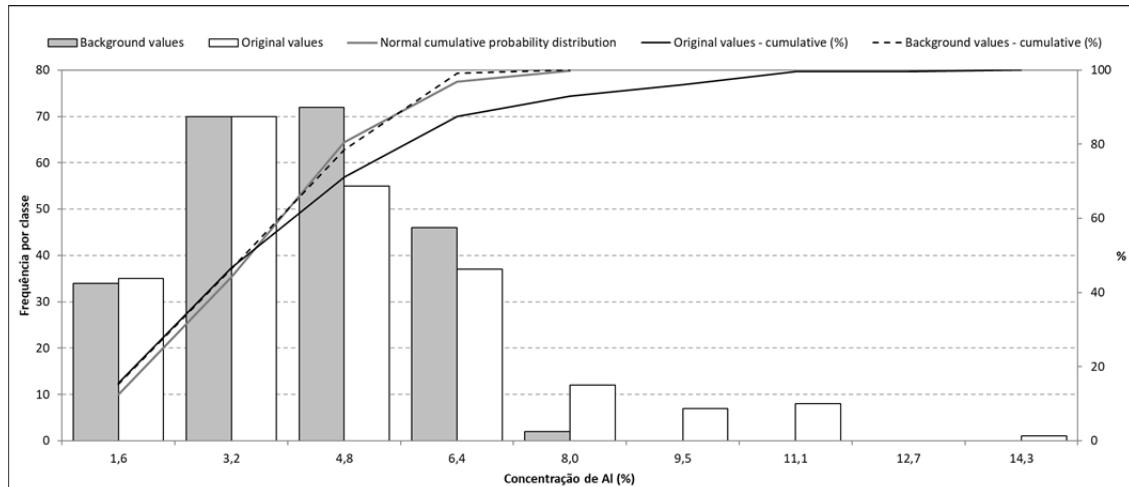
**APÊNDICE D - GRÁFICOS DE BARRA DA FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO
CALCULADA**

Prata – Ag



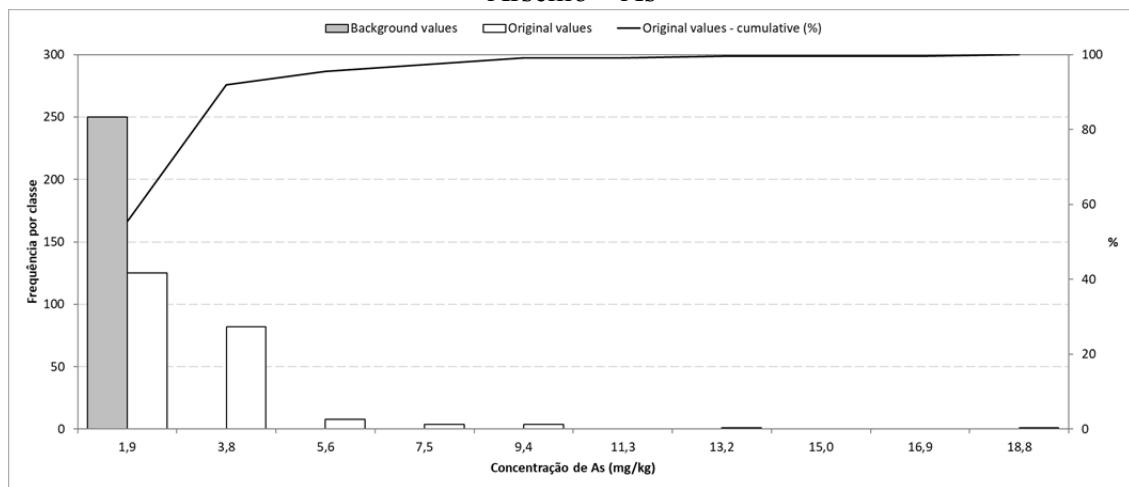
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,050 e T = 0,00)

Alumínio – Al



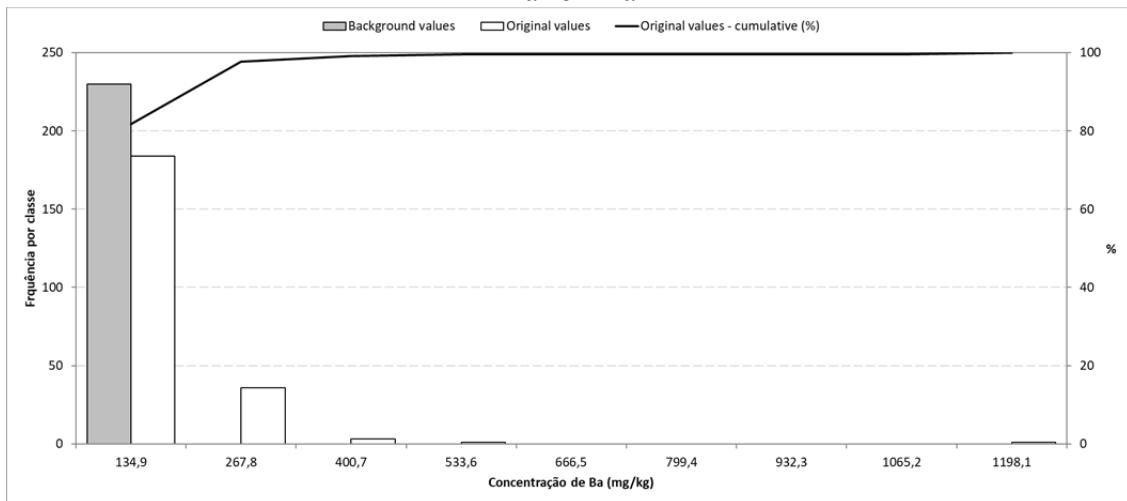
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,027)

Arsênio – As



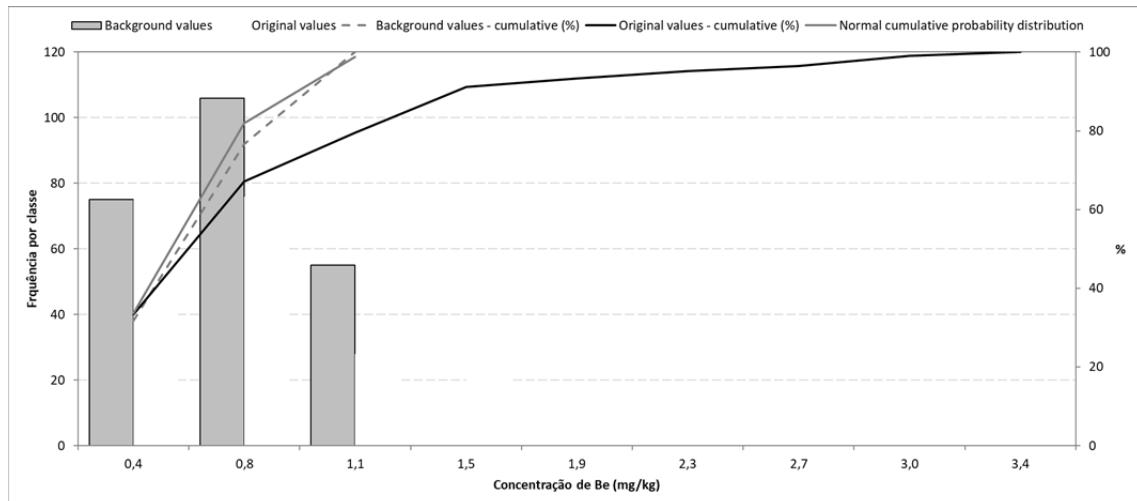
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,056 e T = 0,017)

Bário - Ba



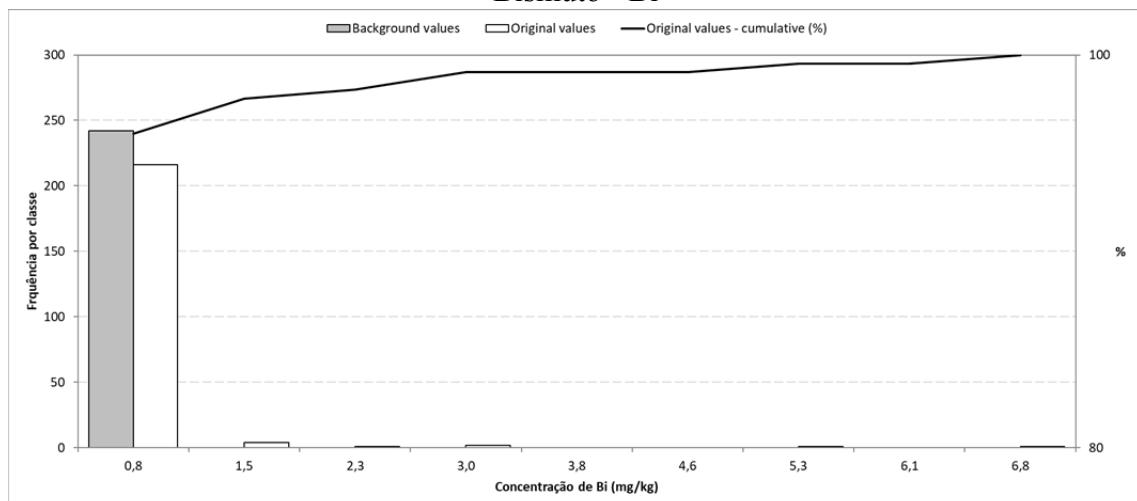
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,004)

Berilo - Be



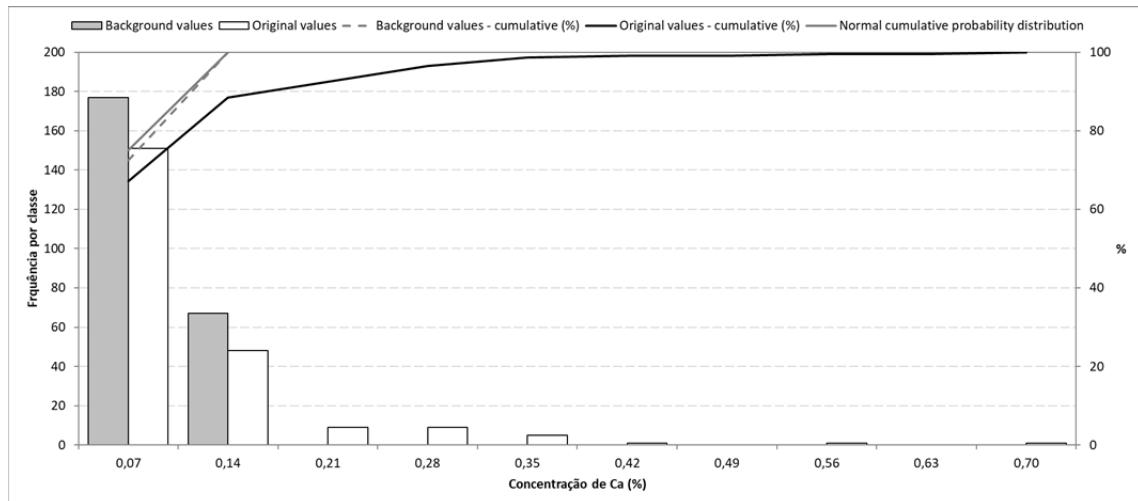
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,052)

Bismuto - Bi



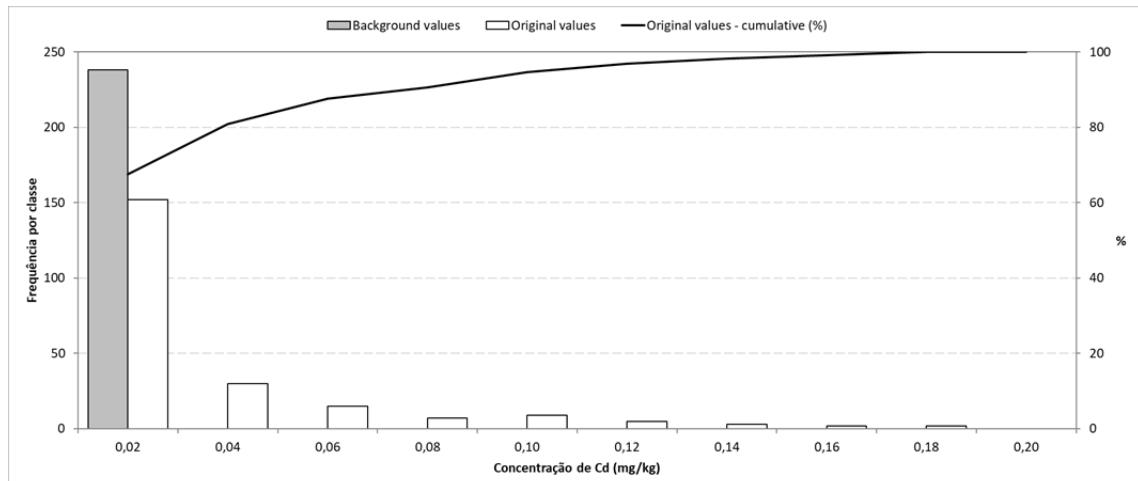
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,057 e T = 0,00)

Cálcio - Ca



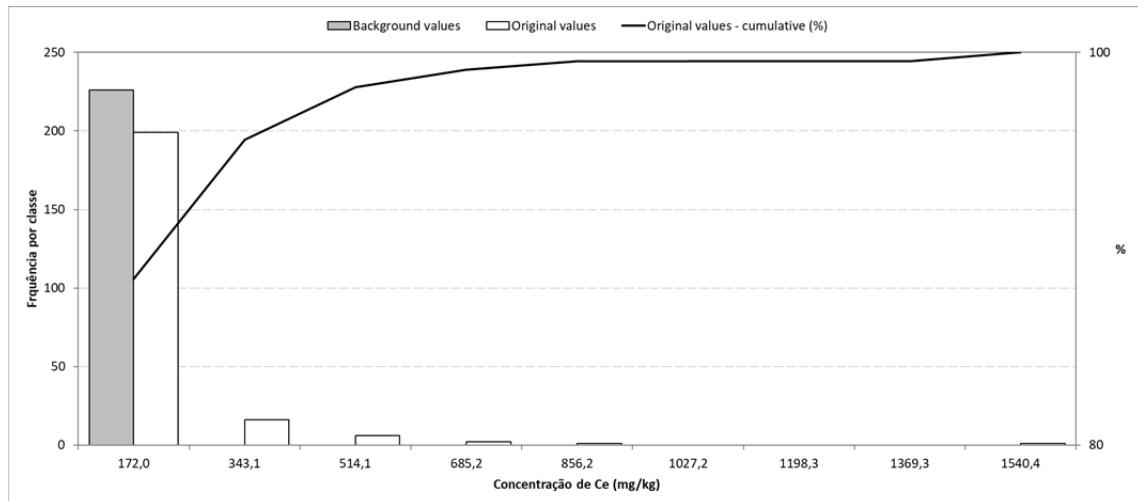
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,057 e T = 0,026)

Cádmio - Cd



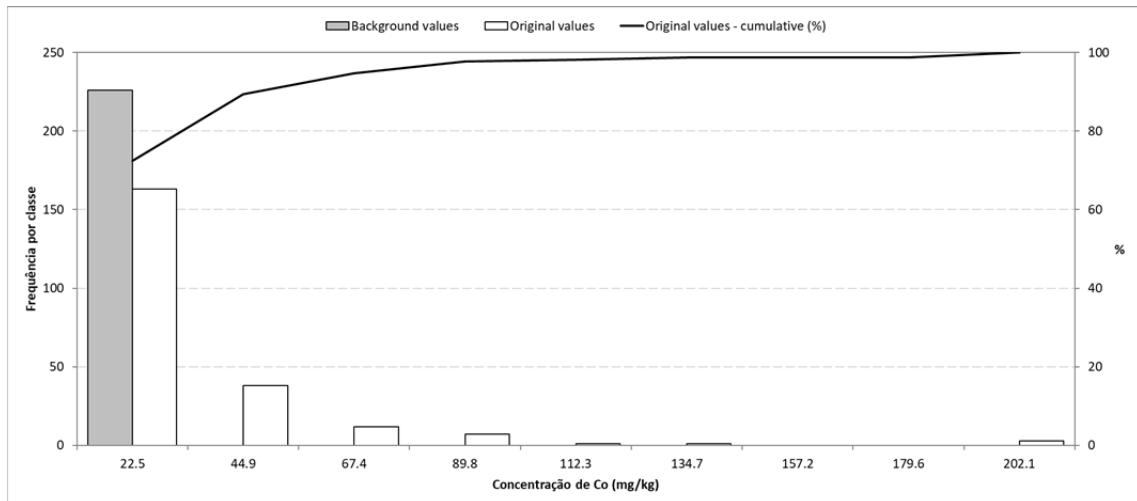
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,057 e T = 0,014)

Cério - Ce



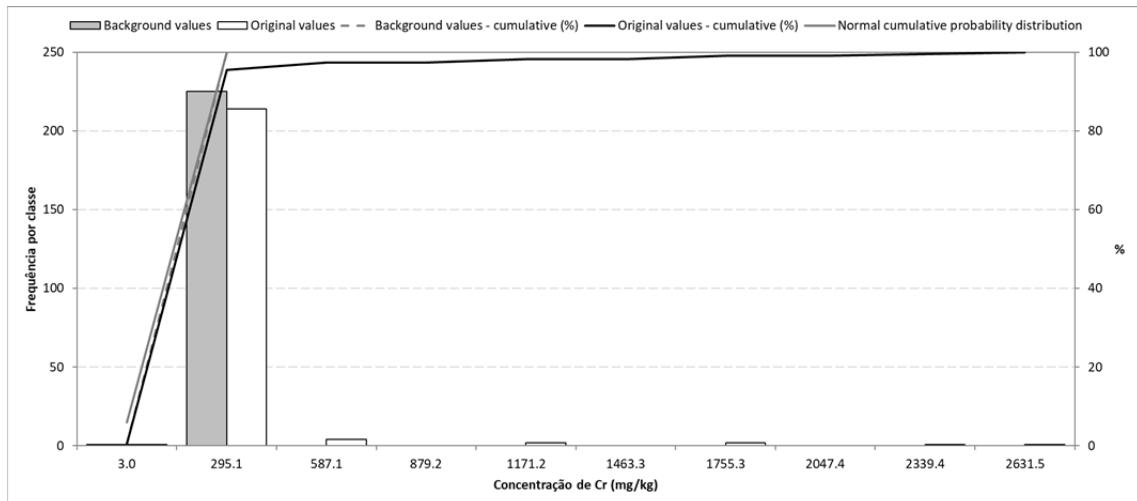
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,00)

