



MESTRADO PROFISSIONAL
USO SUSTENTÁVEL DE RECURSOS NATURAIS EM REGIÕES
TROPICAIS

ALESSANDRA DANIELI MIRANDA DE ARAÚJO

**GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS (As, Cd, Cu, Cr e Ni) NA
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ITACAIÚNAS, PROVÍNCIA
MINERAL DE CARAJÁS/PA**

Belém / PA

ALESSANDRA DANIELI MIRANDA DE ARAÚJO

**GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS (As, Cd, Cu, Cr e Ni) NA
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ITACAIÚNAS, PROVÍNCIA
MINERAL DE CARAJÁS/PA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, do Programa de Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais, do Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITV DS).

Orientador: Roberto Dall'Agnol, Dr
Coorientador: Prafulla Kumar Sahoo, PhD

Belém / PA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

- A663 Araújo, Alessandra Danieli Miranda de
 Geoquímica ambiental de elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cu, Cr e Ni) na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas, província mineral de Carajás/PA / Alessandra Danieli Miranda de Araújo – Belém: 2021.
 95 p. : il.
- Dissertação (Mestrado em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais) - Instituto Tecnológico Vale, 2021.
 Orientador: Roberto Dall'Agnol, Dr.
 Coorientador: Prafulla Kumar Sahoo, Dr.
1. Geoquímica - metais pesados. 2. Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas. 3. Mineração - Serra dos Carajás (PA). I. Dall'Agnol, Roberto. II. Sahoo, Prafulla Sahoo. III. Título.

CDD 23. ed. 622.752098115

Bibliotecária responsável: Nisa Gonçalves / CRB 2 – 525

ALESSANDRA DANIELI MIRANDA DE ARAÚJO

**GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS (As, Cd, Cu, Cr e Ni) NA
BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ITACAIÚNAS, PROVÍNCIA
MINERAL DE CARAJÁS/PA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, do Programa de Mestrado Profissional em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais, do Instituto Tecnológico Vale Desenvolvimento Sustentável (ITV DS).

Data de aprovação:

Banca examinadora:

Roberto Dall'Agnol
Orientador – Dr. Instituto Tecnológico Vale (ITV)

Romulo Simões Angélica
Membro externo – Dr. Universidade Federal do Pará (UFPA)

Antonio Rodrigues Fernandes
Membro externo – Dr. Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA)

DEDICATÓRIA

Dedico mais esta produção à minha família:
Márcio (esposo), Cleide (Mãe), Dilermando
(Pai) e Raquel (irmã).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiro à Deus pela dádiva da vida e o sustento em todos os momentos.

Agradeço ao meu Esposo, Márcio Araújo pelo muito amor constante, apoio fundamental e pela serenidade incontestável diante das diferentes variações de humor que a produção de uma dissertação pode gerar em uma pessoa.

À minha família que é a base de tudo, pai, mãe e irmã, cada um me ajudou de um jeito diferente para que a conclusão desta etapa fosse possível e agradável.

Aos meus orientadores Roberto Dall’Agnol e Prafulla Kumar Sahoo, pelos conselhos, correções, estima e por manterem o diálogo aberto e sempre disponível durante todo esse percurso.

À Gabriel Negreiros Salomão, pela sabedoria, bom humor e apoio sempre presente nesta etapa da minha vida.

À Renato Oliveira da Silva Junior, pela inestimável amizade, inúmeros aprendizados e por ser um nato incentivador de pessoas.

Aos meus “companheiros da biblioteca”: Felipe, Josiney (menino Ney) e Dani que dividiram tantos momentos comigo, e que muitas vezes tiraram de mim o peso desse processo e o tornaram prazeroso.

Ao grupo de Geologia Ambiental e de Recursos Hídricos do ITV, que juntos me motivaram continuamente para a realização desta pesquisa.

À todos que direta e indiretamente me deram forças e suporte para que este sonho fosse possível.

RESUMO

Foi efetuado estudo do comportamento geoquímico de cinco Elementos Potencialmente Tóxicos (EPT), arsênio (As), cádmio (Cd), cobre (Cu), cromo (Cr) e níquel (Ni), em diferentes meios (água superficial, solos e sedimentos de corrente) na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiúnas (BHRI), contida na Província Mineral de Carajás, no estado do Pará. A coleta de amostras na BHRI foi realizada em no ano de 2017 por meio do Projeto de pesquisa “Mapeamento e Background Geoquímico na Bacia do Rio Itacaiúnas”, desenvolvido pelo Instituto Tecnológico Vale. Foi coletado um total de 1429 amostras de águas superficiais durante as estações chuvosa e seca, 761 amostras de sedimentos de corrente, e 2958 amostras de solos em duas profundidades distintas: 0–20 cm (solo superficial) e 30–50 cm (solo subsuperficial). As análises químicas de sedimentos de corrente, água e solos da BHRI e os cálculos de valores de background foram realizadas anteriormente e disponibilizadas para a presente pesquisa. Foram utilizados para tratamento dos dados métodos estatísticos descritivos com o auxílio do programa Excel e do *Software* R Studio. Os resultados indicaram que existem de modo geral nos diferentes domínios geológicos da BHRI contrastes expressivos no comportamento dos elementos estudados. Registraram-se concentrações mais elevadas de As no Cinturão Araguaia, no leste da BHRI, e dos demais elementos na Bacia Carajás, na sua porção centro-oeste. Em termos dos potenciais impactos ambientais que poderiam ser ocasionados pelos EPT estudados, concluiu-se que, apesar da maioria deles apresentarem altos teores em solos, há baixa evidência de riscos ambientais, já que estes solos são ricos em óxidos/ hidróxidos de Mn e Fe que auxiliam na captura destes EPT e limitam a biodisponibilidade de Cu e Ni devido à sua retenção nos solos. Em água, foram verificados teores mais elevados para todos os EPT no período chuvoso, indicando influência sazonal. As condições de pH e oxirredução dominantes na BHRI não favorecem a solubilidade de Cu e nem a ocorrência das espécies mais tóxicas de As e Cr. Três amostras revelaram concentrações de Cd em água acima dos limites recomendados na legislação e podem indicar contaminação ambiental localizada por influência antrópica, mas isso não pôde ser comprovado. O Ni apresenta baixas concentrações em água, o que sugere baixo risco ambiental associado a este elemento. Em sedimentos, tal como em solos, os cinco EPT avaliados tendem a apresentar boa fixação no material particulado e, conseqüentemente, baixa mobilidade. Além disso, As e Cd exibem teores menores do que os limites preconizados pelas normas reguladoras. Concluiu-se que a distribuição espacial, incluindo as anomalias dos EPT selecionados, é regida prioritariamente por fatores geológicos e que há baixo risco ambiental associado a esses elementos na BHRI. As comparações em termos do comportamento geoquímico destes EPT na BHRI com o Quadrilátero Ferrífero (QF) no estado de Minas Gerais revelaram que os cinco EPT apresentam teores mais elevados nas águas superficiais do QF do que na BHRI. Em solos, não há contrastes marcantes entre a BHRI e o QF. No meio de sedimentos de corrente, excetuando o Cinturão Araguaia, as concentrações de As na BHRI são acentuadamente menores do que no QF; Cd exhibe concentrações menores na BHRI do que no QF; Cu tem assinatura geoquímica mais marcante na Província Carajás, em particular, na Bacia Carajás e nas áreas de influência dos cinturões norte e sul do cobre, do que no QF; Cr e Ni exibem de modo geral abundância de mesma ordem na BHRI e no QF. A intensa urbanização e maior densidade de áreas de mineração presentes no QF, potencializaram os riscos de contaminação antrópica e provavelmente favoreceram a maior disponibilização desses elementos na água superficial. Efeitos de contaminação antrópica são pouco expressivos na BHRI. Apesar de serem ambas províncias grandes produtoras de Fe, elas se distinguem em termos metalogenéticos por ser o QF também uma província aurífera que produziu grandes volumes de ouro em sua longa história, enquanto Carajás é uma província cuprífera, onde o ouro tem bem menor expressão. A comparação prévia entre o QF e a BHRI demonstrou maiores contrastes da presença dos elementos em sedimentos de corrente, e em água superficial e baixo contraste em solos. Nota-se também, maior antropização e maiores riscos ambientais associados à área do QF, e contraste geoquímico entre as duas províncias relacionado principalmente ao tipo de exploração mineral predominante em cada uma.