Cobalto - Co



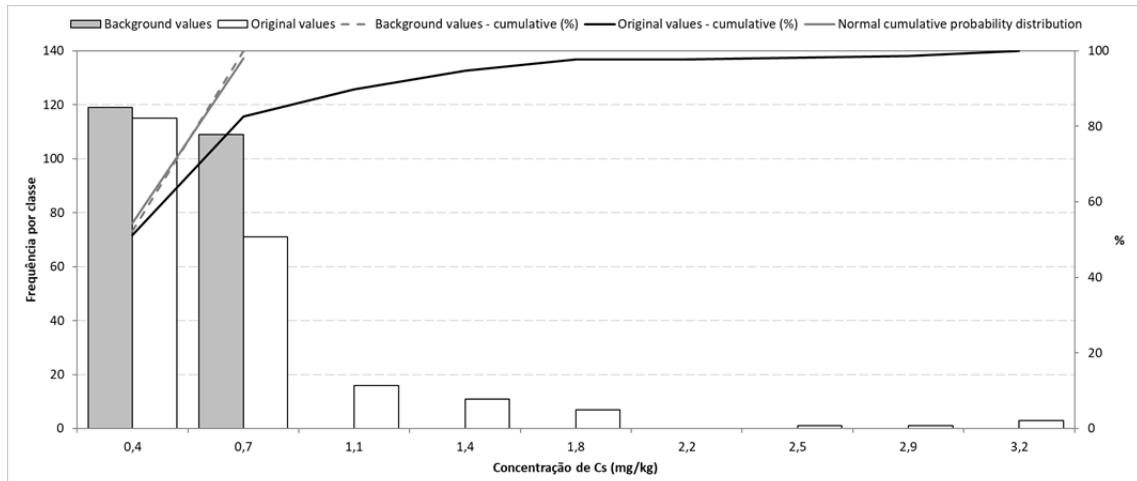
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,020)

Cromo - Cr



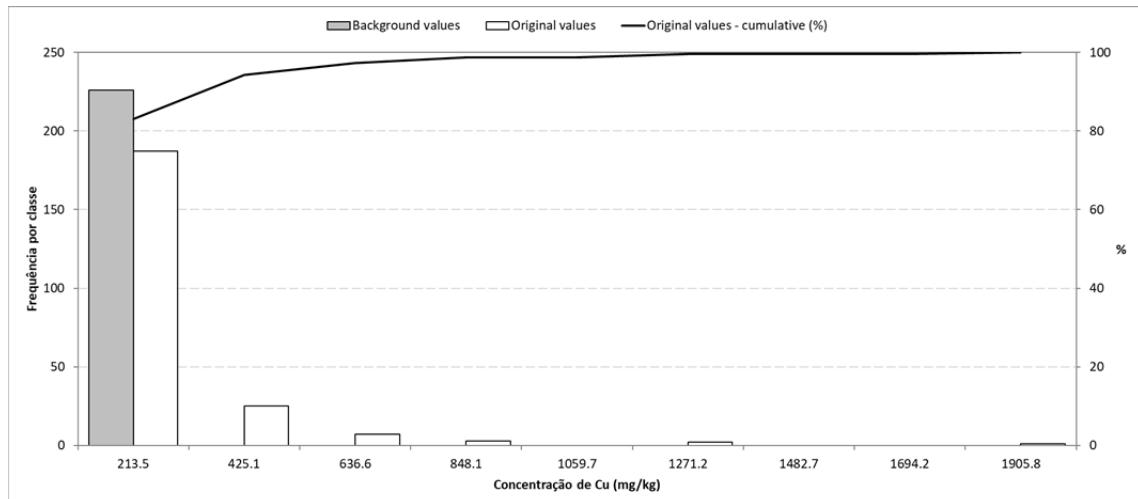
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,055)

Césio - Cs



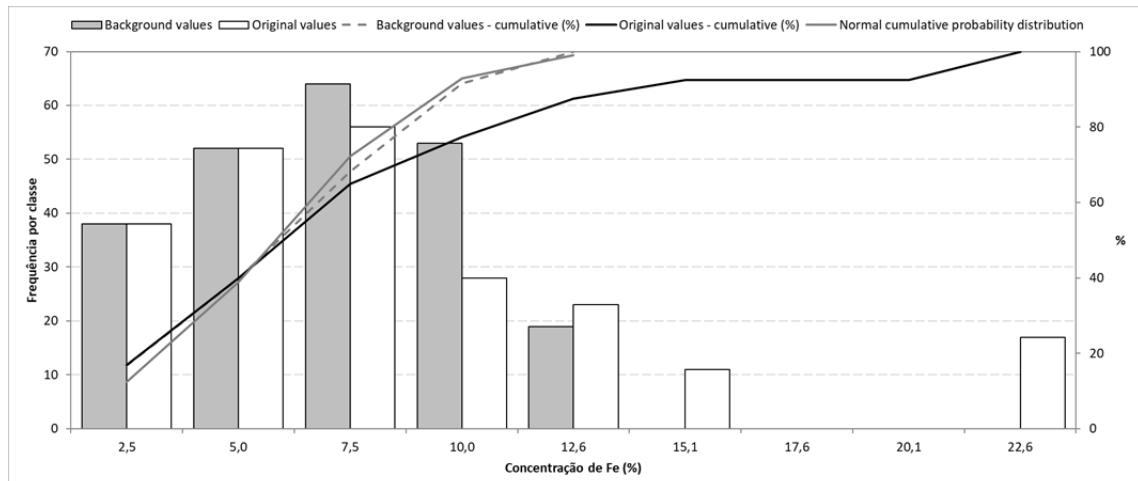
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,021)

Cobre - Cu



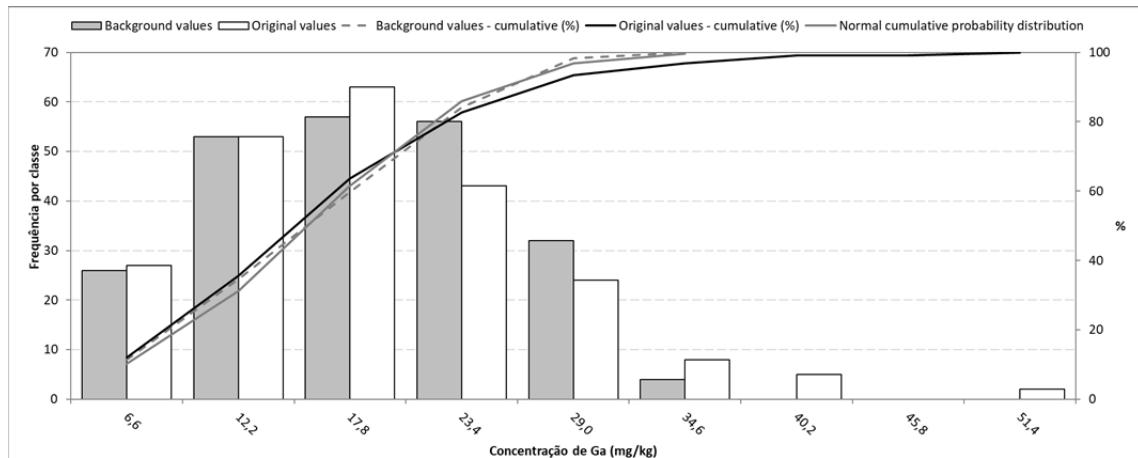
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,00)

Ferro - Fe



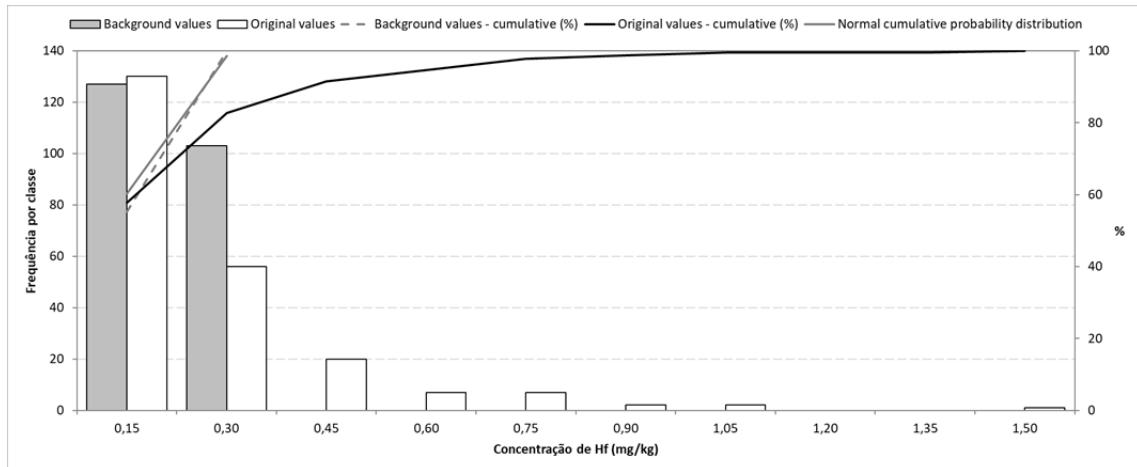
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,044)

Gálio - Ga



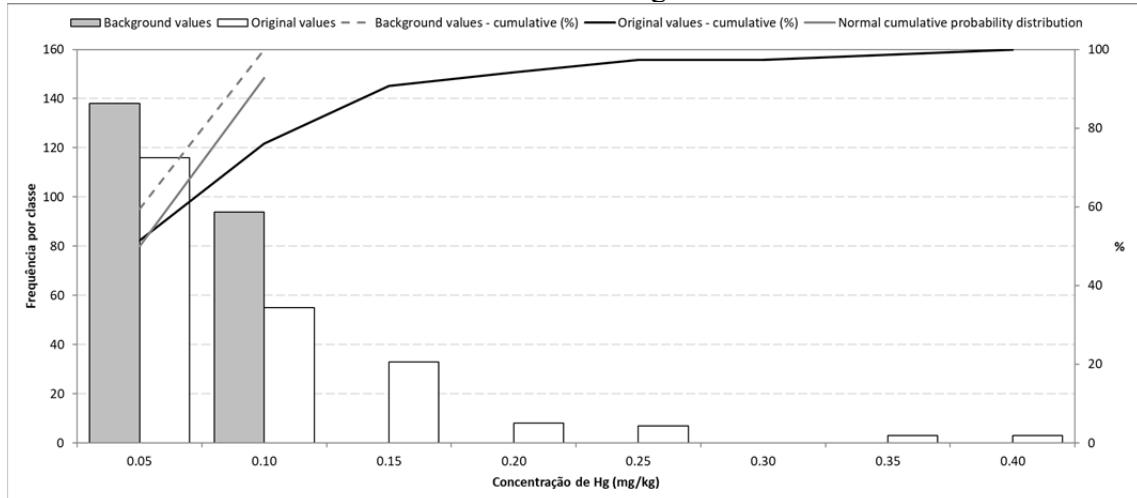
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,034)

Háfnio - Hf



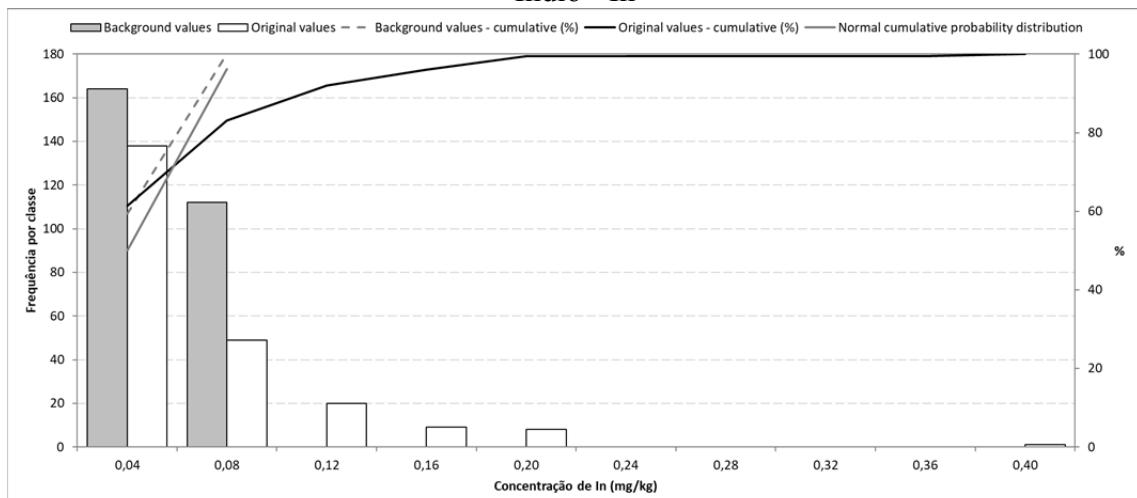
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,050)

Mercúrio - Hg



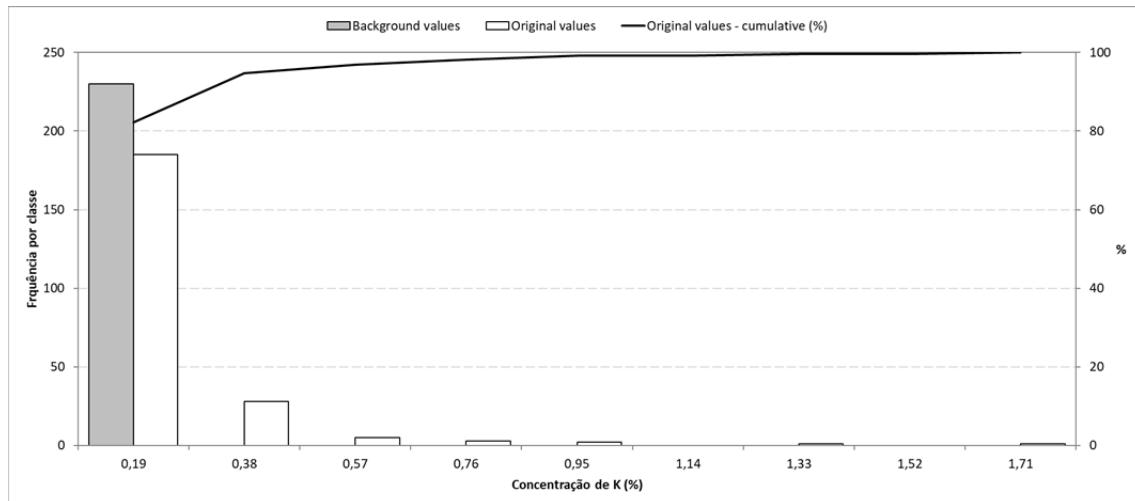
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,095)

Índio - In



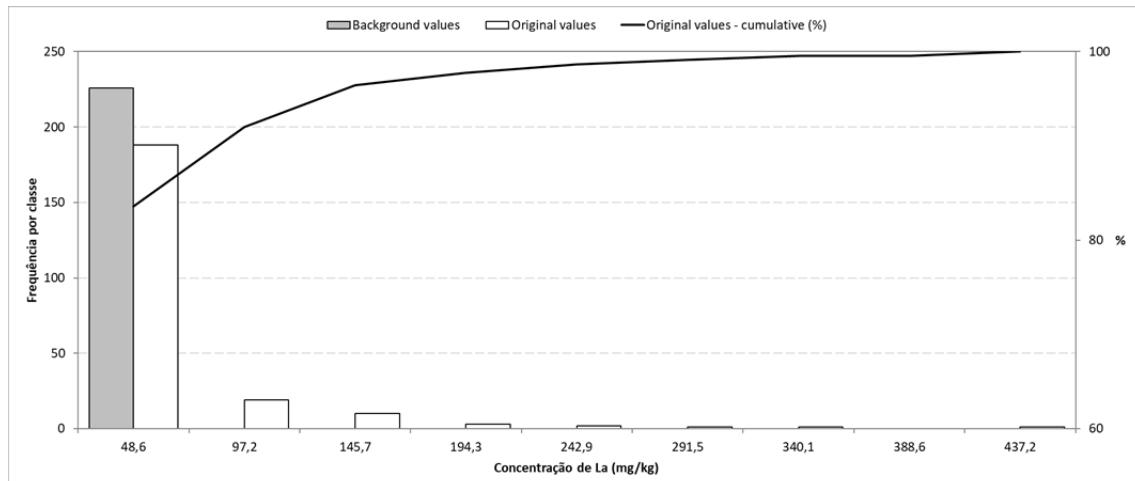
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,053 e T = 0,094)

Potássio - K



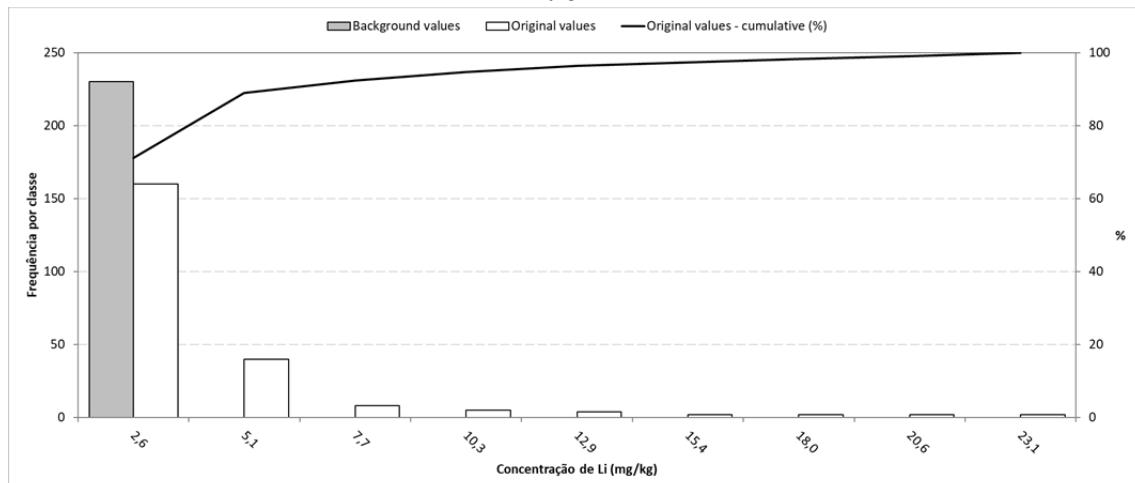
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,001)

Lantâncio - La



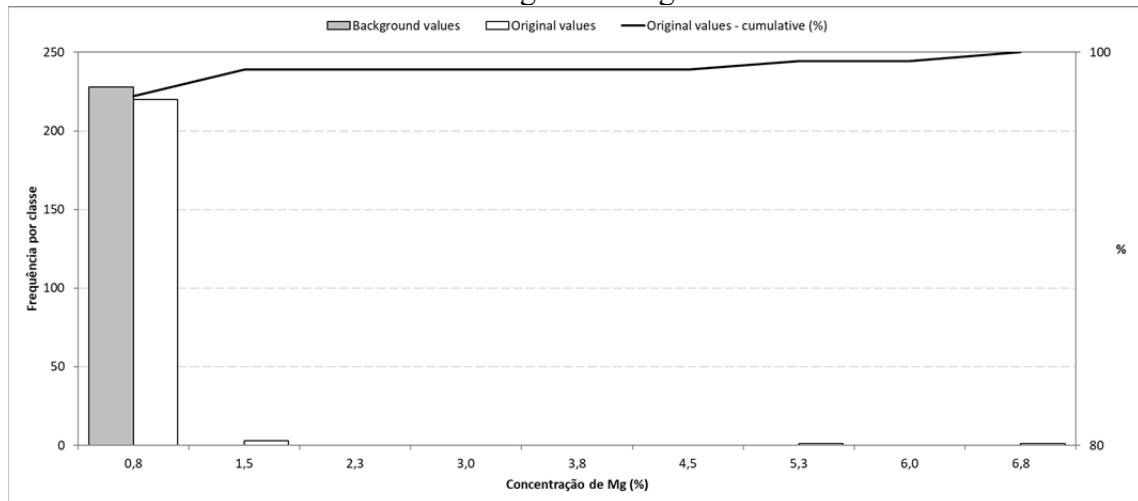
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,00)

Lítio - Li



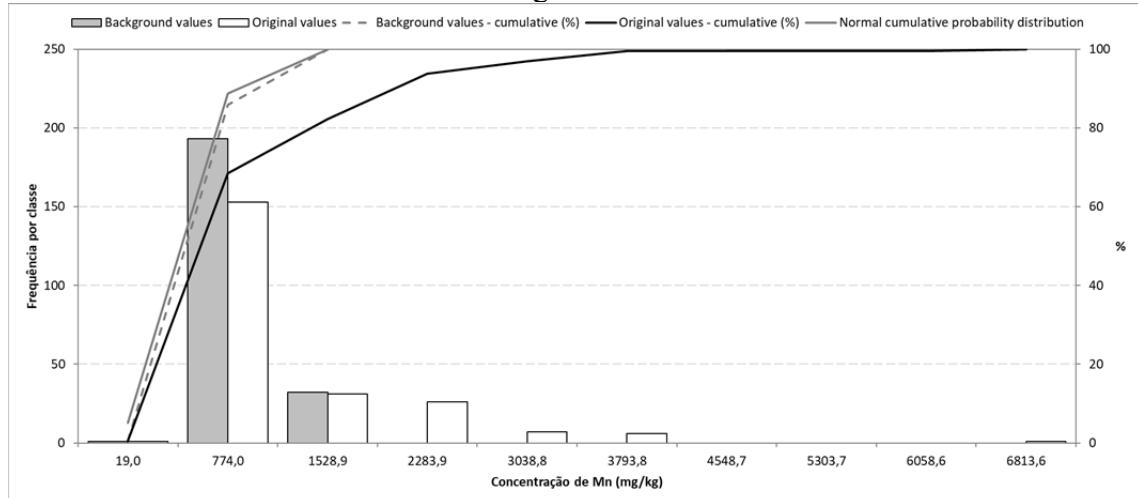
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,00)

Magnésio - Mg



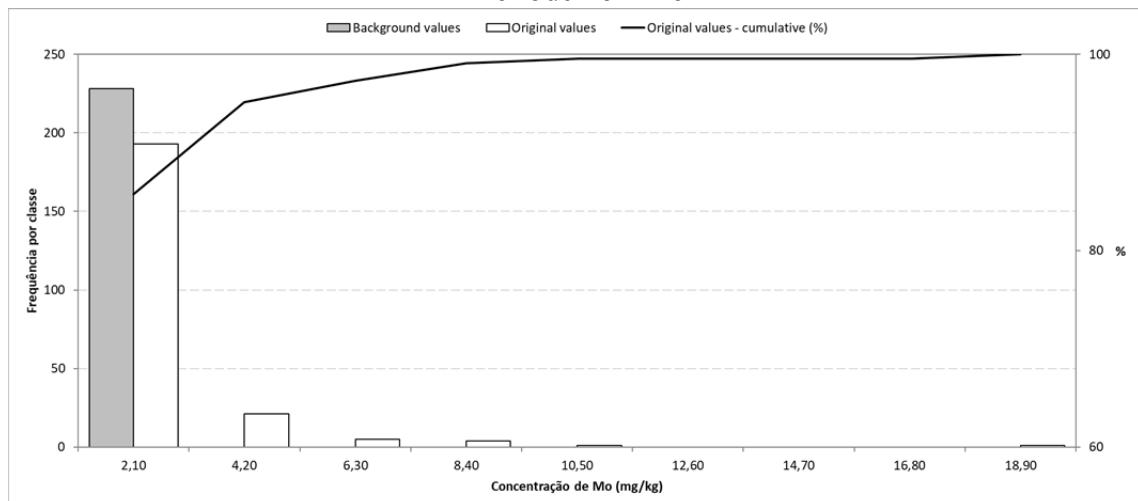
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,00)

Manganês - Mn



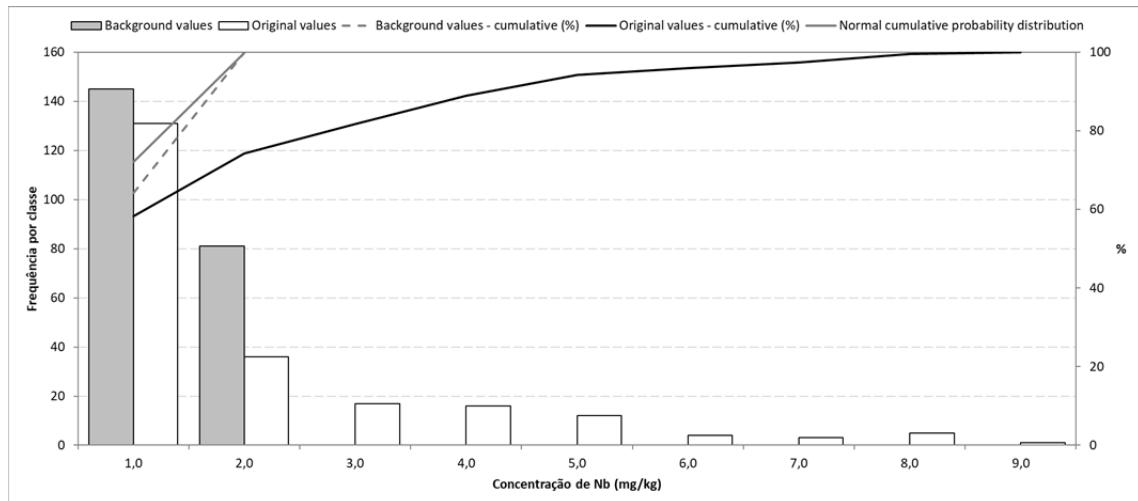
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,047)

Molibdênio - Mo



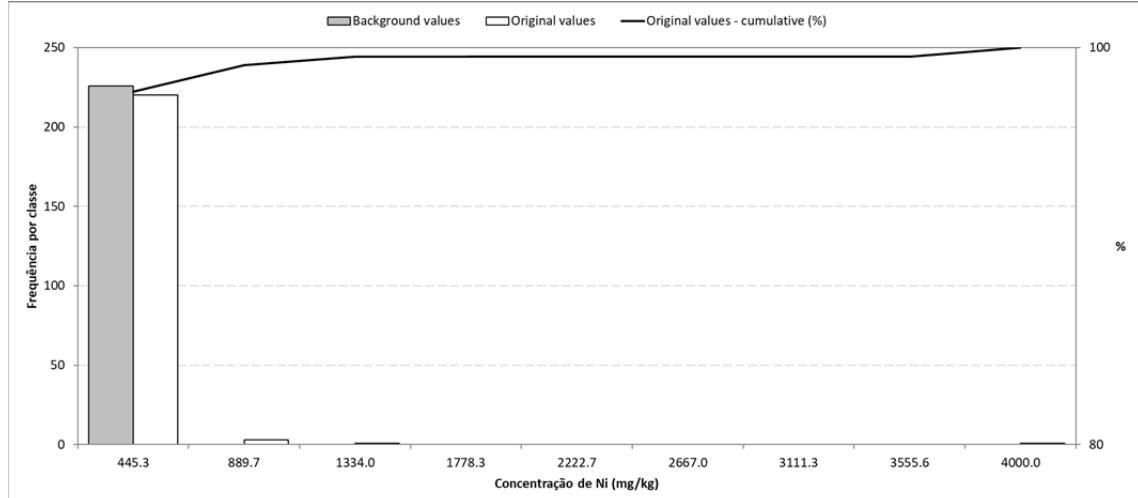
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,004)

Níobio - Nb



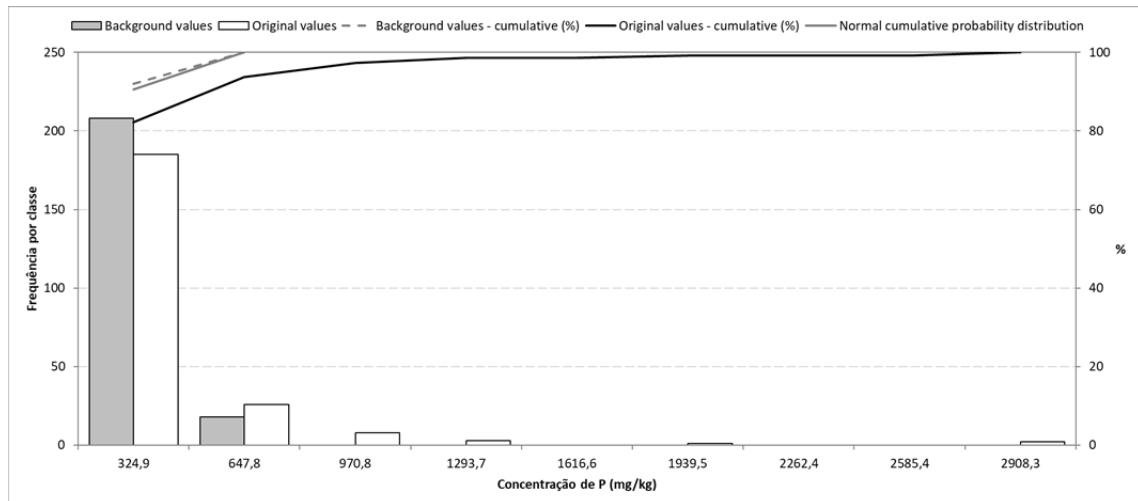
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,079)

Níquel - Ni



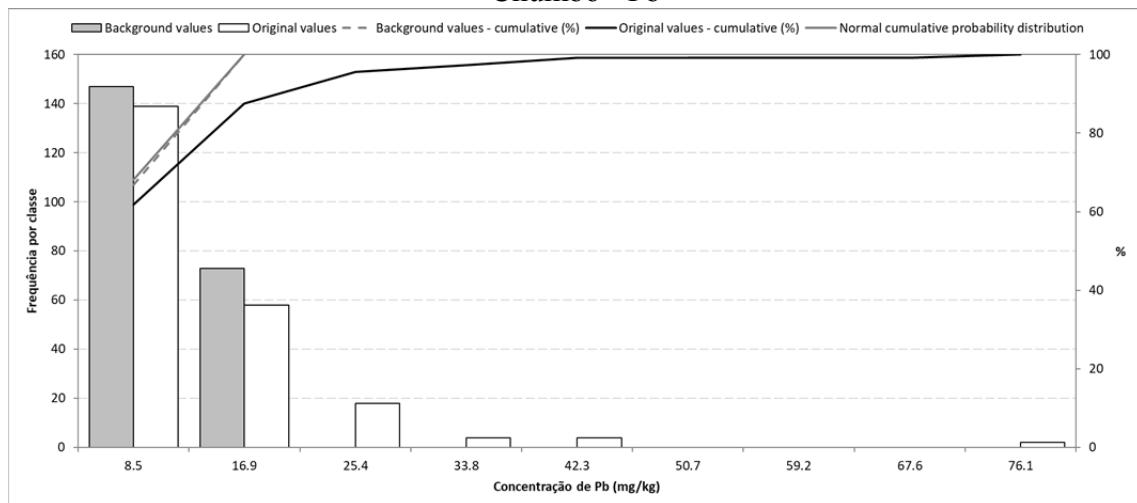
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,00)

Fósforo - P



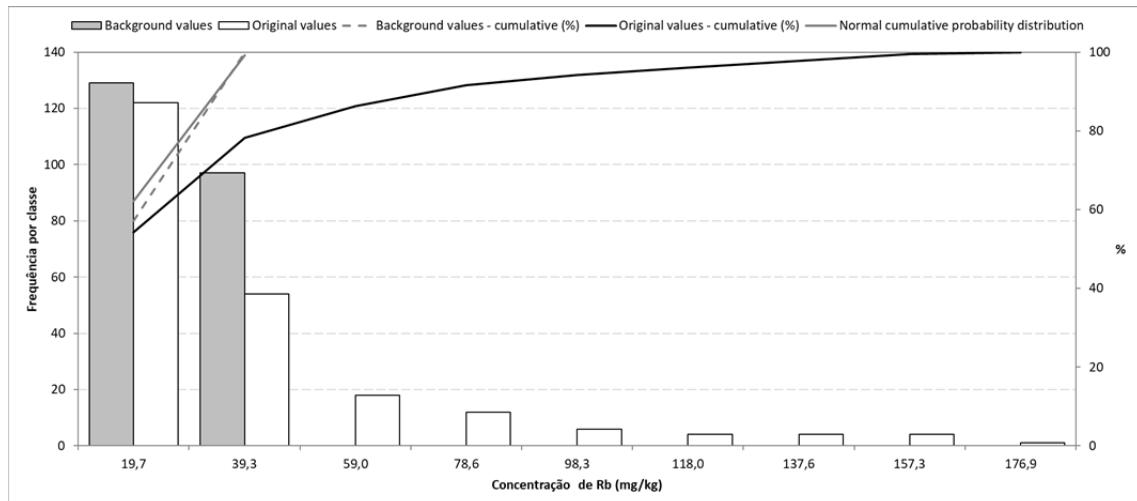
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,015)

Chumbo - Pb



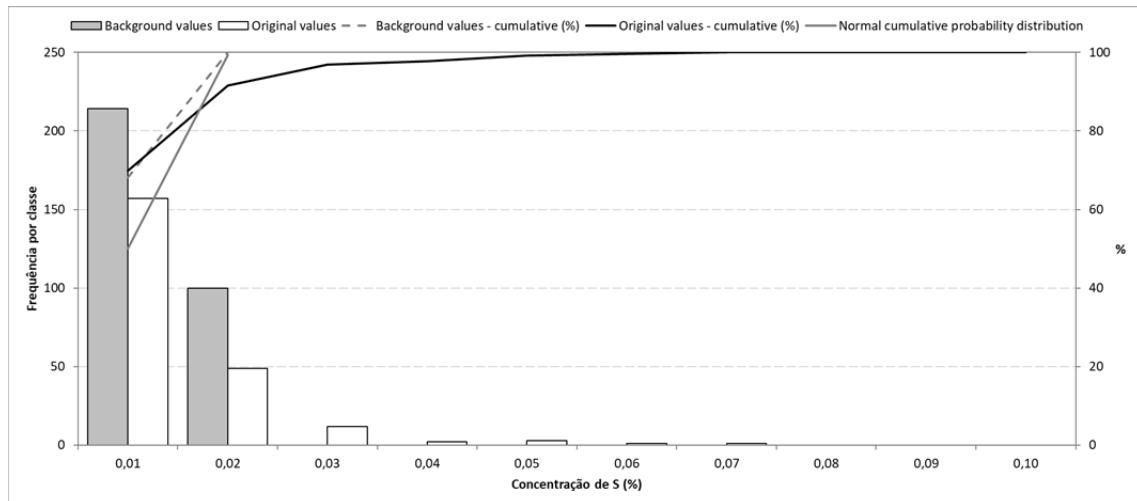
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,060 e T = 0,013)