Palavras-chave: metais pesados; bacia do rio Itacaiúnas; bacia amazônica; quadrilátero ferrífero.

ABSTRACT

The geochemical behavior of five Potentially Toxic Elements (PTE), arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), chromium (Cr) and nickel (Ni), was studied in different compartments (surficial water, stream sediments and soils) of the Itacaiúnas River watershed (IRW), located in the Carajás Mineral Province, in the Pará state of Brazil. The sampling survey of BHRI was undertaken along 2017 during the development by the Instituto Tecnológico Vale of the research project "Geochemical mapping and background in the Itacaiúnas River Watershed". A total of 1429 superficial water samples, distributed in the raining and dry seasons, 761 stream sediments samples and 2958 soil samples, from two distinct levels, superficial (0-20 cm) and subsuperficial (30-50 cm), were collected. The chemical analyses and the calculation of background values were done before and were available for this research. For additional statistical handling of data were employed the Excel and R Studio softwares. There is an accentuated contrast of the geochemical behavior of the studied elements in different geological domains of the BHRI. Arsenic display higher contents in the Araguaia Belt, in the east of BHRI, whereas other PTE are concentrated in the Carajás Basin, in the center-western area of BHRI. Despite the generally high content of the studied PTE in soils, there is no evidence of significant environmental risks related to them because the soils of BHRI are enriched in oxides and hydroxides of Fe and Mn that tend to fix these elements reducing their bioavailability. In water, higher contents of all analyzed PTE were registered in the raining season compared to the dry season. The dominant conditions of pH and oxidation-reduction in the BHRI are not favorable for Cu solubilization and for the occurrence of the more toxic varieties of As and Cr. Only three water samples have shown Cd content higher than that indicated in the environmental guidelines. They could result of local anthropic contamination but this needs to be verified. Nickel exhibits low content in water, which suggest low environmental risk related to it. In stream sediments, such as observed in soils, the five selected PTE have the tendency to be fixed in particulate material and, hence, low mobility. Furthermore, As and Cd display contents that are lower than those indicated in the environmental guidelines. It was concluded that the spatial distribution and geochemical anomalies of selected PTE is mostly controlled by geologic setting and lithology and the environmental risk related to them in IRW is low. The comparisons between the geochemical behavior of these PTE in the Carajás Province (CP) and Iron Quadrangle (IQ) in the Minas Gerais state have shown that their contents in water are higher in the IQ compared to the CP, whereas in soils, there are no accentuated contrasts between both provinces. In stream sediments, except for the Araguaia Belt, the As contents are markedly lower in the CP compared to the IQ; cadmium exhibits lower concentrations in the entire CP compared to the IQ; copper display remarkably higher concentrations in the CP, particularly in the Carajás Basin and along the north and south copper belts, compared to the IQ; chromium and nickel show in general similar contents in both provinces. The intense urbanization and higher density of mining areas in the IQ compared to IRW favored anthropic contamination and can explain the more elevated contents of PTE in superficial water in the IQ. Both provinces are characterized by world class iron deposits but they differ by the fact that IQ is also a remarkable gold producer, while CP is a copper province with comparatively limited gold reserves.

Keywords: heavy metals; Itacaiúnas river watershed; amazon basin; iron quadrangle.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Mapa de localização e de uso e ocupação do solo da BHRI.	16
Figura 2 - a) Configuração Geológica b) Subdivisão dos domínios geotectônicos presentes na BHRI c) Geologia da BHRI.	19
Figura 3 - Mapa de localização e geologia simplificada do QF com as associações de litofácies do Supergrupo Rio das Velhas.....	200
Figura 4 - Mapa de amostragem de solos da BHRI.....	244
Figura 5 - Mapa de amostragem de água superficial da BHRI na estação chuvosa	266
Figura 6 - Mapa de amostragem de sedimentos de corrente da BHRI.....	27
Figura 7 - Desenho esquemático exemplificando a estrutura de um gráfico do tipo boxplot.....	300
Figura 8 - Gráficos EDA dos EPT na BHRI nos três meios de estudo: a) Arsênio; b) Cádmio; c) Cromo d) Cobre e) Níquel log-normalizados.....	40
Figura 9 - Boxplots das concentrações dos elementos estudados em água superficial na BHRI após transformação logarítmica dos dados.	43
Figura 10 - Boxplots das concentrações dos elementos estudados em solos na BHRI após transformação logarítmica dos dados.....	433
Figura 11 - Boxplots das concentrações dos elementos estudados em sedimentos de corrente na BHRI após transformação logarítmica dos dados.	44
Figura 12 - Mapas de distribuição geoquímica do Arsênio	45
Figura 13 - Mapa de distribuição geoquímica do Cádmio na BHRI.	477
Figura 14 - Mapa de distribuição geoquímica do Cobre na BHRI.....	499
Figura 15 - Mapa de distribuição geoquímica do Cromo na BHRI.....	51
Figura 16 - Mapa de distribuição geoquímica do Níquel na BHRI.	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Caracterização metodológica de amostragem dos dados secundários. 322	
Tabela 2 - Estatística descritiva dos elementos potencialmente tóxicos As, Cd, Cr, Cu e Ni.....	388
Tabela 3 - Teste de Man–Whitney para os elementos estudados aplicado em amostras das duas estações em água superficial e das duas profundidades em solos.	42
Tabela 4 - Estimativa de valores de Background e baseline calculados por diferentes métodos para os domínios geotectônicos definidos na BHRI	60

LISTA DE ABREVIações E SIGLA

As - Arsênio

BC - Bacia Carajás

BHRI - Bacia Hidrográfica do rio Itacaiúnas

mMAD - *background* geoquímico definido pelo método mMAD

CA – Cinturão Araguaia

Cd - Cádmio

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente

Cr - Cromo

Cu - Cobre

DB - Domínio Bacajá

EPT - Elementos Potencialmente Tóxicos

FFB – Formação Ferrífera Bandada

Ni - Níquel

PCA - Análise de Componentes Principais

PMC - Província Mineral de Carajás

QF – Quadrilátero Ferrífero

RM – S – CC – Domínios Rio Maria, Sapucaia e Canaã dos Carajás

SEMAS – Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Sustentabilidade

VMP - Valor máximo permitido

VRQ-PA – Valor de referência de qualidade de solos definidos pela SEMAS-PA

WHO - *World Health Organization*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	PROBLEMÁTICA	13
1.2	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO: BACI HIDROGRÁFICA DO RIO ITACAIÚNAS/PA	14
1.3	AMBIENTE GEOLÓGICO DA BHRI	17
1.4	INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE O QUADRILÁTERO FERRÍFERO/MG	19
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS	23
3.2	ANÁLISE ESTATÍSTICA	27
3.3	MAPEAMENTO GEOQUÍMICO	28
3.4	ESTIMATIVA DE <i>BACKGROUND</i> E <i>BASELINE</i> GEOQUÍMICO	29
3.5	DADOS SECUNDÁRIOS	32
4	RESULTADOS	32
4.1	ESTATÍSTICA UNIVARIADA	32
4.2	ESPACIALIZAÇÃO DOS DADOS	44
5	DISCUSSÃO	54
5.1	DISTRIBUIÇÃO E <i>BACKGROUND</i> GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS SELECIONADOS NOS DIFERENTES MEIOS E DOMÍNIOS GEOTECTÔNICOS NA BHRI	54
5.2	POTENCIAIS IMPACTOS AMBIENTAIS NA GEOQUÍMICA DA BHRI RELACIONADOS AOS EPT SELECIONADOS E AVALIAÇÃO DE RISCOS	56
5.3	COMPARAÇÃO PRELIMINAR SOBRE O COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE As, Cd, Cu, Cr e Ni NA PROVÍNCIA CARAJÁS (PC) E NO QUADRILATÉRO FERRÍFERO (QF)	74
6	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	85
	APÊNDICES	96

ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho encontra se organizado sob a forma de relatório técnico, como disposto no Regulamento Interno do Programa de Pós-Graduação em Uso Sustentável de Recursos Naturais em Regiões Tropicais do ITV DS.