Rubídio - Rb



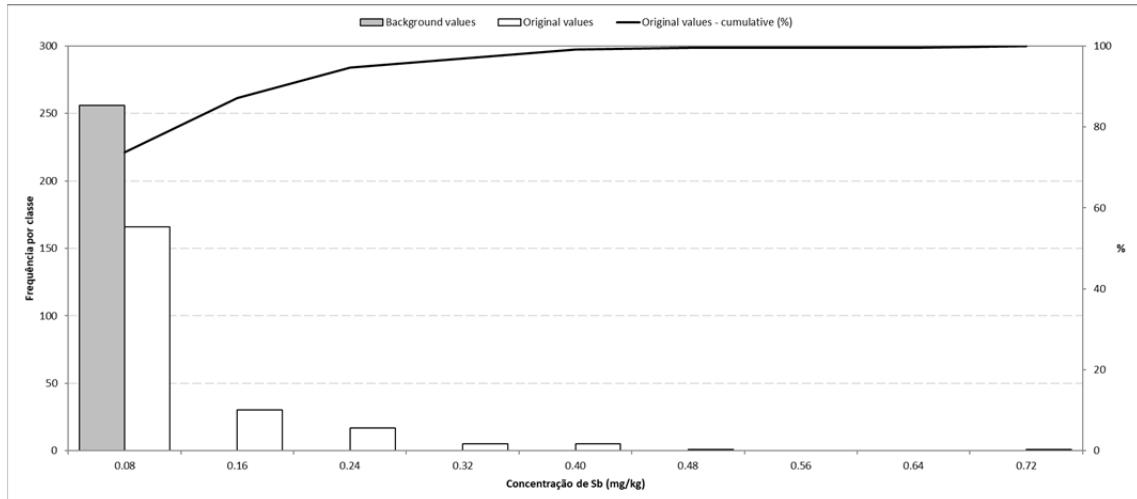
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,050)

Enxofre - S



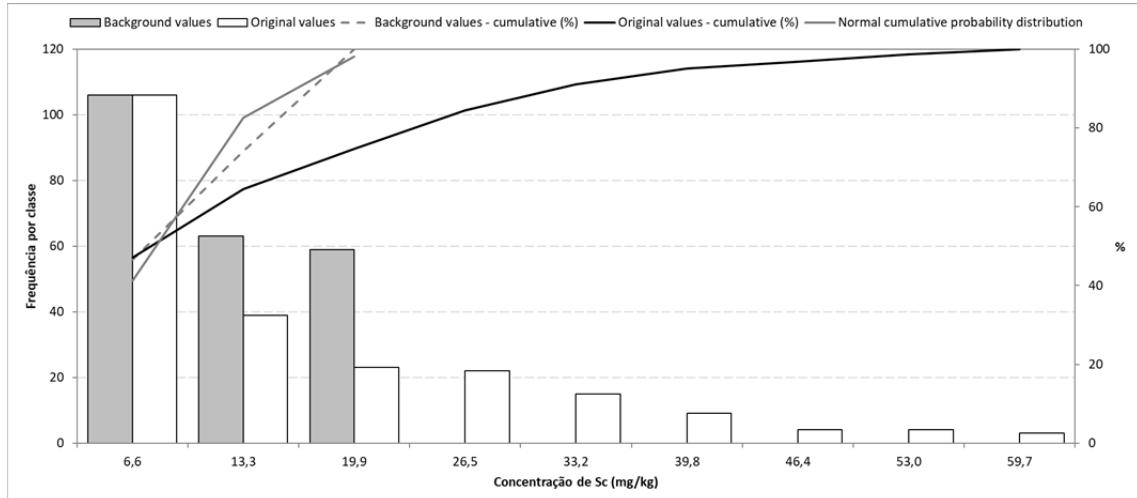
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,050 e T = 0,182)

Antimônio - Sb



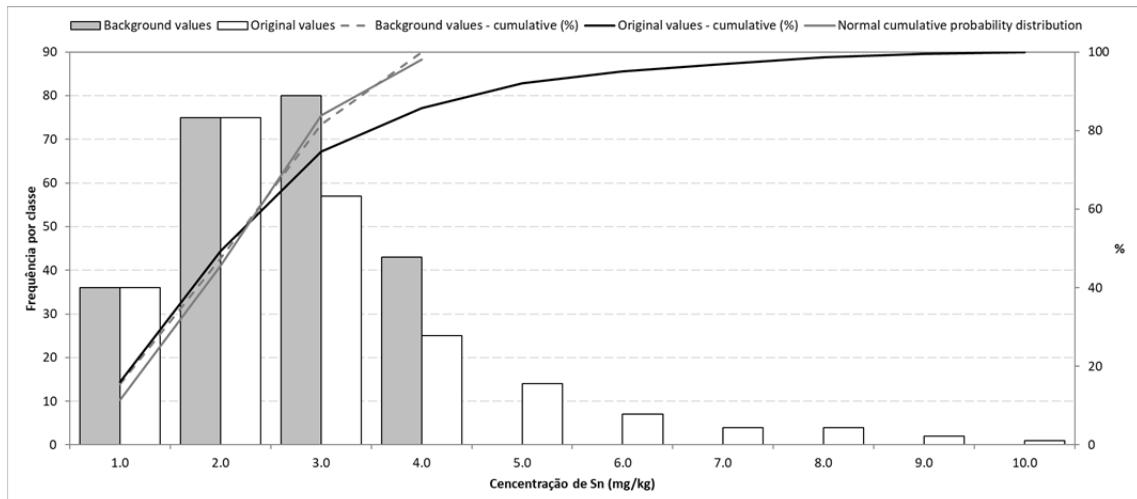
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,055 e T = 0,00)

Escândio - Sc



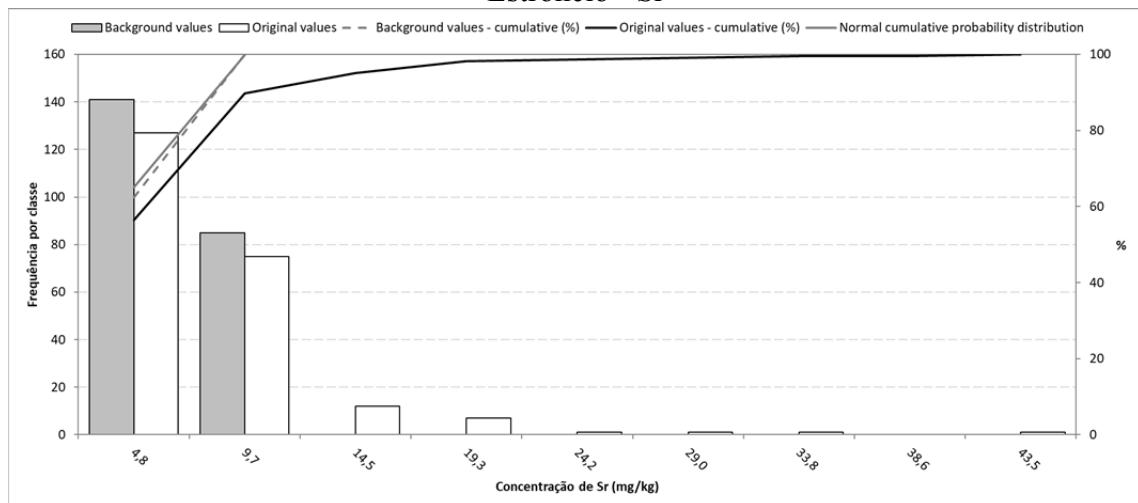
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,084)

Estanho – Sn



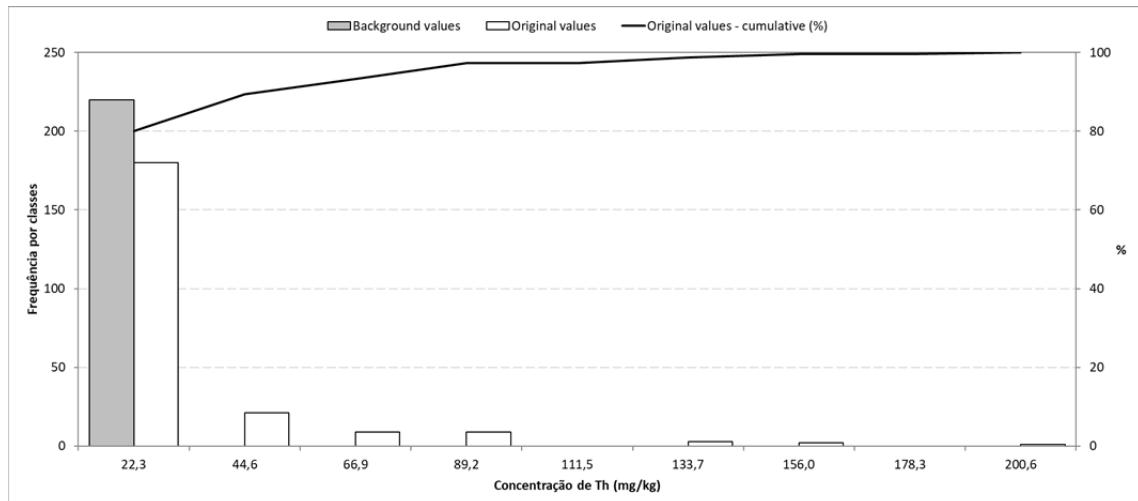
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,040)

Estrôncio - Sr



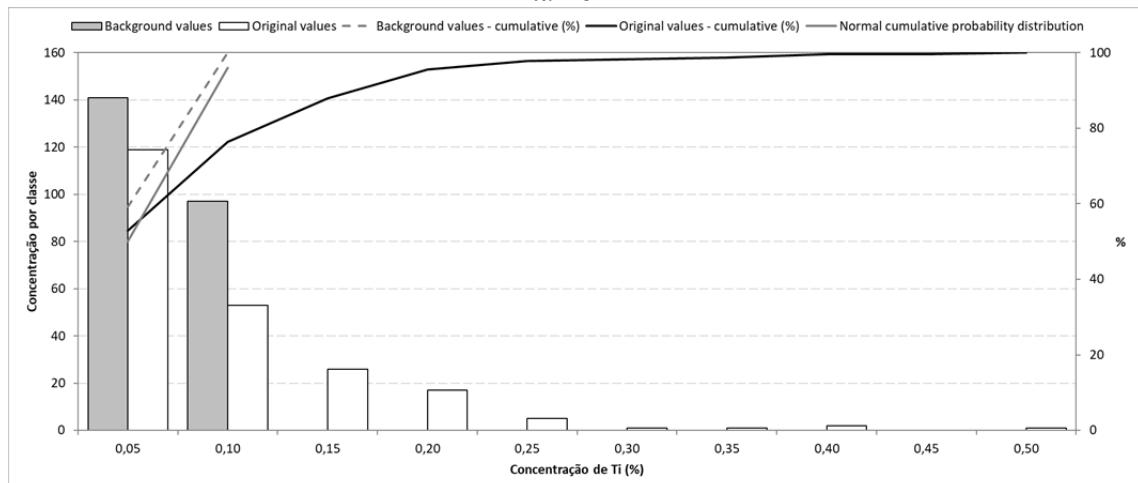
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,027)

Tório - Th



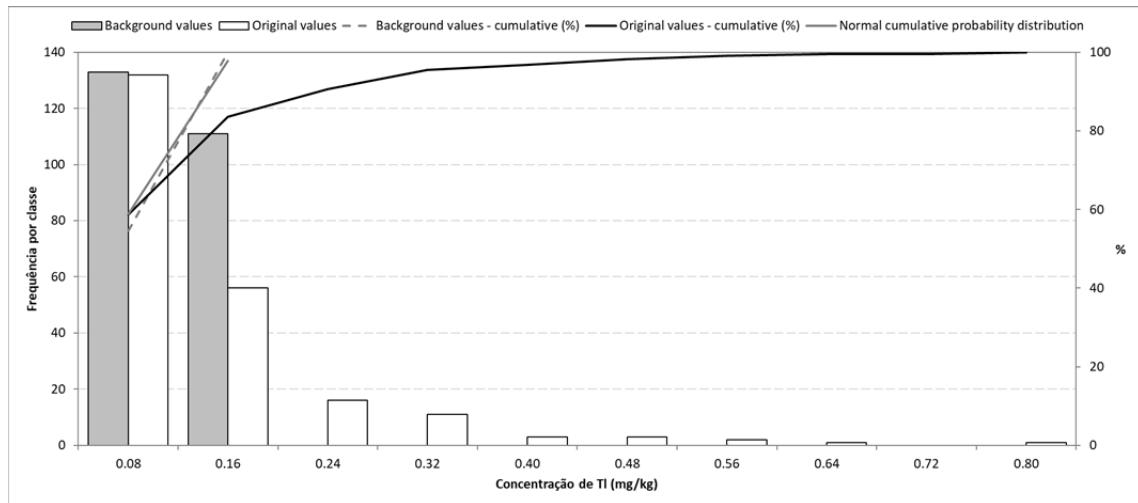
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,060 e T = 0,003)

Titânio - Ti



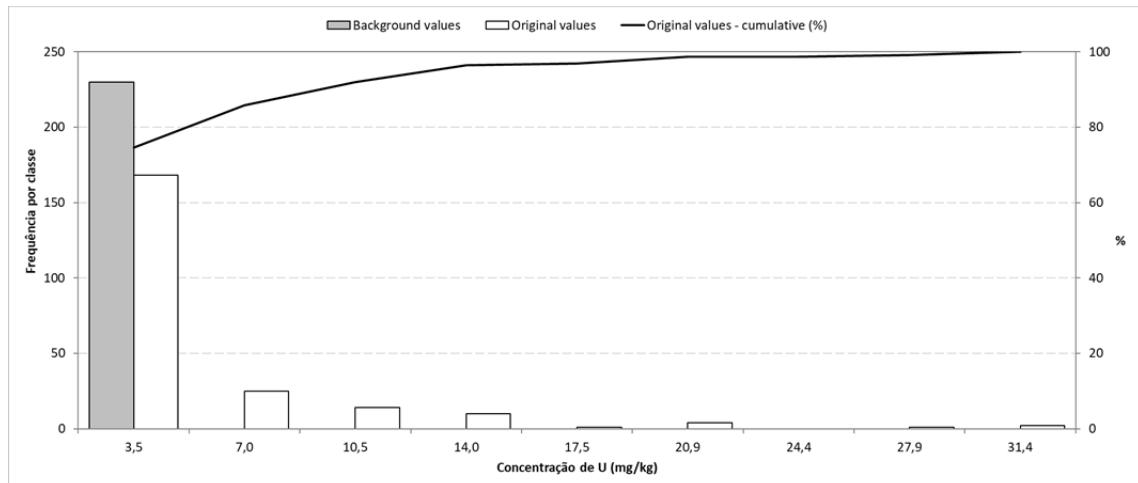
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,057 e T = 0,092)

Tálio - Tl



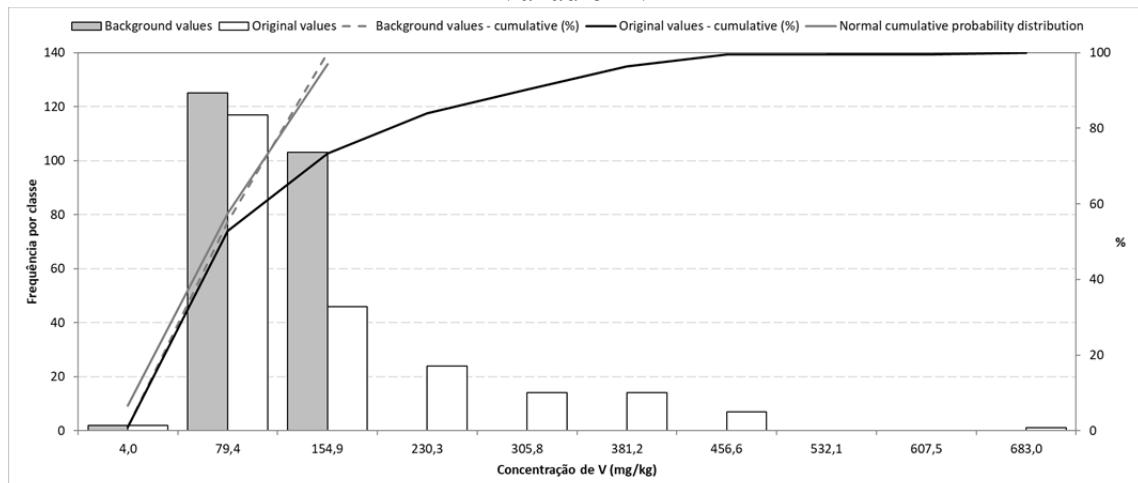
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,057 e T = 0,044)

Urânio - U



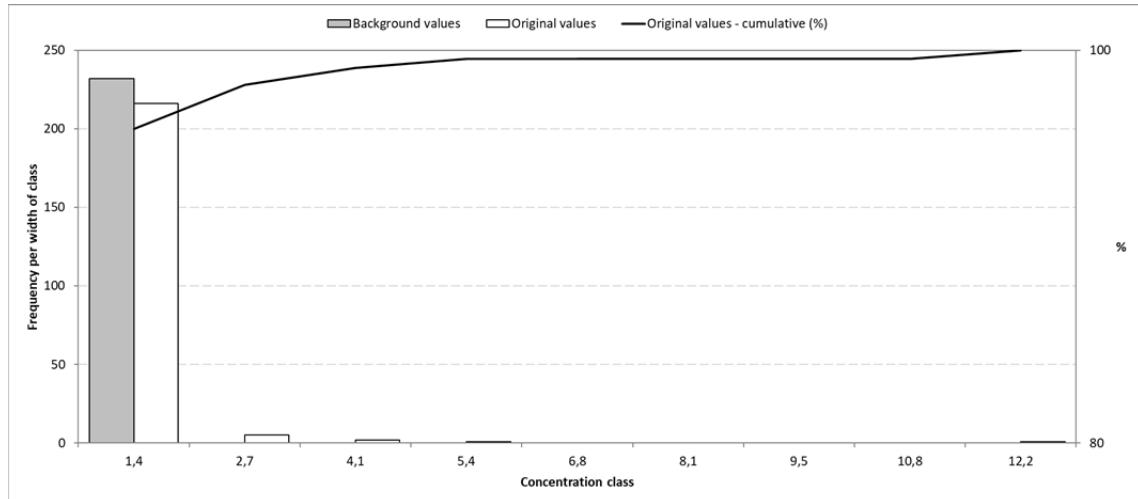
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,011)

Vanádio - V



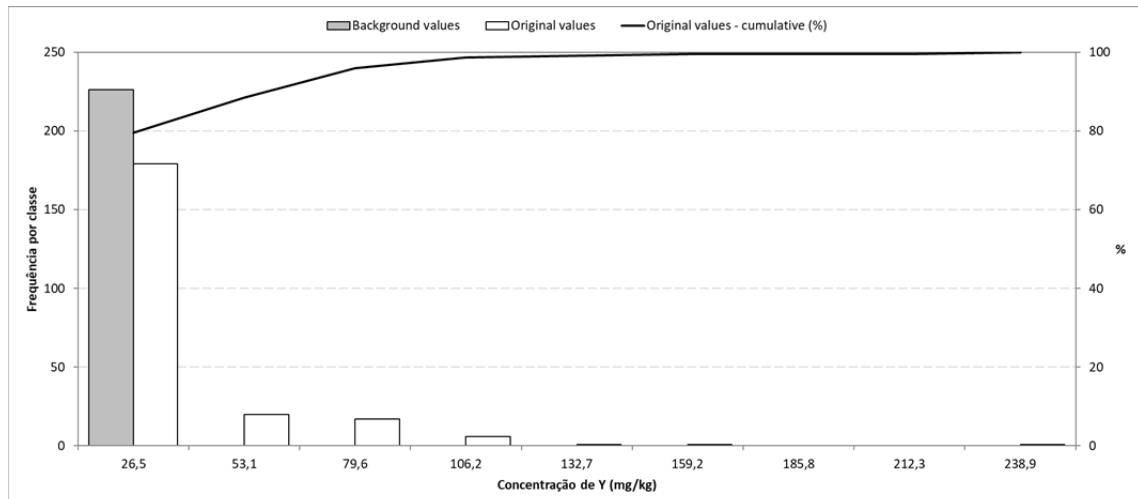
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,057)

Wolframio - W



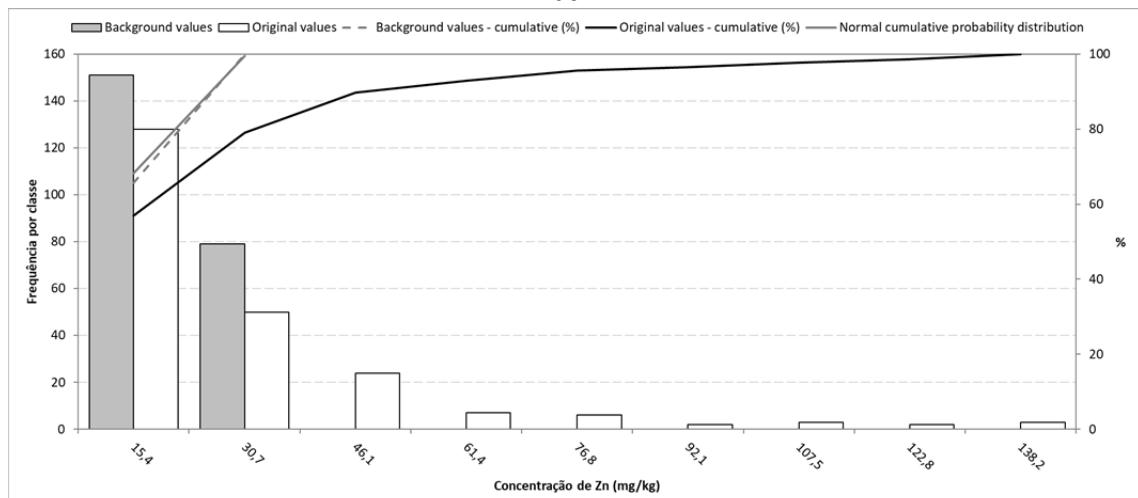
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,00)

Ítrio - Y

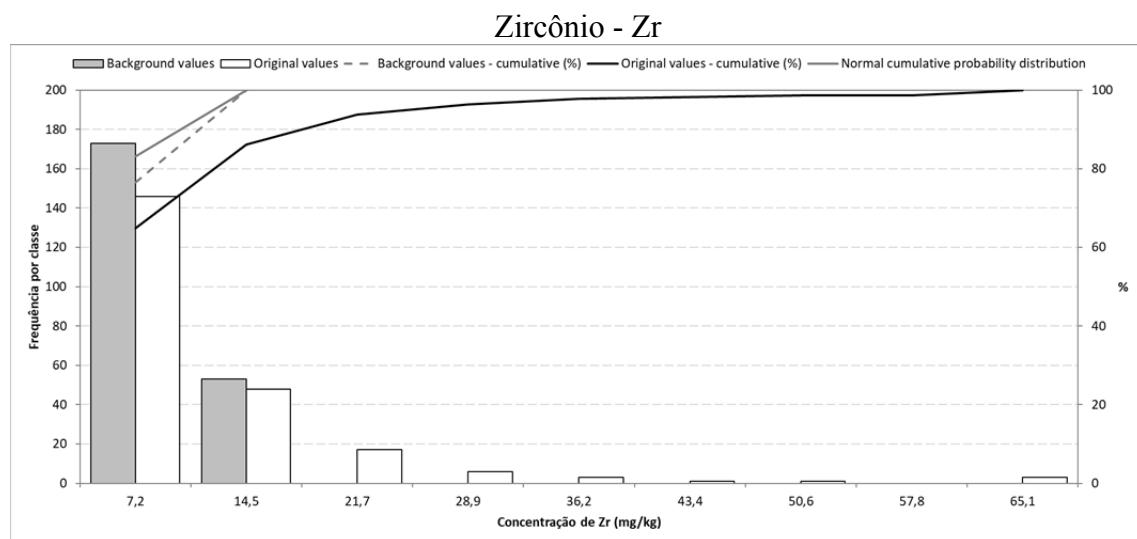


(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,059 e T = 0,00)

Zínco - Zn



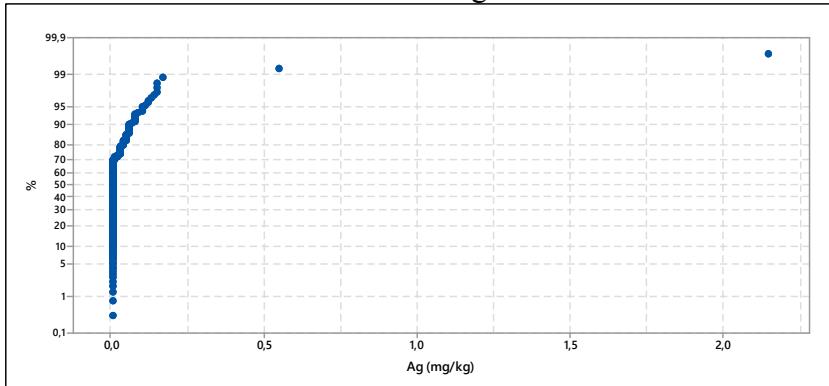
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: T crit. = 0,058 e T = 0,025)



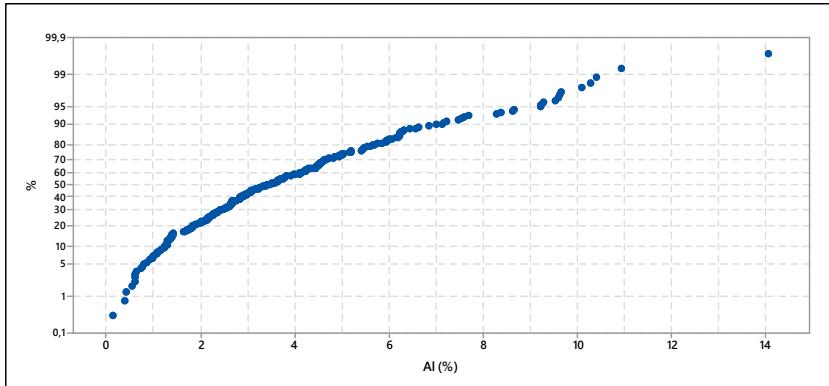
(Teste Lilliefors [$\alpha = 0,05$]: $T_{\text{crit.}} = 0,059$ e $T = 0,066$)

APÊNDICE E - GRÁFICOS DA CURVA DE FREQUÊNCIA ACUMULADA

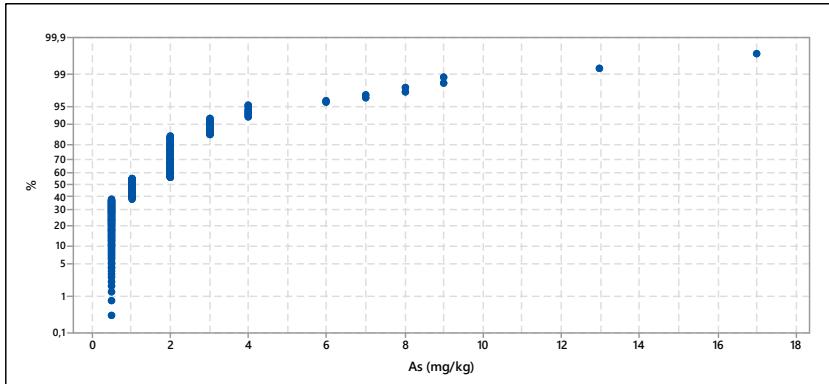
Prata - Ag



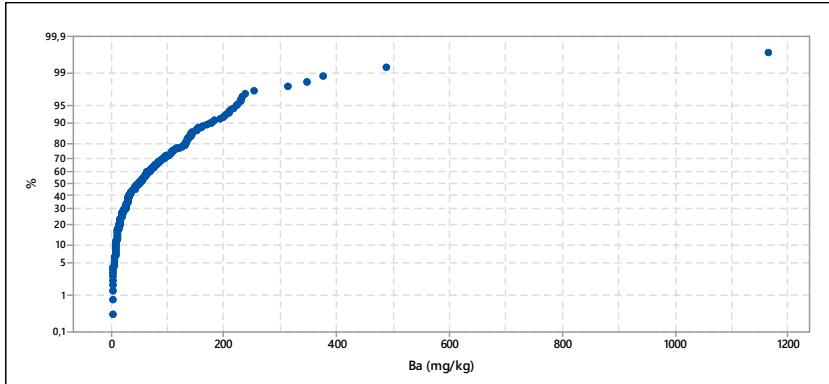
Alumínio – Al

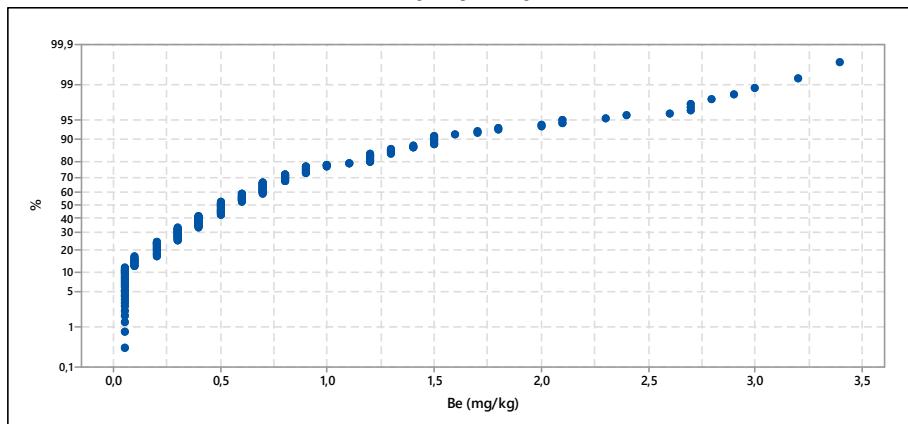
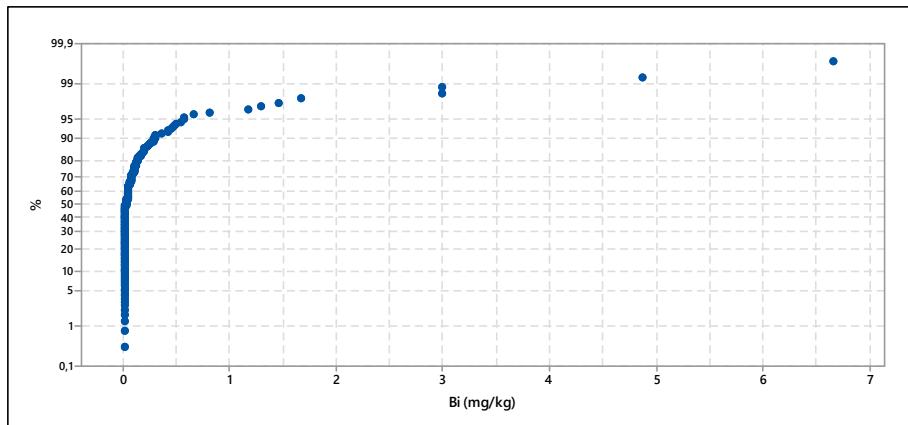
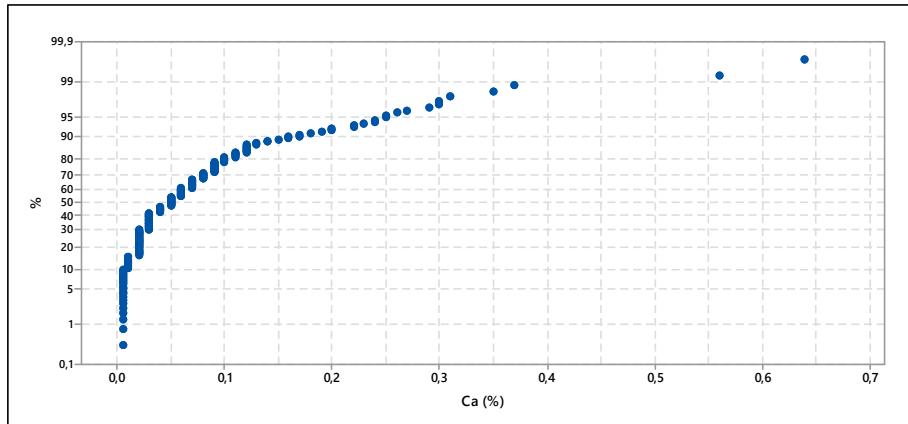
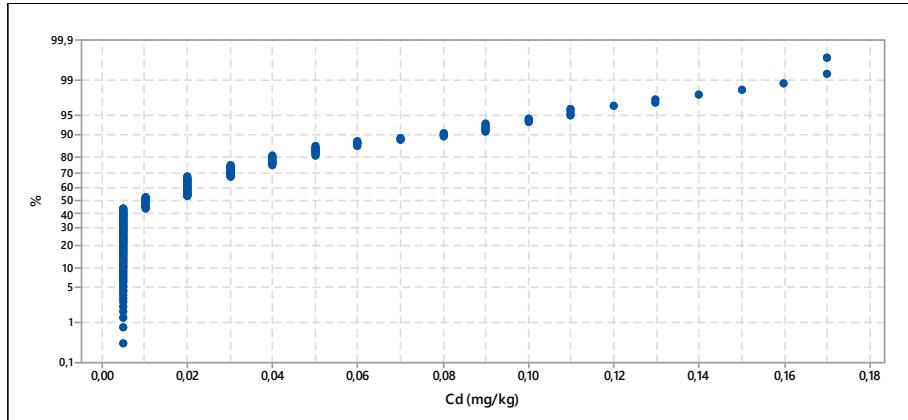