Relatório técnico:

Geoquímica ambiental de elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cu, Cr e Ni) na bacia hidrográfica do rio itacaiúnas, Província Mineral de Carajás/PA

Sob autoria de

Alessandra Danieli Miranda de Araújo

Roberto Dall'Agnol

Prafulla Kumar Sahoo

Gabriel Negreiros Salomão

PROD. TEC. ITV DS - N013/2021

DOI /PROD.TEC.ITV.DS.13.2021.Araújo

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMÁTICA

Dentre os riscos da poluição ambiental relacionados a atividades econômicas e mudanças no uso do solo, têm-se a possível contaminação de sistemas aquáticos e terrestres pelo aumento na concentração de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) no ambiente (CESAR *et al.*, 2011).

Os EPTs são elementos com potencial de toxicidade que estão presentes naturalmente no ambiente. Porém, eles podem ter suas concentrações modificadas tanto por processos naturais, como intemperismo e lixiviação, como pela ação de atividades antrópicas, dentre as quais podem ser citadas as atividades agropecuárias e a expansão urbana, além da extração e beneficiamento de minérios (FREITAS MUNIZ e OLIVEIRA-FILHO, 2008).

No que tange à mineração, em particular nas operações de lavra a céu aberto, certos procedimentos como o rebaixamento ou bombeamento da água do lençol freático, a disposição de pilhas de minérios no solo, o acúmulo de rejeitos em pilhas ou barragens de retenção, podem causar impactos ambientais ao afetar a qualidade do solo, das águas superficiais e subterrâneas, além de implicar riscos, quando não tomadas às medidas protetivas cabíveis, à saúde humana (PEREIRA JUNIOR; SOUZA; ELERES, 2016).

Diante disso, é relevante identificar a assinatura geoquímica de EPT em regiões do país onde a extração mineral é atividade relevante e procurar compreender de modo mais rigoroso os processos envolvidos na sua mobilização e redistribuição espacial. Neste sentido, foi selecionada para estudo a Província Mineral de Carajás (PMC), situada no sudeste paraense, atualmente a principal província mineral do país com relevância mundial. Essa província foi escolhida por se dispor nela de levantamentos geoquímicos regionais recentes e metodologicamente rigorosos, com destaque para os projetos de levantamento geoquímico executados pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) (CPRM, 2012, 2013; SALOMÃO *et al.*, 2019 a, b), o mapeamento geoquímico da bacia do rio Itacaiúnas efetuado pelo Instituto Tecnológico Vale – Desenvolvimento Sustentável (ITVDS) (SAHOO *et al.*, 2019a, b, 2020; SALOMÃO *et al.*, 2018, 2020) e estudos efetuados por pesquisadores vinculados à Universidade Federal Rural da Amazônia (FERNANDES *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2020, entre outros).

Pretende-se, ainda efetuar uma comparação preliminar em relação ao comportamento dos EPT selecionados entre a Província Mineral de Carajás e o Quadrilátero Ferrífero (QF) de Minas Gerais. O QF foi escolhido por ter grande destaque e relevância histórica e por conter minas de ferro e ouro. No QF tem-se dados de mapeamentos geoquímicos de alta densidade executados pela CPRM (LARIZZATTI *et al.*, 2014) e por pesquisadores de universidades (COSTA, 2015, COSTA *et al.*, 2019).

Os EPT escolhidos para a pesquisa são As, Cd, Cu, Cr e Ni, todos eles fortemente vinculados com a mineração. Será avaliado seu comportamento em águas superficiais, solos e sedimentos de corrente. A avaliação do comportamento desses EPT na bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI), que cobre grande parte da PMC, pode propiciar melhor compreensão dos processos que controlam a sua distribuição geoquímica. A comparação preliminar com o comportamento destes mesmos elementos no Quadrilátero Ferrífero poderá mostrar eventuais contrastes e similaridades entre estas duas notáveis províncias minerais.

Em termos da BHRI o estudo visa identificar em que medida a distribuição geoquímica dos EPTs é controlada por fatores predominantemente geológicos ou geogênicos ou por atividades antrópicas com destaque para a mineração. Além disso, buscar-se-á avaliar se os teores encontrados se adéquam a legislação ambiental vigente e compreender os potenciais riscos ambientais representados pelos EPT selecionados.

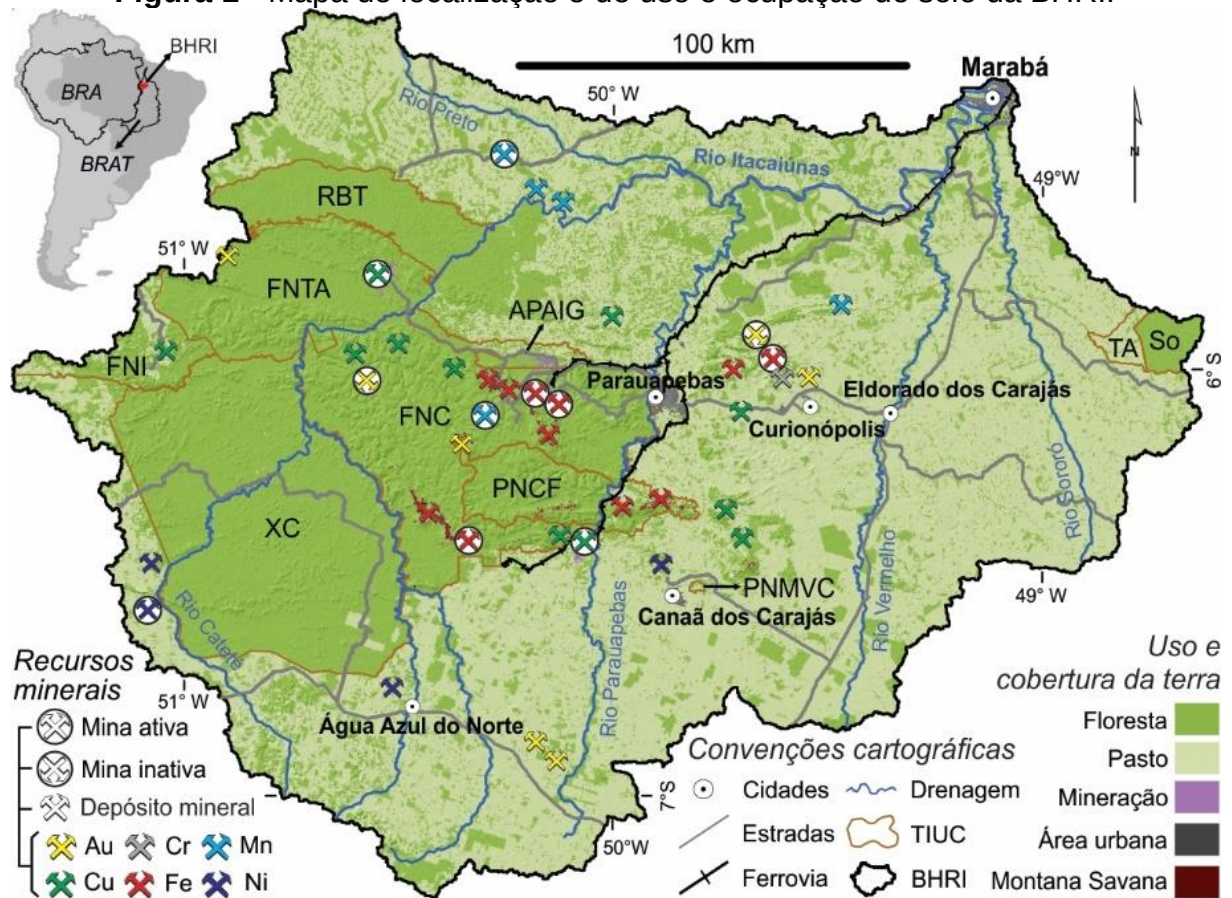
1.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO: BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO ITACAIÚNAS/PA

A principal área de estudo compreende a BHRI que está inserida na Província Mineral de Carajás (PMC), no sudeste do Pará. Além dela, será considerado o Quadrilátero Ferrífero (QF) situado na região central de Minas Gerais. A PMC localiza-se na Amazônia Oriental, no sudeste do Cráton Amazônico com área aproximada de 120.000 km². É caracterizada por um conjunto de planaltos dissecados (destacando-se a região da Serra dos Carajás) com altitudes entre 500 a 900 m, circundados por áreas de planícies e de colinas de altitude entre 80 e 300 m. A BHRI está localizada nas coordenadas 05°10' a 07°15' S latitude, 48°37' a 51° 25' longitude, situa-se a aproximadamente 600 km da linha do equador (SOUZA-FILHO, *et al.*, 2016) e tem

área aproximada de 42.000 km² (SILVA JUNIOR, *et al.*, 2017). Seu principal rio, o Itacaíunas, é tributário do rio Tocantins com nascente no município de Água Azul do Norte e foz na cidade de Marabá. Como sub-bacias principais destacam-se as dos rios Sororó, Vermelho, Parauapebas, Cateté e Tapirapé.

A cobertura original de floresta amazônica foi substituída em grande parte por pastagens restando remanescentes esparsos da mata primitiva. Além da floresta tropical, a vegetação primitiva era representada, em menor proporção, por cangas rupestres, em parte afetadas pela extração mineral. Os principais usos e ocupação do solo são áreas mineradas a céu aberto, exploração agropecuária, assentamentos rurais e desenvolvimento de urbanização (SOUZA-FILHO, *et al.*, (2015); TOFETI e CAMPOS, 2019). Sobre a dinâmica do desmatamento na BHRI, Souza-Filho *et al.* (2016) destacam que ocorreu desflorestamento de cerca de 50% da área da bacia entre os anos de 1973 e 2013, ficando a maior parte da vegetação remanescente da floresta tropical, restrita a Terras Indígenas e áreas de preservação protegidas e monitoradas por uma parceria estabelecida entre o Instituto de Conservação e Biodiversidade Chico Mendes (ICMBIO) e a empresa Vale S.A. (Figura 1).

Figura 1 - Mapa de localização e de uso e ocupação do solo da BHRI.



Fontes: Souza-Filho *et al.* (2016) e Salomão *et al.* (2020).

Notas: TIUC: Terras indígenas e áreas protegidas, APAIG: Área de preservação ambiental do Igarapé Gelado; FNC: Floresta Nacional de Carajás; FNTA: Floresta Nacional dos Tapirapé –Aquiri; FNI: Floresta Nacional do Itacaiunas; PNMVC: Parque Nacional Vereda dos Carajás; PNCF: Parque Nacional dos Campos Ferruginosos; RBT: Reserva Biológica Tapirapé ; SO: terra indígena Sororó; TA: terra indígena Tuwa Apekuokwaera; XC: terra indígena Xicrin-Cateté.

A região tem um clima tropical de monção do tipo Am pela classificação de Köppen e duas estações climáticas bem definidas, período chuvoso (novembro a maio) e período de estiagem (junho a outubro). A temperatura média anual é de 27° C e a umidade relativa anual em torno de 80%. A precipitação média mensal pode atingir cerca de 350 mm e a precipitação média anual oscila em torno de 1900 mm, segundo séries climatológicas de 1981-2010 (ALVARES *et al.*, 2013; INMET, 2010 (normal climatológica 1981–2010; <http://www.inmet.gov.br>). Os solos dominantes na região são do tipo Argissolos Vermelho-Amarelo (SANTOS *et al.*, 2018), ocorrendo com frequência também outros solos associados. Neossolos litólicos são identificados como a segunda maior ocorrência na BHRI. Os latossolos predominam nas áreas dos platôs ou em superfícies de erosão com estabilização antiga, estando presentes também em pediplanícies e fluvioplanícies interiores. Além disso, Gleissolos Háplicos

são encontrados em planícies aluviais da porção leste da bacia e Nitossolos vermelhos em diferentes porções da BHRI (SANTOS *et al.*, 2018; SALOMÃO *et al.* 2018).

1.3 AMBIENTE GEOLÓGICO DA BHRI

A BHRI tem a maior parte de sua extensão inserida na Província Carajás (porção centro-sul da bacia), além de possuir áreas abrangidas pela Província Transamazonas (ao norte), e pela Província Tocantins (a leste) (Figura 2). Para melhor compreensão do cenário geoquímico embasado na configuração geológica regional (FEIO *et al.*, 2013; DALL'AGNOL *et al.*, 2013), o Grupo de Pesquisa de Geologia Ambiental e Recursos Hídricos do ITV adotou de modo simplificado quatro grandes ambientes geológicos para a BHRI (SALOMAO *et al.*, 2019): Domínio Bacajá (DB) ao norte, fazendo parte da Província Transamazonas, Bacia Carajás (BC), ao centro, domínios Rio Maria, Sapucaia e Canaã dos Carajás (RM-S-CC), na porção sul, e Cinturão Araguaia (CA), a leste. A PC teve sua formação no período Arqueano e localiza-se na borda sul-oriental do Cráton Amazônico, no sudeste paraense (FEIO *et al.*, 2013). Os compartimentos BC e RM-S-CC são integrantes desta província. A BC ocupa a porção central da BHRI e é de formação essencialmente neoarqueana. Nela, predominam amplamente sequências metavulcanosedimentares dos grupos Grão Pará e Rio Novo (Supergrupo Itacaíunas), compostas predominantemente por rochas metavulcânicas máficas e intermediárias e por formações ferríferas bandadas (FFB), as quais respondem pelos expressivos depósitos de Ferro existentes na região. Estas unidades são parcialmente recobertas pelas rochas sedimentares paleoproterozoicas das formações Serra Sul, Águas Claras e Gorotire (ARAÚJO e NOGUEIRA, 2019) e são cortadas por granitos paleoproterozóicos do tipo A (VASQUEZ *et al.*, 2008; MONTEIRO *et al.*, 2014; DALL'AGNOL *et al.*, 2017). Neste domínio estão instaladas as minas de ferro de Serra Leste, N4-N5 e S11D, além das minas do Azul (Mn) e Salobo (Cu).

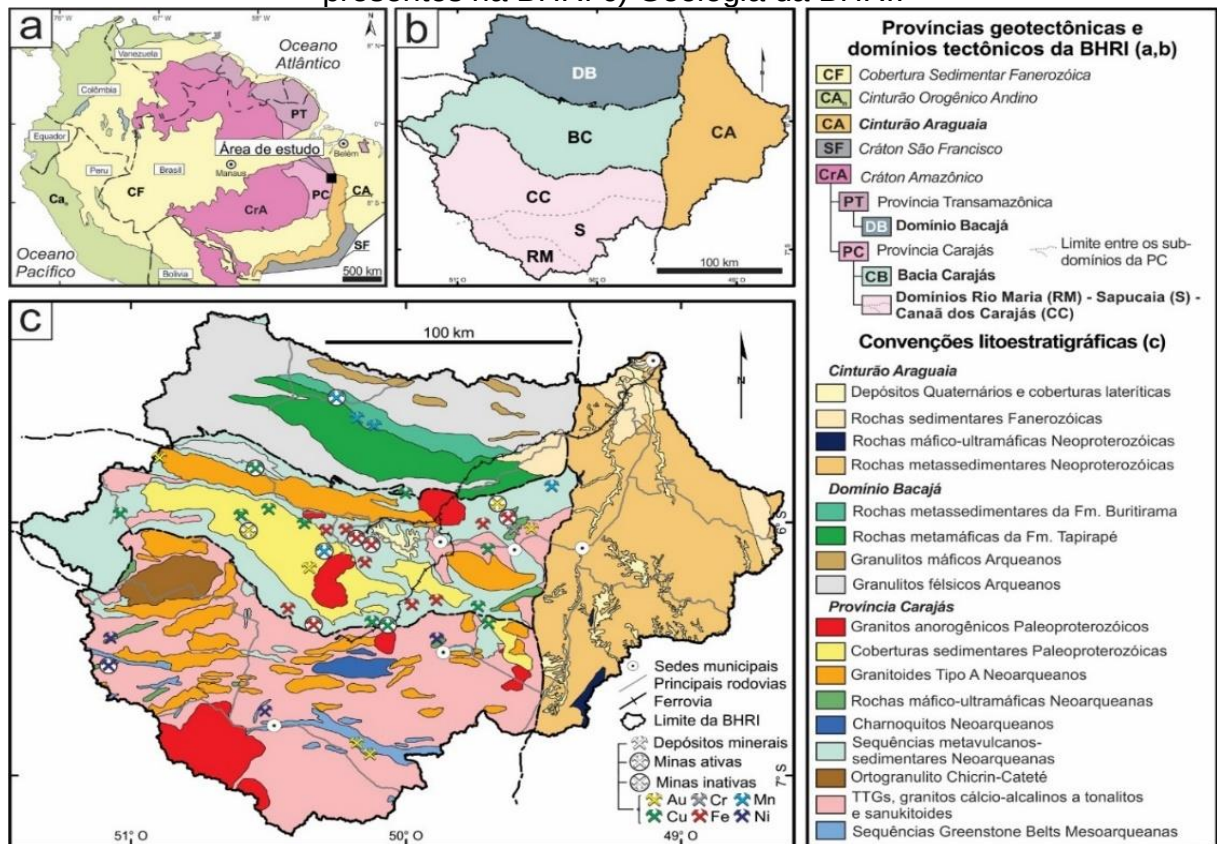
Os domínios RM-S-CC, com formação no período Mesoarqueano, apresentam complexos granulíticos e sequências de *greenstone belts*, associadas com granitóides e ortognaisses do tipo TTG (tonalito-trondhjemito-granodiorito), rochas sanukitóides e diferentes leucogranodioritos e granitos potássicos (FEIO *et al.*, 2013; SAHOO *et al.*, 2020; SALOMÃO *et al.*, 2020). Tais unidades mesoarqueanas são interceptadas por