Arsênio – As

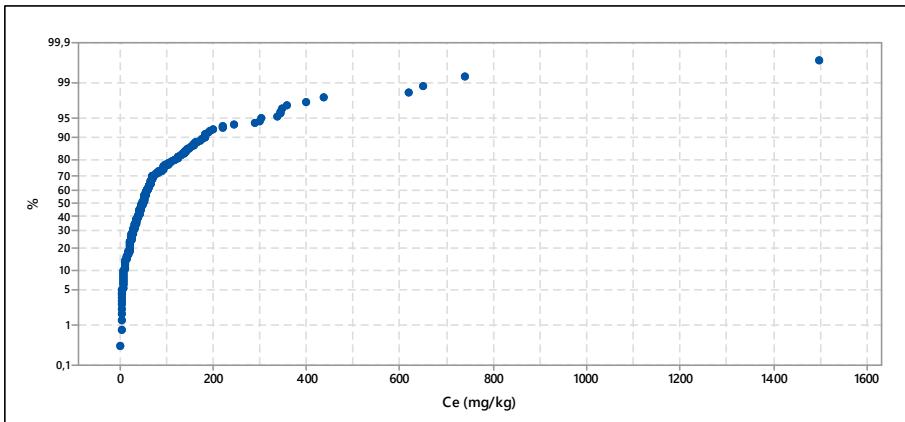


Bártio - Ba

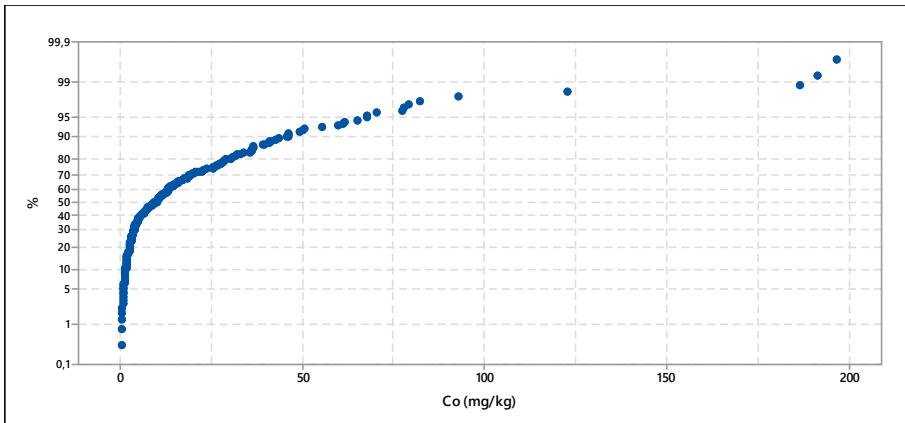


Berilo - Be**Bismuto - Bi****Cálcio - Ca****Cádmio - Cd**

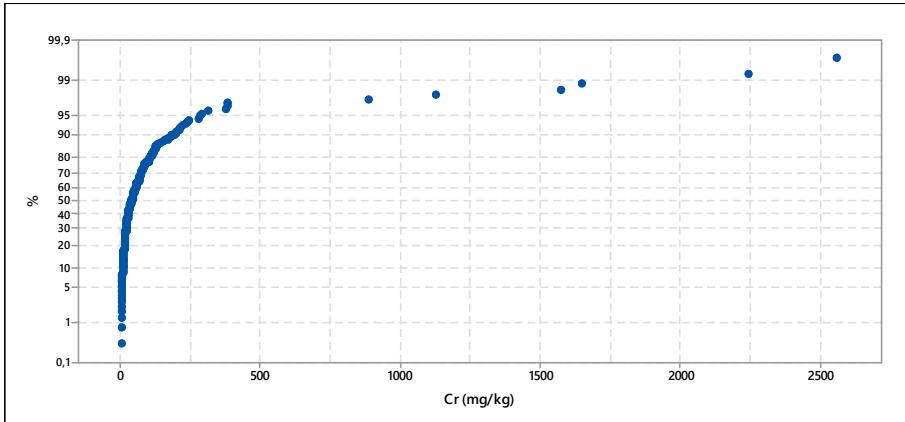
Cério - Ce



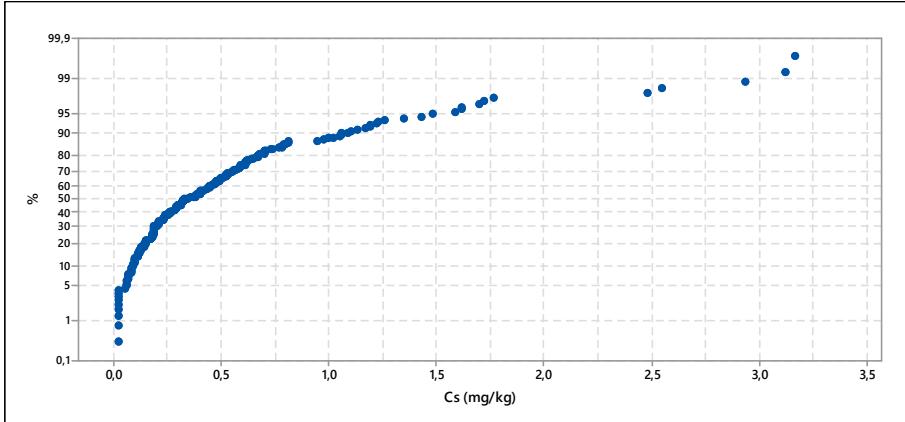
Cobalto - Co

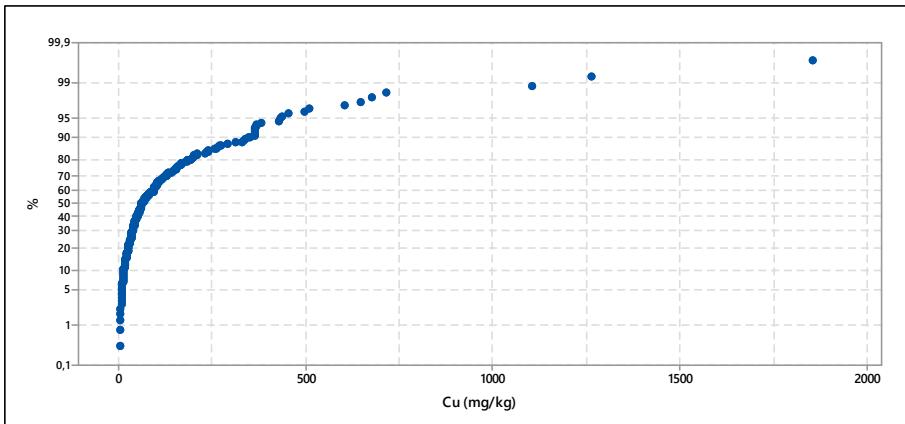
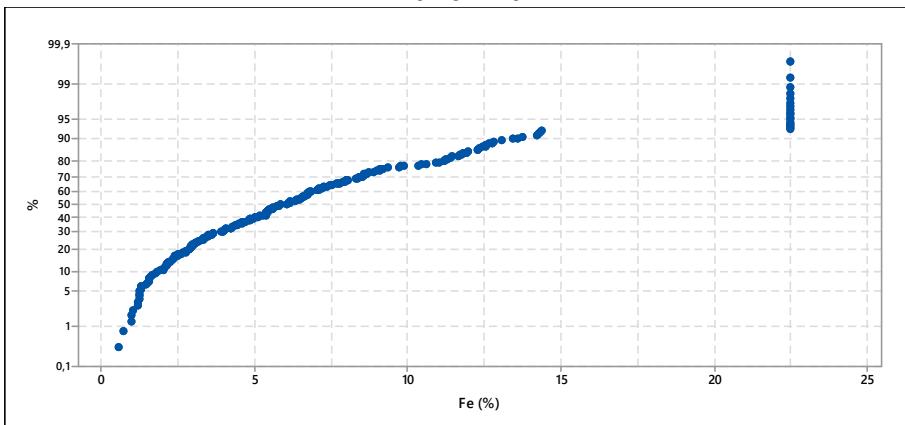
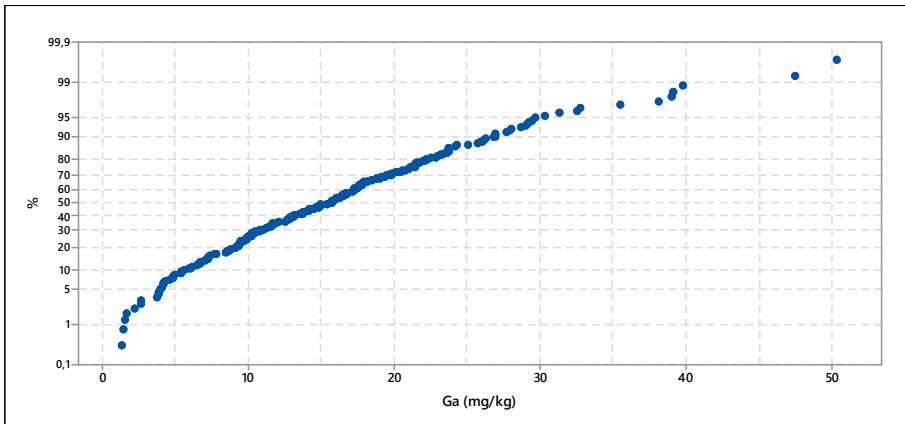
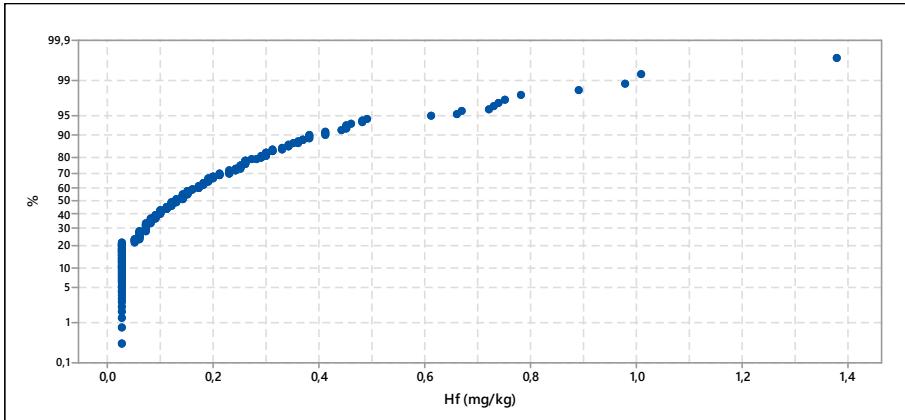


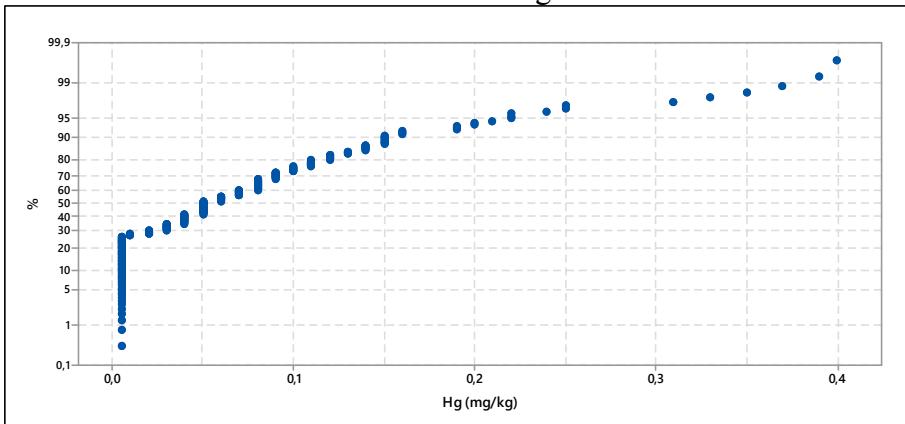
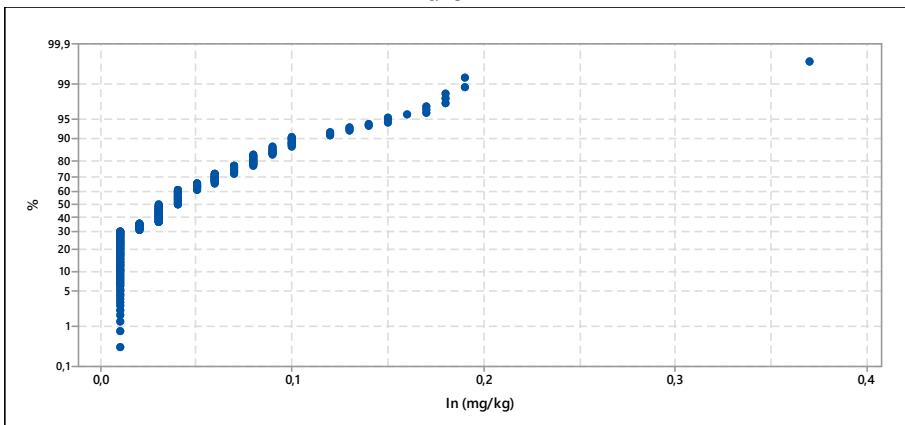
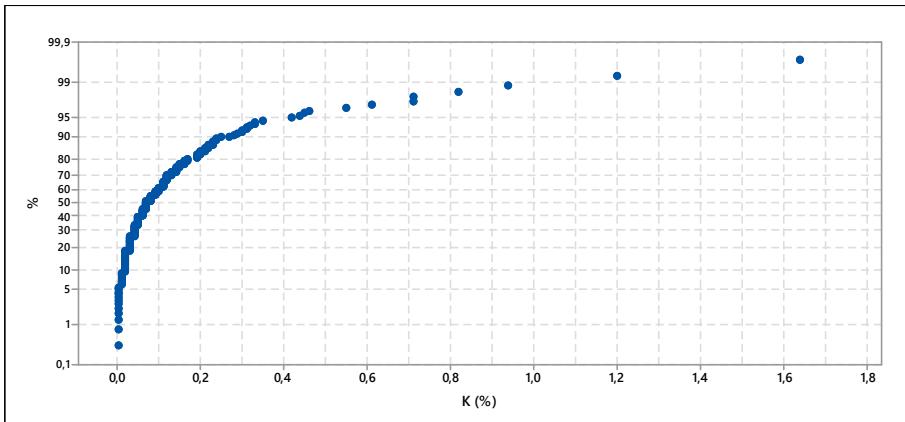
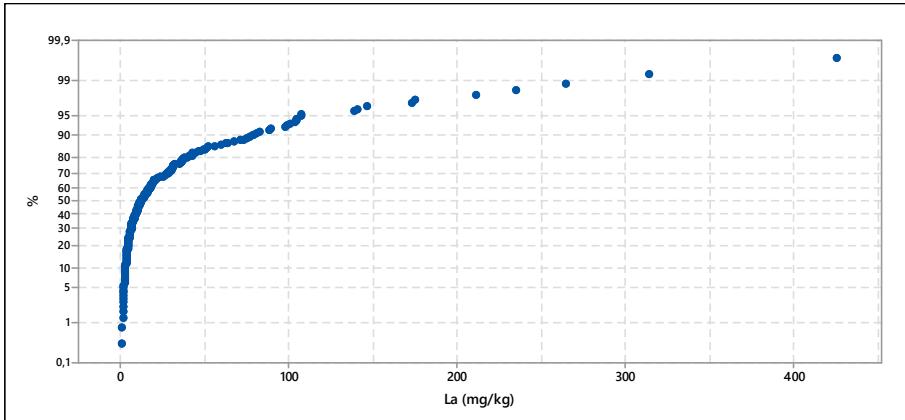
Cromo - Cr

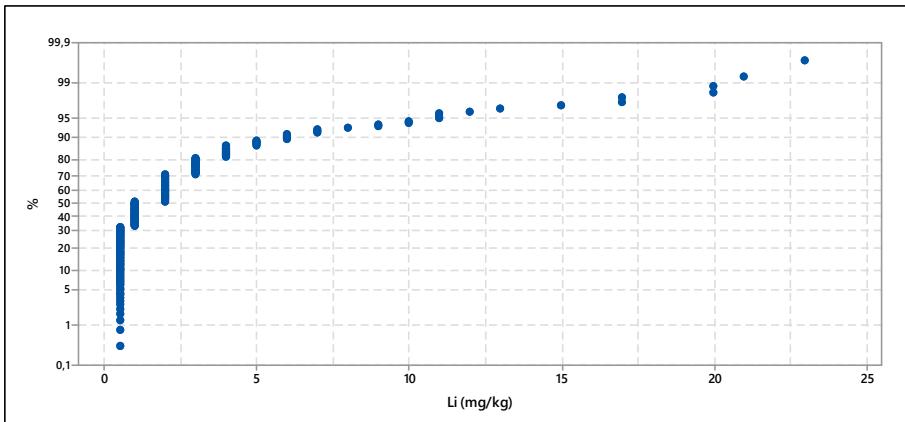
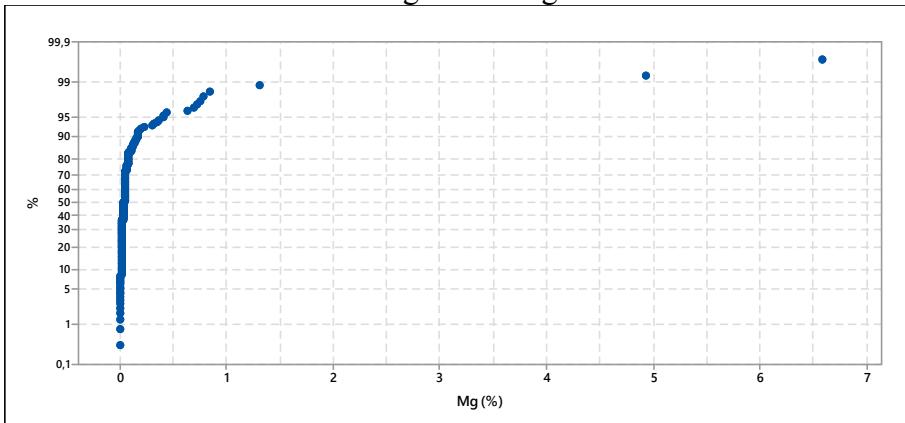
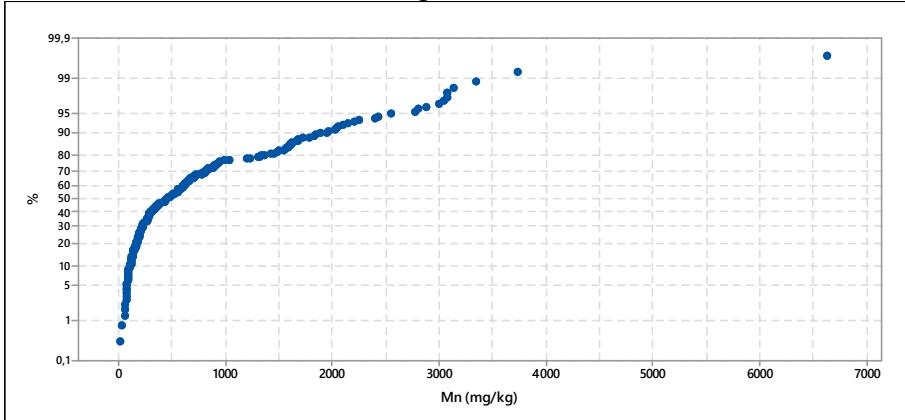
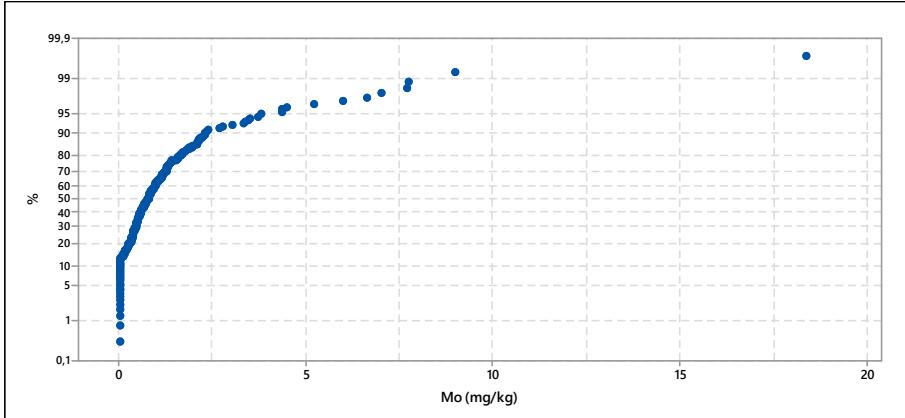