complexos máfico-ultramáficos e por granitoides com afinidade subalcalina de idade neoarqueana e por granitos paleoproterozoicos anorogênicos. Este compartimento contém as rochas mais antigas do Cráton Amazônico (VASQUEZ *et al.*, 2008) e nele se encontram as minas do Sossego (Cu) e de Onça- Puma (Ni).

O DB é constituído, de modo geral, por unidades arqueanas e siderianas que foram retrabalhadas ao longo do ciclo transamazônico (VASQUEZ *et al.*, 2008). Nele se destacam rochas granulíticas, tanto ortoderivadas, como as dos complexos Cajazeiras e Aruanã e do Ortogranulito Máfico Rio Preto, quanto metassedimentares, representadas pelo Granulito Novolândia e Paragnaisse Ipiacava. Rochas metamáficas da Formação Tapirapé e rochas metassedimentares ricas em manganês da Formação Buritirama também são expressivas na região (KLEIN, ROSA-COSTA e VASQUEZ, 2014). Zonas de cisalhamento orientadas na direção E-W e relacionadas ao Lineamento Cinzento são marcantes no limite sul do DB com a BC (VASQUEZ *et al.*, 2008). Neste domínio está localizada a mina de Buritirama (Mn).

O quarto e último compartimento corresponde ao CA que faz parte da Província Tocantins e constitui o limite leste do Cráton Amazônico. Este domínio, de natureza orogênica e idade neoproterozoica, é caracterizado na BHRI por um conjunto de rochas metassedimentares de baixo grau ou anquimetamórficas pertencentes às formações Pequiizeiro e Couto Magalhães (ALVARENGA *et al.*, 2000), as quais são cortadas por corpos máficos e ultramáficos de natureza ofiolítica, sendo os mais marcantes os complexos Quatipuru e Serra do Tapa (PAIXÃO e GOYAREB, 2014). As litologias dominantes são psamíticas e pelíticas, com rochas carbonáticas subordinadas, além de coberturas lateríticas e aluviais de idade quaternária.

Figura 2 - a) Configuração Geológica b) Subdivisão dos domínios geotectônicos presentes na BHRI c) Geologia da BHRI.



Fonte: Salomão *et al.* (2020), adaptado de Vasquez *et al.* (2008).

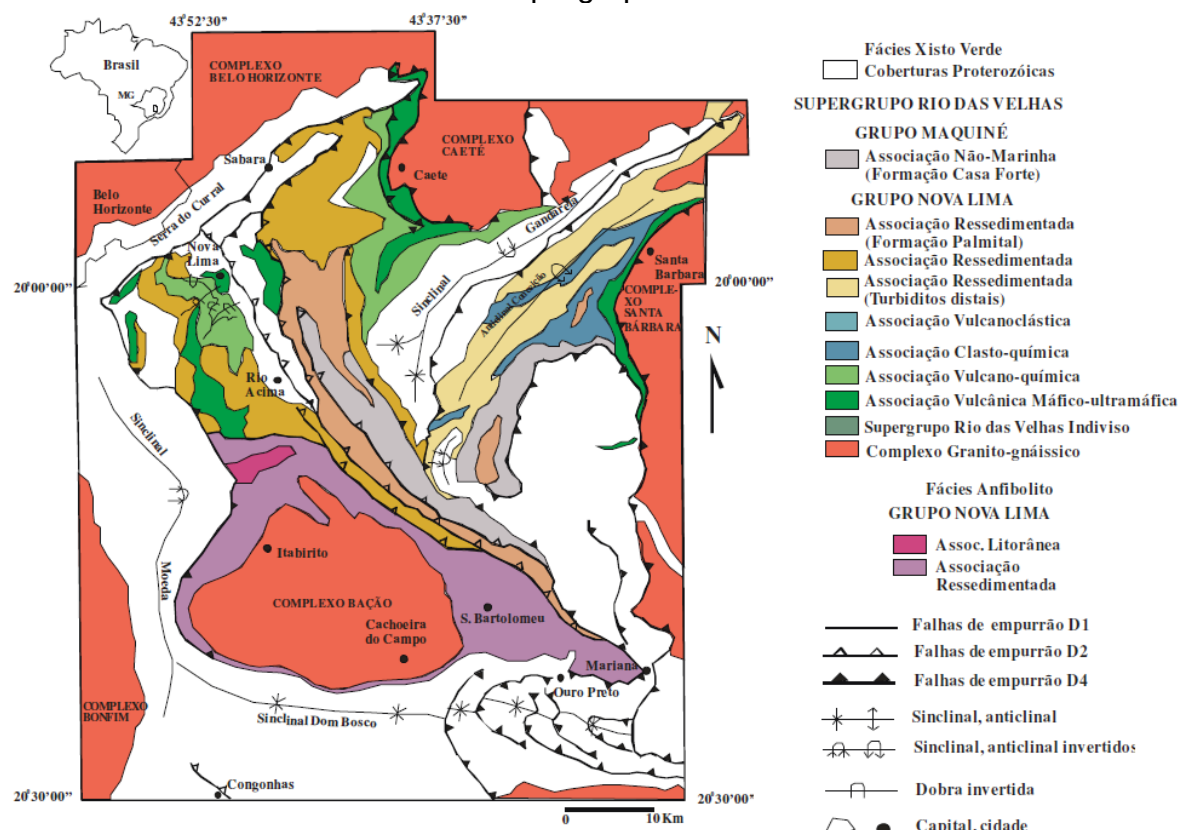
1.4 INFORMAÇÕES GERAIS SOBRE O QUADRILÁTERO FERRÍFERO/ MG

O Quadrilátero Ferrífero (Figura 3) é uma das maiores e mais bem conhecidas províncias minerais do mundo (DESCHAMPS *et al.*, 2002). Abrange 35 municípios da região central de Minas Gerais. A economia é baseada na mineração e turismo, além de intensas atividades industriais. A geologia local é, de modo simplificado, composta principalmente por 4 unidades litoestratigráficas: O embasamento cristalino, composto por complexos granito-gnáissicos metamórficos, Supergrupo Rio das Velhas, Supergrupo Minas e Grupo Itacalomi (COSTA *et al.*, 2015). Tal como a província Carajás, possui idade arqueana a paleoproterozoica e a região se caracterizou como grande produtora de ferro e ouro, entre outros metais.

A vegetação nativa é identificada como floresta subperenifólia. Os solos predominantes na região são os Latossolos Vermelhos de textura argilosa, Cambissolos, dominantes nas encostas de vales e fundos de grotas e Argissolos Vermelhos e Vermelho-Amarelos em áreas com maior dessecação e com ocorrência de relevo mais acidentado (CARVALHO FILHO *et al.*, 2010). O clima local

é definido como tropical semiúmido, possuindo duas estações climáticas distintas, sendo o verão úmido e o inverno seco (VARAJÃO *et al.*, 2009).

Figura 3 - Mapa de localização e geologia simplificada do QF com as associações de litofácies do Supergupo Rio das Velhas.



Fonte: Adaptado de Lobato *et al.*, 2005, modificado de Baltazar e Zucchetti, 2007).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o comportamento geoquímico e eventuais riscos ambientais de cinco EPT, As, Cd, Cu, Cr e Ni, em diferentes meios (águas superficiais, solos e sedimentos de corrente) na BHRI, na PMC, no sudeste do Pará.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estabelecer comparações entre as concentrações e anomalias na BHRI dos elementos químicos selecionados e a legislação ambiental vigente e avaliar riscos ambientais;

Caracterizar a assinatura geoquímica e distribuição espacial dos EPT selecionados na BHRI, e procurar estabelecer se a origem das anomalias observadas é geogênica ou antrópica;

Estabelecer comparações entre os resultados obtidos para cada EPT selecionado nos diferentes meios amostrais;

Efetuar comparação preliminar em termos do comportamento geoquímico dos elementos selecionados na Província Mineral de Carajás e no Quadrilátero Ferrífero.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O projeto Mapeamento e Background Geoquímico na Bacia Hidrográfica do Rio Itacaiunas (PBGItac) desenvolvido pelo ITV foi responsável por um denso levantamento de amostras de solo, água e sedimentos de correntes em toda a BHRI gerando um consistente banco de dados geoquímicos. A amostragem e as análises químicas foram executadas por empresas especializadas sendo, no caso das análises, certificadas.

Devido às etapas de campo e análises laboratoriais terem sido realizadas em período anterior ao desenvolvimento da presente pesquisa, não houve participação da autora nestas fases da pesquisa, sendo disponibilizados para o estudo, o acervo de dados disponível no banco de dados do PBGItac para os devidos tratamentos, análise e interpretação estatística.

Entretanto, com o objetivo de obter algum conhecimento da região de Carajás, objeto de estudo, e maior compreensão das atividades desenvolvidas ali, a autora participou de viagem de campo subsidiada pelo ITV. A viagem foi oportunizada para as bolsistas Alessandra Araújo, Danielle Farias e Simonny Rôlo de Deus, sob supervisão do pesquisador Clóvis Maurity. O trajeto se iniciou por Serra Norte, abrangendo áreas das minas de N4, N5 e platô de N3. Além disso, visitou-se a barragem do Igarapé Gelado (IG) e a barragem do Geladinho, ambas para contenção de rejeitos das minas de ferro. A barragem do IG é monitorada por estação meteorológica e em seu entorno encontra-se a comunidade de moradores da Área de Proteção Ambiental (APA) do Gelado. Em Serra Sul, a visita abrangeu o complexo Eliezer Batista, que hospeda a mina de ferro de S11D, a qual não possui barragem de rejeitos, possibilitada pela introdução de inovação tecnológica que consiste em moagem do minério a seco. Neste trecho da viagem, também foram alvos de observação a área preservada da lagoa do Violão e pontos de amostragem de água e sedimentos de corrente do rio Parauapebas, em que não havia

evidência aparente de ação antrópica. Na última etapa da viagem, foram visitadas as minas do Sossego e Sequeirinho das quais se faz a extração de cobre a partir da lavra da calcopiritita (CuFeS_2). Na área da mina observou-se formação de drenagem ácida, que é neutralizada pelo uso de carbonato de cálcio e plantas fitorremediadoras (*Typhaangustifolia* e *Typhadomingensis*) cultivadas no local em que o lixiviado se acumula. Próximo às áreas dessas minas, um ponto de coleta de solo caracterizado como formação laterítica também foi visitado. Em suma, a ida ao campo possibilitou melhor percepção da realidade das áreas-alvos de estudo, reconhecimento da geomorfologia da região e caracterização de pontos representativos de amostragem de solo, água e sedimento.

Dentro do PBGIItac, foi elaborada uma estrutura informacional para fornecer suporte às técnicas de amostragem, armazenamento, triagem e validação dos dados. Três componentes integrados constituem essa estrutura: (1) Um aplicativo para Ipad que pôde transmitir e conectar em tempo real o trabalho realizado em campo com o centro operacional; (2) Um servidor em linguagem Java para receber os dados de campo provenientes do Ipad e fornecer compartilhamento dos dados das amostras por meio de scripts desenvolvidos no software R; (3) Scripts em R que geram gráficos e análises estatísticas que podem detectar disparidades nos resultados presentes no banco de dados devido a erros laboratoriais. O banco de dados disponibiliza mapas geoquímicos com a distribuição espacial de 51 elementos analisados, inclusive aqueles de interesse direto da presente pesquisa, apresenta resultados de análises químicas e mineralógicas e permite comparação dos dados obtidos com parâmetros de referência selecionados. Além disso, foi criado um Atlas Geoquímico da BHRI (DALL'AGNOL, 2020), que abordava inicialmente o comportamento geoquímico em águas superficiais e sedimentos de corrente de cada um dos elementos químicos analisados, juntamente no caso de água com os principais parâmetros físico-químicos. O referido Atlas Geoquímico foi complementado no final de 2020 e passou a conter também informações sobre a geoquímica de solos dos mesmos elementos considerados em sedimentos de corrente.

A definição estratégica dos pontos de amostragem de água superficial, solos e sedimentos de corrente da BHRI foi embasada em um sistema de informação geográfica (SIG) contendo informações de dados integrados de topografia, uso e cobertura do solo, geologia e drenagem (DALL'AGNOL, 2020)

É importante destacar que, apesar de ter sido analisada uma gama de elementos químicos dentro do projeto PBGItac, serão considerados para o presente estudo apenas os elementos-traço As, Cd, Cu, Cr e Ni em solos, água superficial e sedimentos de corrente.

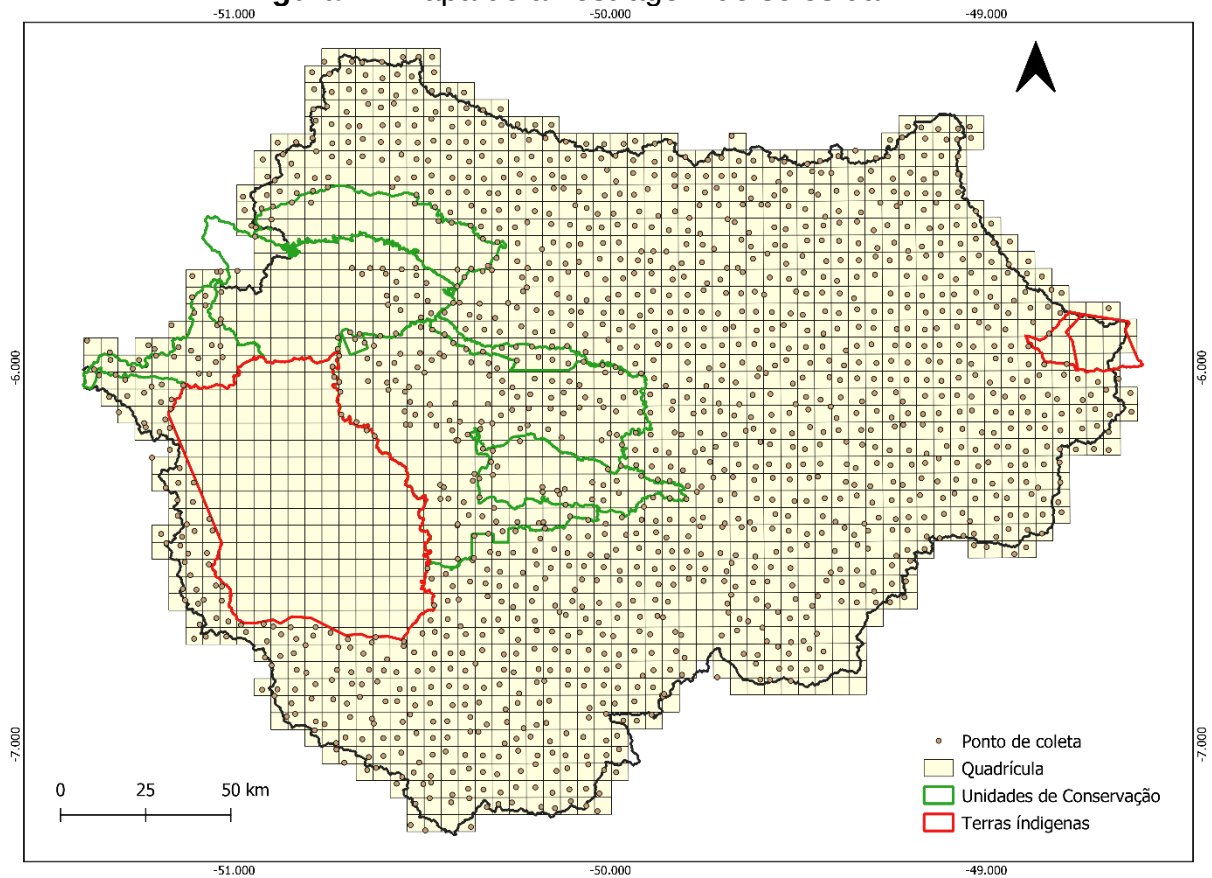
3.1 AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