Césio - Cs

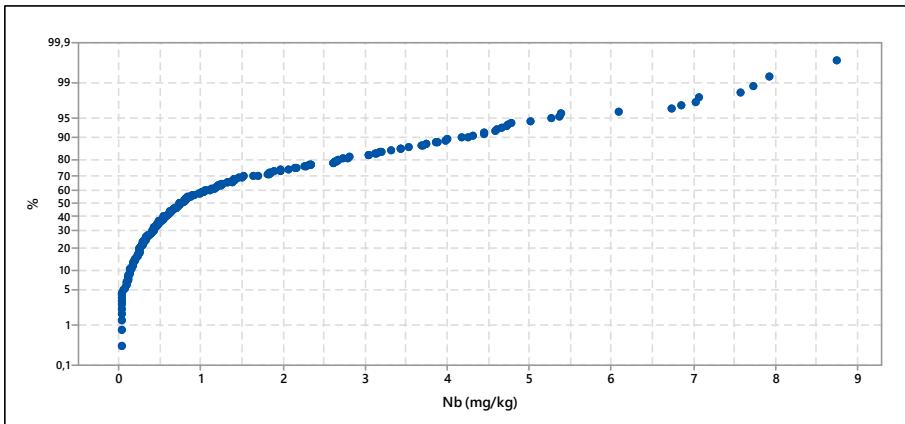


Cobre - Cu**Ferro - Fe****Gálio - Ga****Háfnio - Hf**

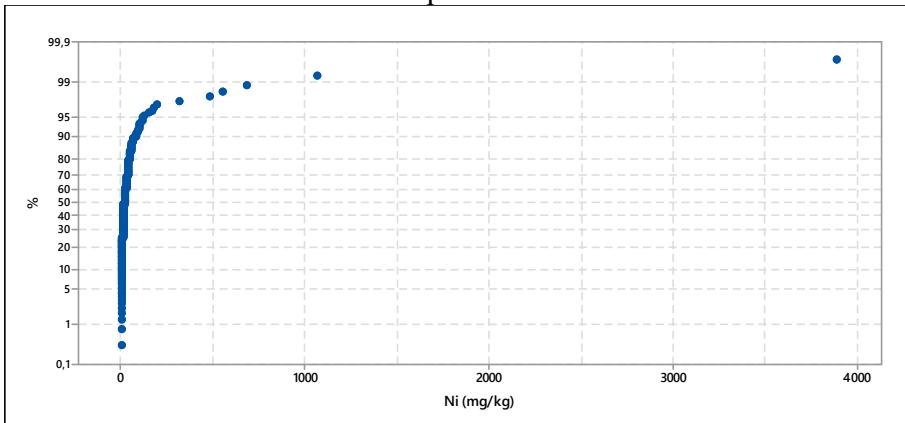
Mercúrio - Hg**Índio - In****Potássio - K****Lantâncio - La**

Lítio - Li**Magnésio - Mg****Manganês - Mn****Molibdênio - Mo**

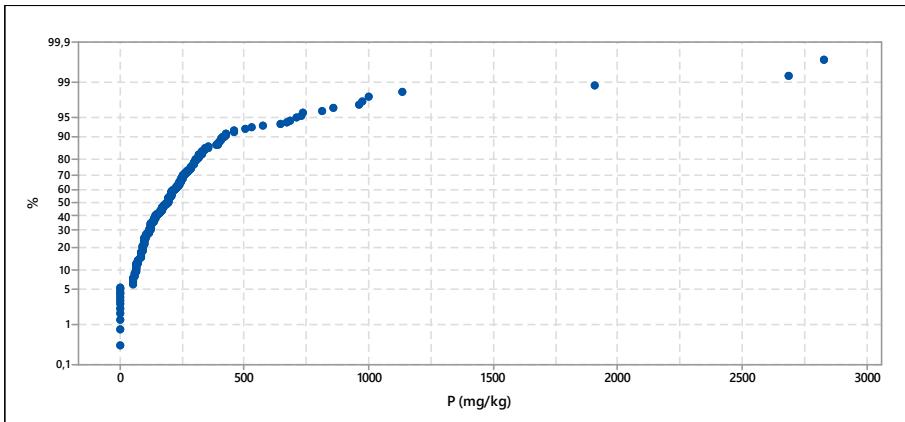
Níobio - Nb



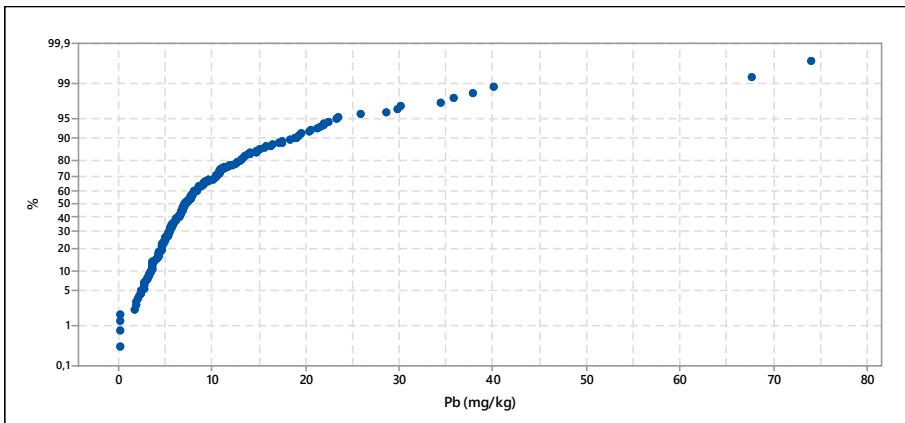
Níquel - Ni

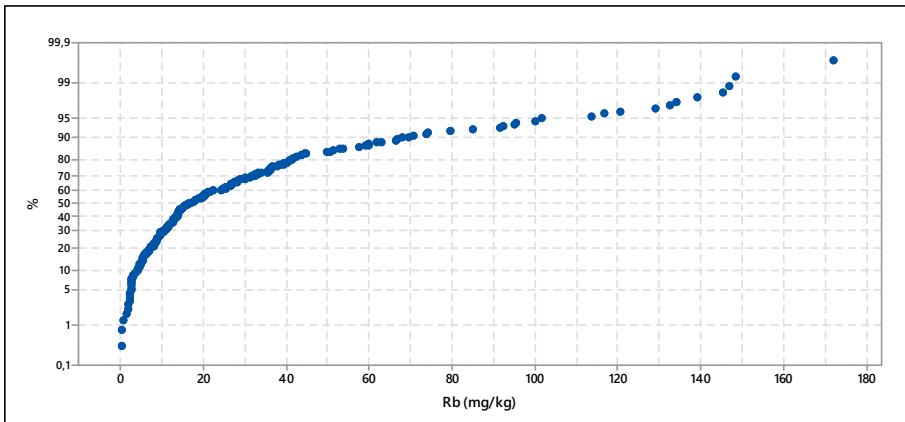
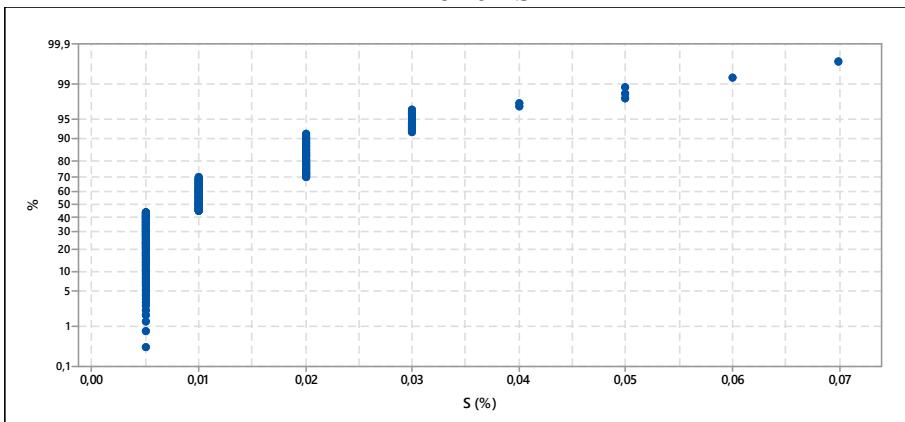
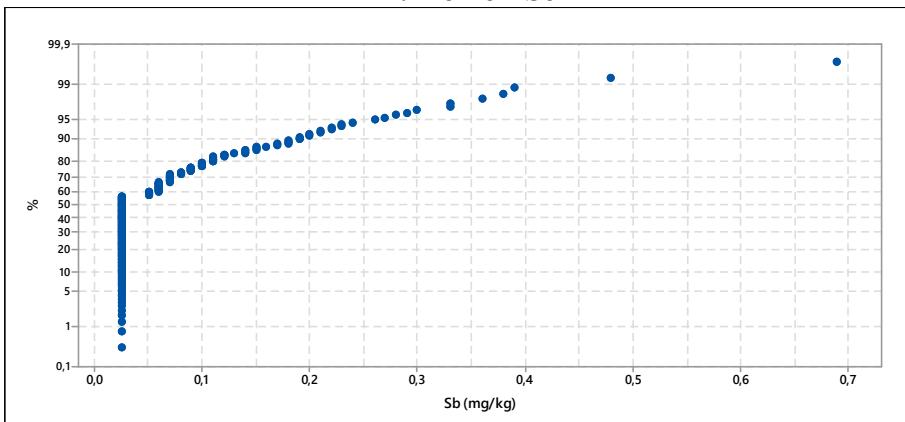
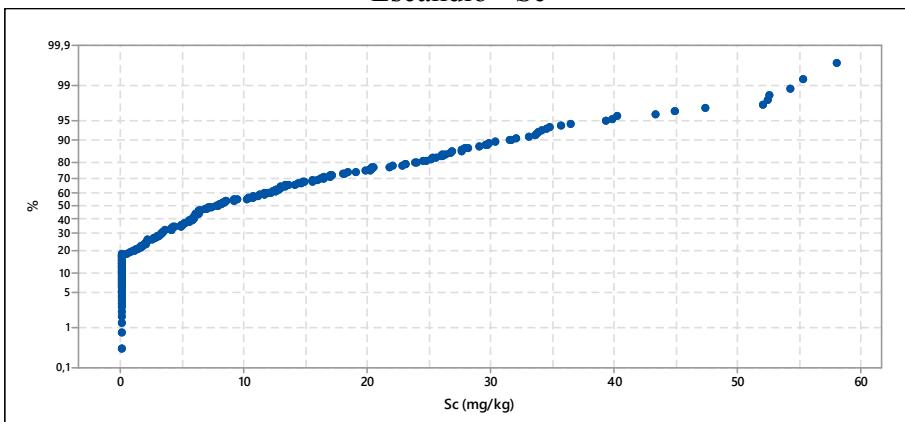