3.1.1 Solos

A amostragem de solos, realizada nos anos de 2017 – 2018, foi estruturada em escala regional (1:250.000) com a delimitação de 1479 quadrículas de 5km x 5km, com planejamento de se obter 1 amostra por quadrícula, retirada o mais próximo possível ao seu centro (Figura 4). Ao total foram coletadas 2958 amostras e em 25 pontos houve a coleta de duplicatas. Durante o procedimento em campo, foram utilizados equipamentos em material de aço inoxidável e optou-se pela coleta de amostras compostas, constituídas por cinco subamostras simples homogeneizadas. Em cada ponto foi realizada a coleta em duas profundidades, 0-20 cm para a camada superficial e 30-50 cm para a camada subsuperficial do solo que, em tese, sofre menor exposição e estaria menos sujeita à possível contaminação de origem antrópica na área. Como estratégia de coleta, buscou-se proceder a retirada de amostras prioritariamente em locais planos e afastados de fontes de contaminação como minas, rodovias e centros urbanos. Posteriormente, um código único foi gerado para cada amostra com base em seu tipo e localização.

As amostras de solos foram secas à temperatura de 70° C, desagregadas e peneiradas à fração #80 (<0,177 mm). Da amostra resultante, foram separadas e peneiradas cerca de 50g em peneira de malha #200 (< 75 µm) antes de se proceder às análises químicas. Utilizou-se solução de água regia para digestão ácida das amostras (método de digestão parcial), a qual permite adequada extração de elementos-traço para estudos ambientais e voltados para exploração mineral. Posteriormente, foram determinados 51 elementos químicos, sendo elementos maiores e menores por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (ICP-AES) e elementos traços determinados por Espectrometria de Massa com plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) em laboratórios certificados da empresa ALS Brasil LTDA.

Figura 4 - Mapa de amostragem de solos da BHRI.



Fonte: Autora, 2021.

O controle de qualidade das análises de amostras de solo foi realizado por Sahoo *et al.* (2020), com base nas análises das duplicatas e materiais de referência certificados (GBM303-4, MRGeo08, GBM908-10, SRM88B) e os resultados analíticos se mostraram consistentes quando comparados com os materiais de referência. A precisão das análises também foi verificada no estudo supracitado pelo cálculo do Desvio Padrão Relativo para uma gama de elementos químicos, entre eles As, Cd, Cu, Cr e Ni, abordados no presente trabalho. Os resultados mostraram para a maior parte dos elementos variação na composição em torno de $\pm 10\%$, o que é aceitável, pois expressa uma boa precisão analítica para os dados.

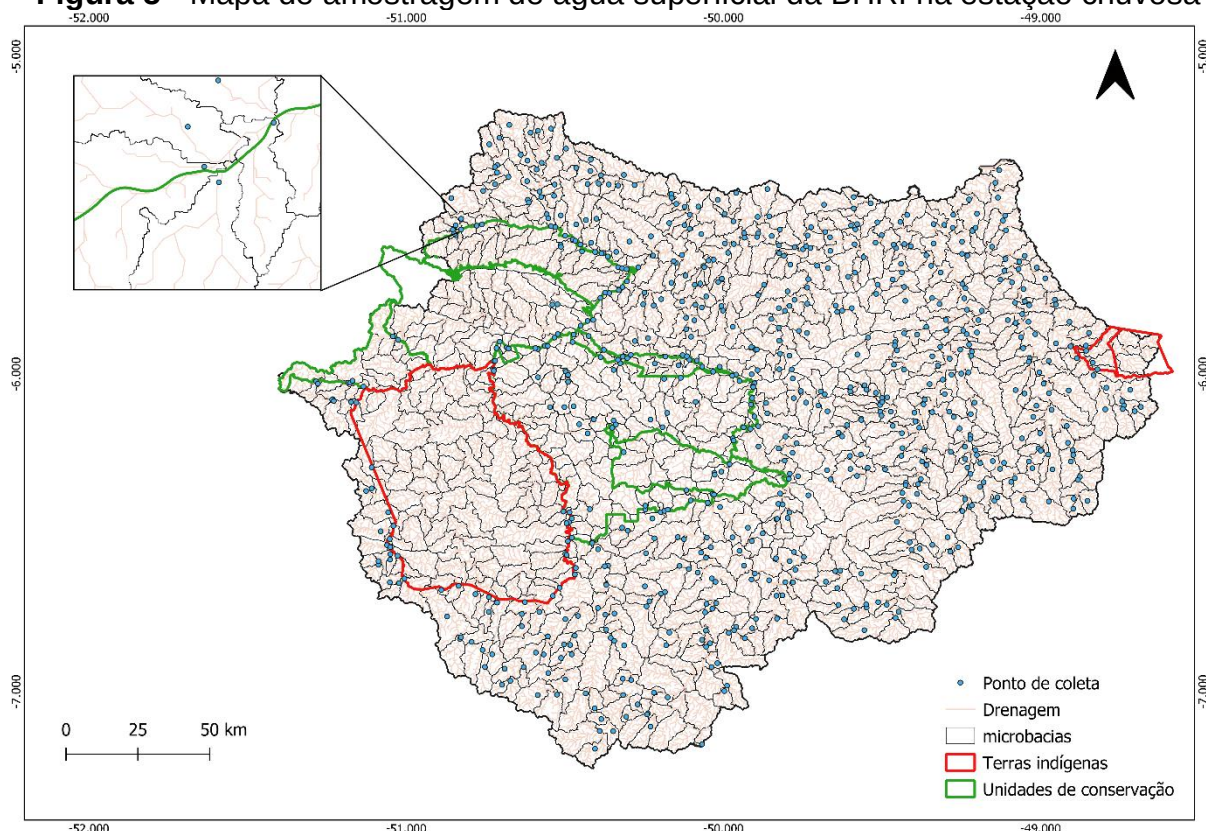
3.1.2 Água superficial

A coleta de água na BHRI contou com a identificação e definição prévia de microbacias pelo uso de técnicas de sensoriamento remoto que permitiram delimitar em torno de 900 microbacias com área aproximada de 100 km^2 (SOUZA-FILHO *et al.*, 2020; Sahoo *et al.*, 2019a). A coleta foi executada pela empresa Bioagri Ambiental

LTDA com supervisão de equipe técnica do PBGI¹ e obedeceu ao esquema de 1 amostra por microbacia, com captação preferencial próximo à foz da drenagem de maior hierarquia (Figura 5). Esse delineamento amostral foi estabelecido visando a melhor representação da totalidade da microbacia. No total obtiveram-se 1429 amostras, entre estas 58 duplicatas, utilizadas para controle de qualidade e não incluídas no presente estudo. Foram realizadas duas campanhas para a execução da amostragem, uma no período chuvoso (fevereiro a junho) abrangendo 720 microbacias e outra no período de estiagem (julho a novembro) cobrindo 638 microbacias. Nos dois períodos estudados, um certo número de microbacias não pôde ser amostrado devido à inviabilidade de acesso, por se tratarem de áreas protegidas/terras indígenas ou, principalmente no período seco, por algumas drenagens se encontrarem secas na época da coleta devido ao seu caráter intermitente.