Fósforo - P

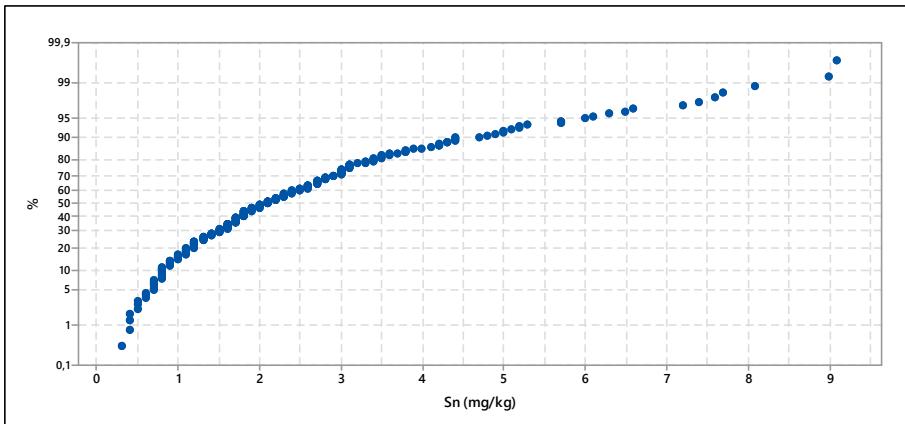


Chumbo - Pb

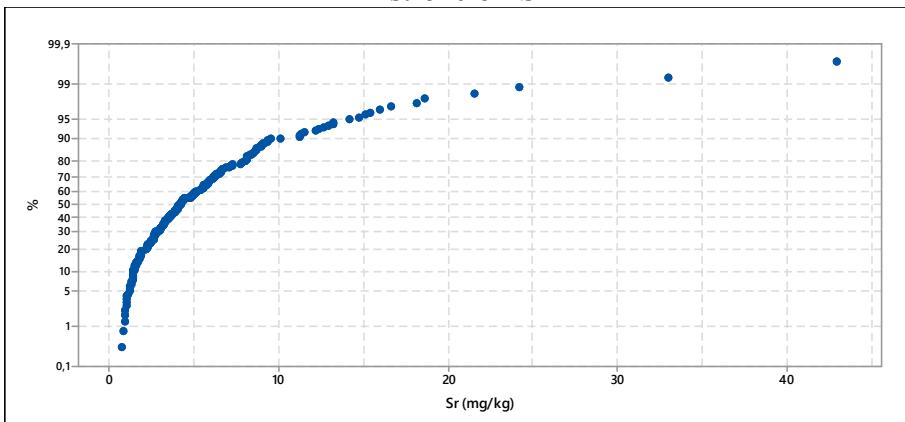


Rubídio - Rb**Enxofre - S****Antimônio - Sb****Escândio - Sc**

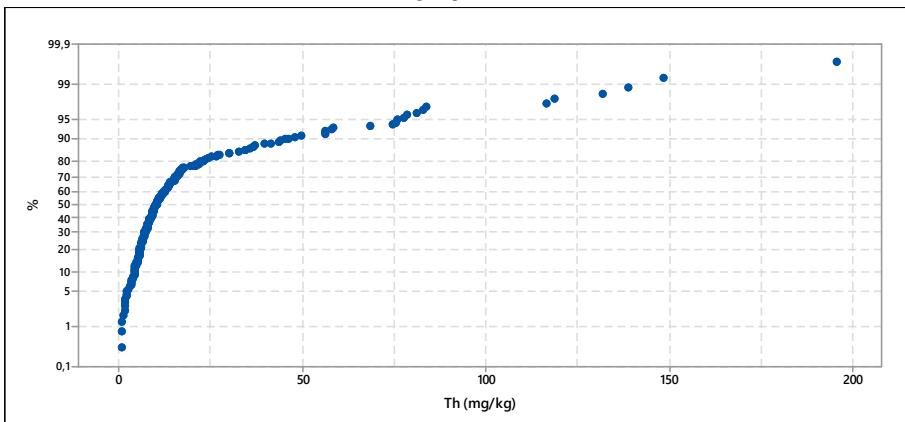
Estanho - Sn



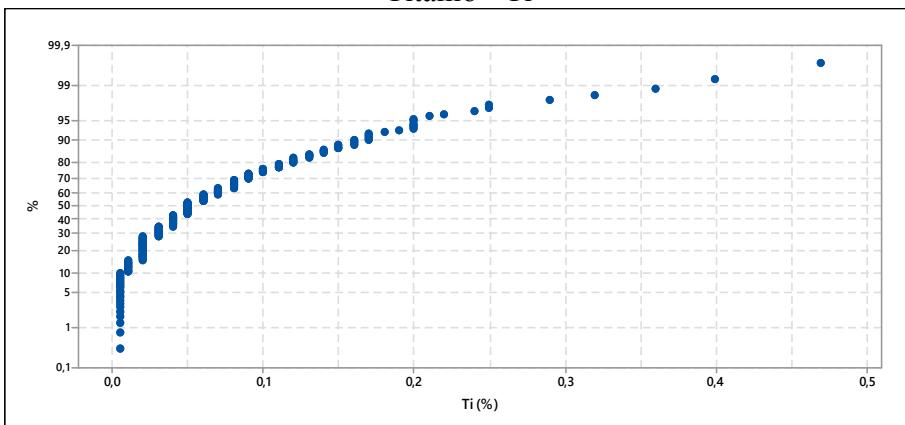
Estrôncio - Sr

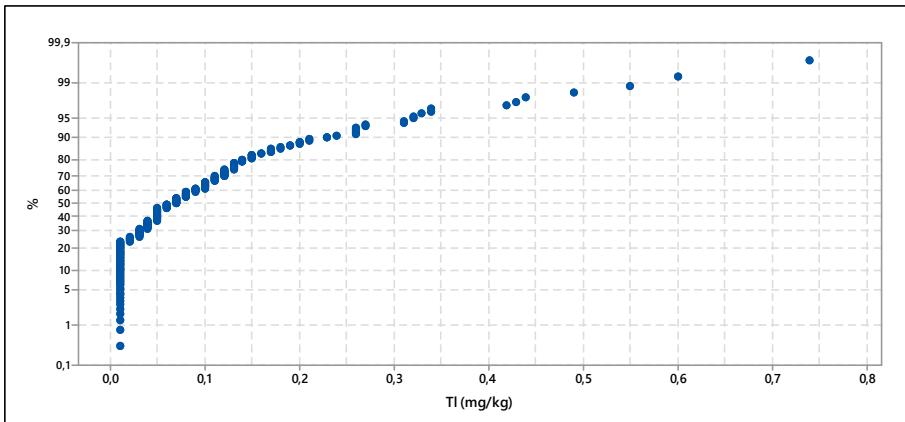
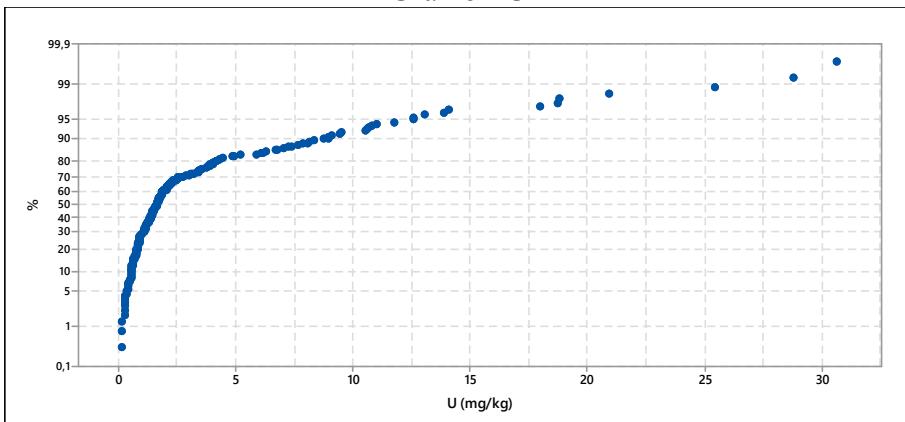
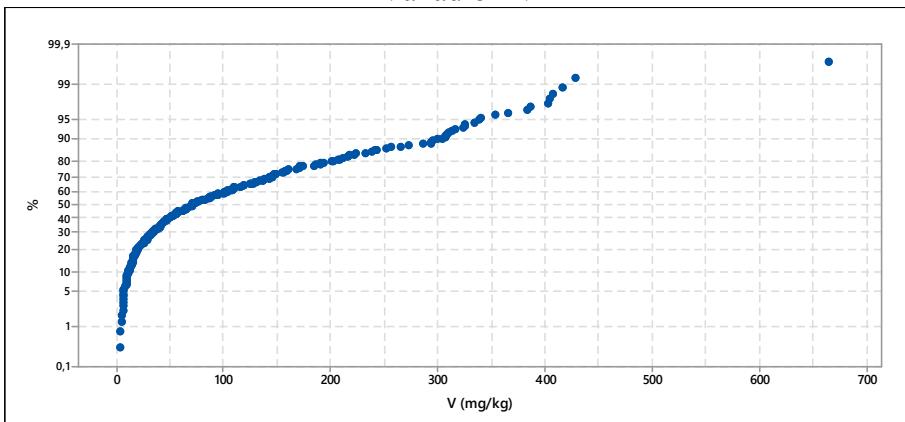
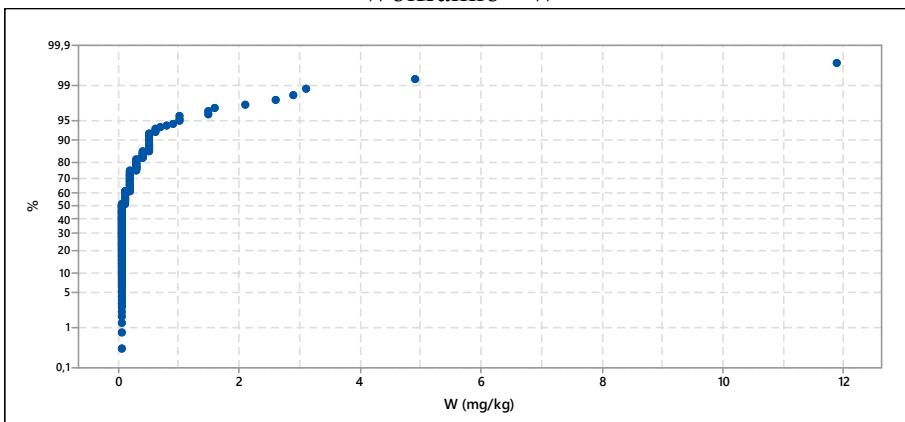


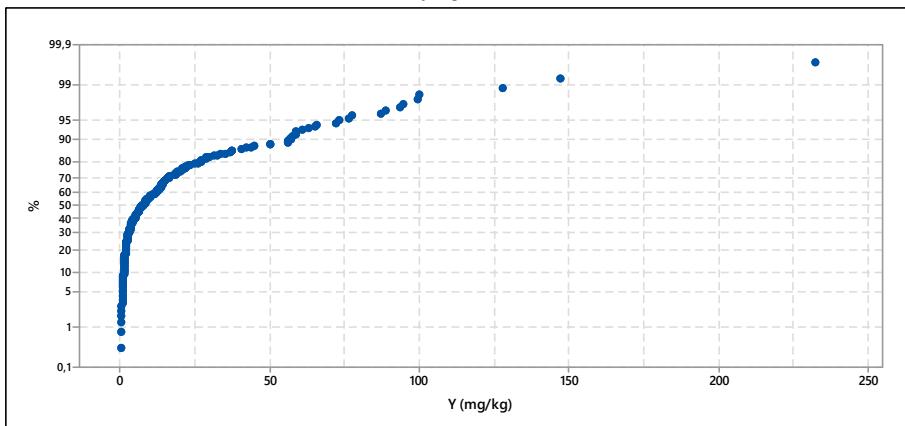
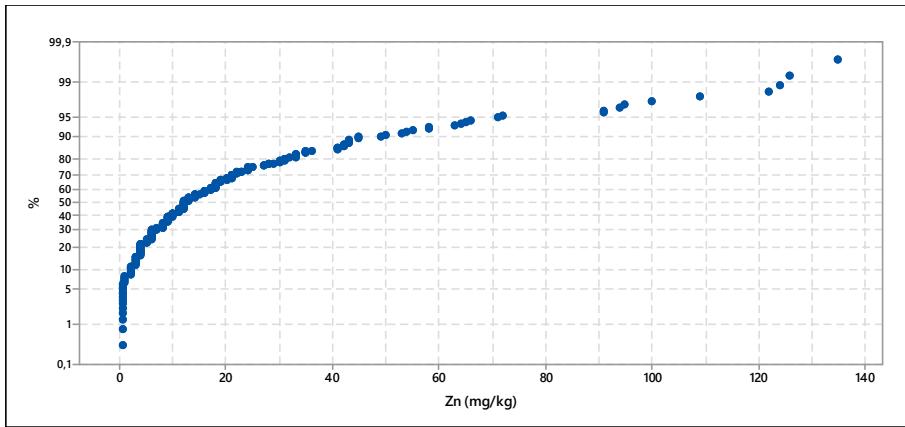
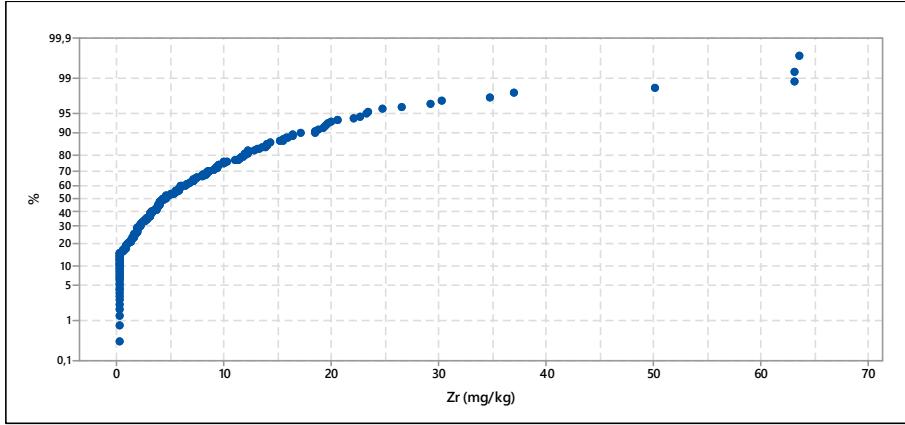
Tório - Th



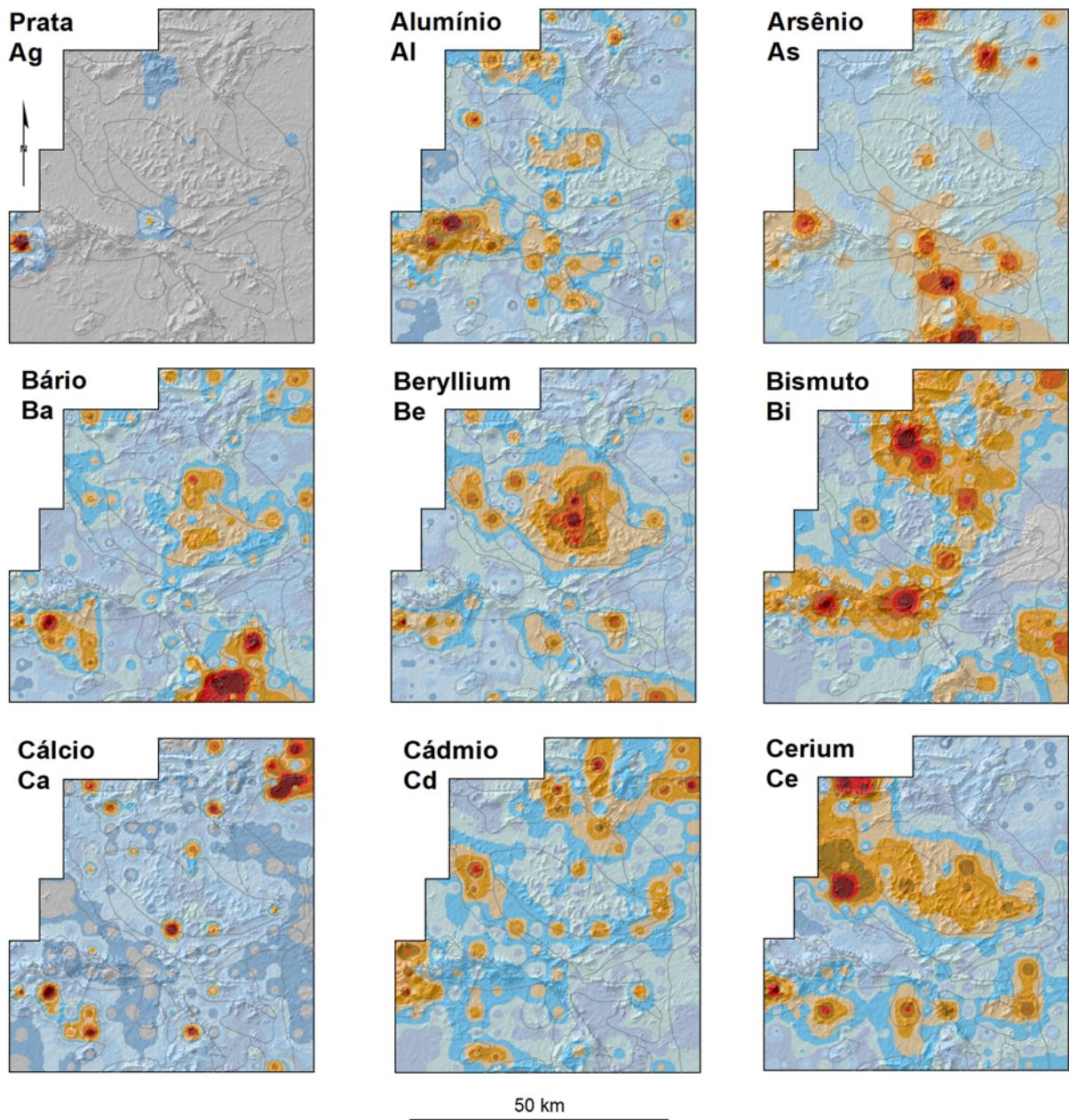
Titânio - Ti



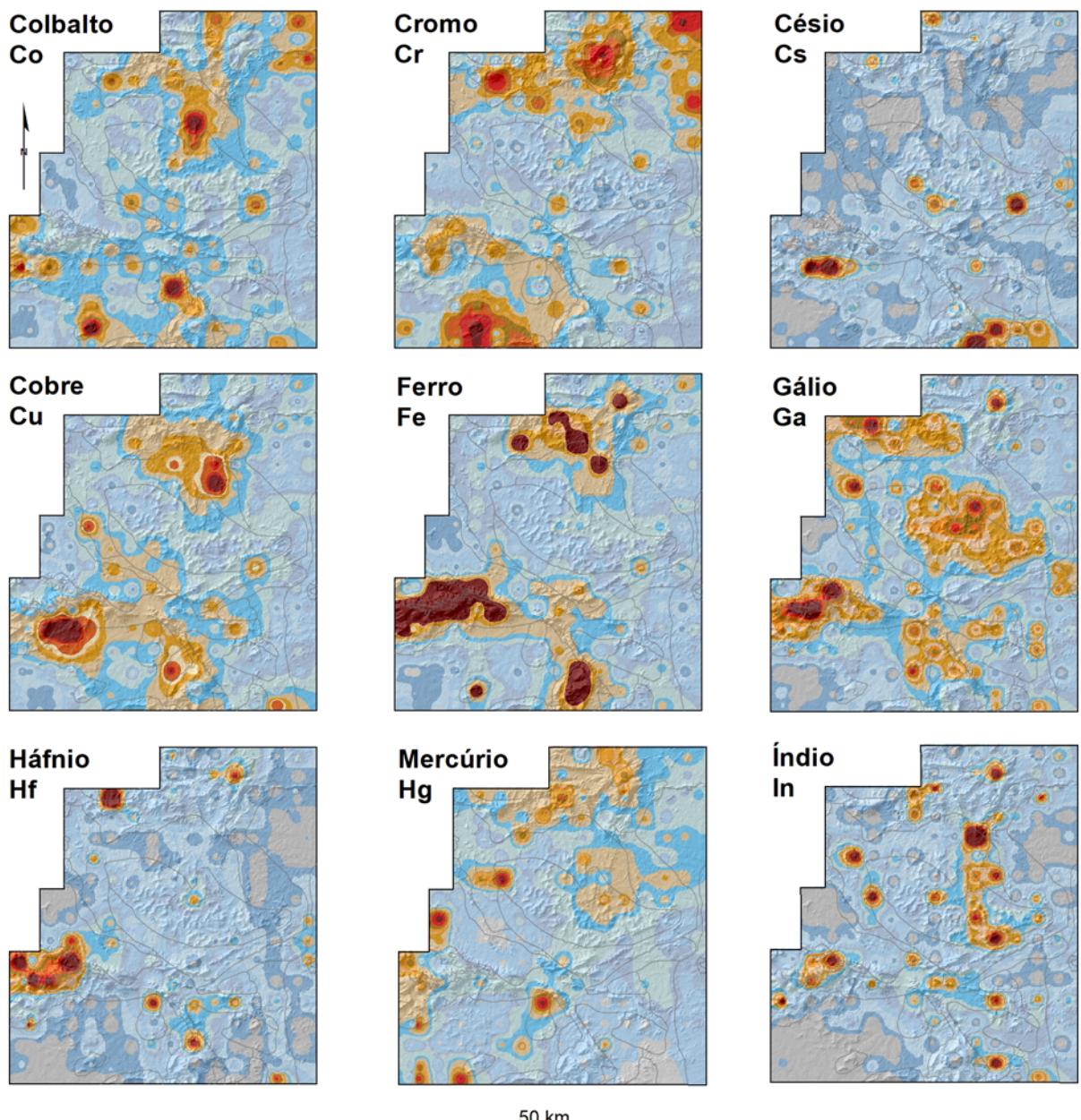
Tálio - Tl**Urânio - U****Vanádio - V****Wolframio - W**

Ítrio - Y**Zínco - Zn****Zircônio - Zr**

APÊNDICE F - MAPAS GEOQUÍMICOS (ISOVALORES)



	Min	5%	15%	25%	40%	50%	65%	75%	85%	90%	91%	93%	95%	97%	98%	Max
Ag (mg/kg)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.05	0.06	0.08	0.08	0.11	0.14	0.15	2.15
Al (%)	0.13	0.82	1.42	2.18	2.87	3.41	4.47	5.19	6.23	7.14	7.40	8.31	9.21	9.64	10.19	14.07
As (mg/kg)	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	1.0	1.0	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	4.0	4.0	7.2	8.5	17.0
Ba (mg/kg)	2.5	6.0	11.9	18.0	32.4	50.0	77.8	109.0	142.2	178.6	189.9	210.0	223.4	240.7	330.3	1167.0
Be (mg/kg)	0.05	0.05	0.10	0.30	0.40	0.50	0.70	0.90	1.30	1.50	1.57	1.84	2.24	2.70	2.85	3.40
Bi (mg/kg)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.06	0.11	0.19	0.31	0.35	0.47	0.58	1.33	2.30	6.67
Ca (%)	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.03	0.05	0.07	0.09	0.12	0.17	0.19	0.22	0.25	0.30	0.33	0.64
Cd (mg/kg)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.04	0.05	0.08	0.09	0.09	0.11	0.13	0.14	0.17
Ce (mg/kg)	1.3	5.9	13.2	24.4	37.9	48.4	65.4	92.8	145.0	183.5	188.9	225.7	326.5	367.3	524.4	1500.0



	Min	5%	15%	25%	40%	50%	65%	75%	85%	90%	91%	93%	95%	97%	98%	Max
Co (mg/kg)	0.30	0.80	1.90	3.10	5.58	9.50	15.89	25.80	36.41	46.08	48.18	59.97	67.60	79.80	107.36	197.00
Cr (mg/kg)	3.00	6.00	11.00	16.00	27.00	39.00	66.80	85.00	127.10	196.80	204.94	235.36	288.20	493.10	1342.16	2562.00
Cs (mg/kg)	0.03	0.06	0.12	0.19	0.26	0.34	0.50	0.61	0.79	1.09	1.16	1.24	1.56	1.73	2.51	3.17
Cu (mg/kg)	2.50	7.53	18.29	31.20	47.84	61.40	102.26	151.95	255.87	356.60	363.56	367.22	433.35	611.71	695.05	1856.00
Fe (%)	0.55	1.25	2.34	3.28	5.03	5.83	7.63	9.13	12.26	13.66	14.28	22.50	22.50	22.50	22.50	22.50
Ga (mg/kg)	1.30	4.03	7.30	9.90	13.14	15.70	17.89	21.25	23.80	26.94	27.46	29.02	30.19	36.09	39.15	50.40
Hf (mg/kg)	<0.05	<0.05	<0.05	0.060	0.10	0.13	0.19	0.25	0.34	0.41	0.43	0.46	0.64	0.74	0.83	1.38
Hg (mg/kg)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.04	0.05	0.08	0.10	0.14	0.15	0.16	0.19	0.22	0.26	0.34	0.40
In (mg/kg)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.03	0.04	0.05	0.07	0.09	0.10	0.12	0.13	0.15	0.17	0.18	0.37