Utilizou-se recipiente de aço inoxidável para a coleta *in situ* e, logo em seguida, transferiu-se as amostras para garrafas de polietileno de 60 ml para posterior determinação de elementos metálicos. A amostragem e preservação das amostras até o momento de análise seguiram os protocolos recomendados pelo *Standard Methods of Water and Wastewater* (SMWW, métodos 1060 e POP LB 010; APHA, 2012). As amostras foram analisadas em laboratórios credenciados da empresa BIOAGRI ambiental LTDA pelo método ICP-MS para a determinação dos teores de elementos-traço. Maiores detalhes sobre os procedimentos de coleta estão disponíveis em Sahoo *et al.* (2019a), Salomão *et al.* (2018), Silva (2019) e Quaresma (2019).

Figura 5 - Mapa de amostragem de água superficial da BHRI na estação chuvosa



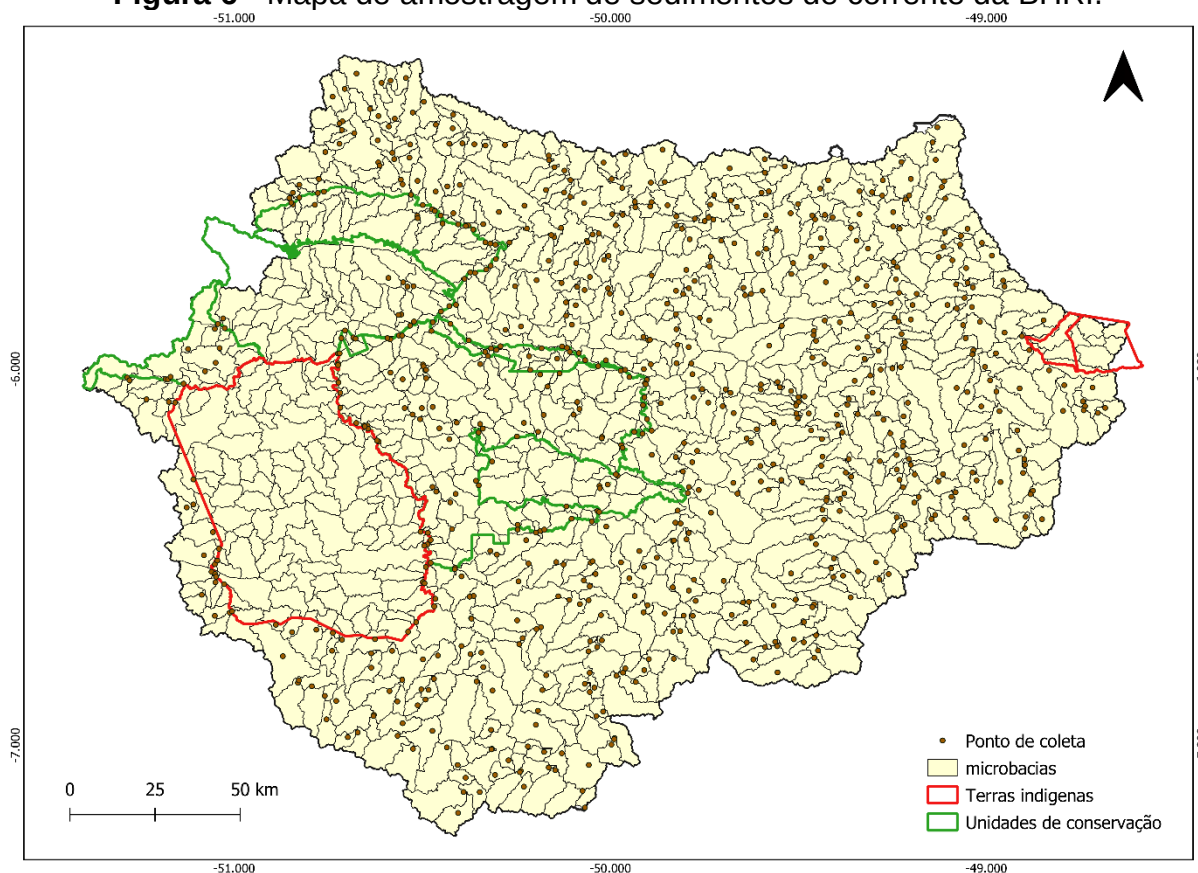
Fonte: Autora, 2021.

3.1.3 Sedimentos de corrente

Neste meio amostral, a coleta ocorreu em 761 microbacias (Figura 6), sendo que em 27 destas foram amostradas duplicatas. Nas demais microbacias da BHRI, houve inviabilidade de acesso, por se tratar de terras indígenas e áreas de mata nativa cerrada, que impediu a amostragem. Para sedimentos de corrente foram selecionados pontos próximos àqueles definidos para a coleta de água. Foram coletados em torno de 3 kg de amostra na profundidade de 0 – 10 cm próximas ao meio do canal, em zonas de sedimentação ativa.

Todas as amostras foram secas a 70 ° C, desagregadas e peneiradas à fração <0,177 mm. Cerca de 50 g de cada amostra foram peneiradas em malha 200 (<75 µm) e armazenadas em sacos de polietileno. Em laboratório da empresa ALS Brasil Ltda, essa fração passou por digestão química com solução de água régia ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$), e o material resultante submetido à análise para determinação de 51 elementos por ICP-AES e ICP-MS, tal como foi feito para análise de amostras de solo.

Figura 6 - Mapa de amostragem de sedimentos de corrente da BHRI.



Fonte: Autora, 2021.

Para o controle de qualidade das amostras de sedimentos de corrente, seis materiais de referência certificados (AMIS0096, BCS-348, BXMG-5, GBM303-4, GBM908-10 e MRGeo08) foram utilizados. Protocolos para a preparação de amostras e métodos analíticos foram similares aos adotados pelo NGSA (National Geochemical Survey of Australia) (CARITAT *et al.*, 2009).

3.2 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foram empregados nesta pesquisa métodos estatísticos descritivos e univariados com o auxílio dos programas Excel e R Studio (R Studio Team, 2015). Para a construção de scripts no *software* R Studio, foram utilizados os pacotes “ggplot2”, “robcompositions”, “dplyr”, “StatDA”, “rstatix” e “factoextra”. Como tratamento prévio dos dados, adotou-se o método de substituição simples quando os dados apresentaram valores abaixo do limite mínimo de detecção (LLD, do inglês Lower Limit Detection), assumindo-se um valor de $\frac{1}{2}$ LLD para a análise do elemento em questão. Este método é conhecido e tem sido usualmente empregado na literatura

(KEITH *et al.*, 1983; REIMANN e CARITAT, 2017; SAHOO *et al.*, 2020; SALOMÃO *et al.*, 2020).

A normalidade dos dados foi testada por meio do teste Shapiro-Wilk. Os dados que não apresentaram distribuição normal ($p\text{-valor} > 0,05$) foram submetidos à transformação para escala log (REIMANN *et al.*, 2012) e, quando necessário, foi efetuada a transformação CLR (*centered log ratio*). Por se tratar de dados geoquímicos, as concentrações de elementos-traço podem interferir entre si, afetando o resultado final das análises, especialmente quando um ou mais elementos apresentam conteúdos próximos de zero. Neste sentido, a aplicação CLR pode fornecer resultados mais confiáveis do que o uso de dados brutos (GRUNSKY, 2010; SALOMÃO *et al.*, 2020).

Na análise descritiva foram determinados a média, mediana, desvio padrão, coeficiente de variância, quartil 1, quartil 3, valor máximo e valor mínimo do conjunto de dados. Em relação à estatística univariada, para a melhor visualização de como se encontram distribuídos os teores dos elementos, foram construídos gráficos do tipo *boxplot* para toda área da BHRI e para cada um dos seus domínios geotectônicos, conforme adotados nesta pesquisa. Além disso, foram gerados gráficos do tipo EDA (*Exploratory Data Analysis*) e Quantil-Quantil (diagrama QQ). Os gráficos EDA trazem a combinação de *boxplot*, histograma e diagrama de dispersão, tornando mais visível o comportamento dos dados. Os diagramas QQ fornecem o cruzamento dos quantis teóricos esperados com os quantis reais dos dados analisados.

3.3 MAPEAMENTO GEOQUÍMICO

O uso de Sistema de Informação Geográfica (SIG) por meio do software Qgis 3.12 possibilitou a composição dos mapas de distribuição geoquímicos. Todos os mapas foram elaborados em *World Geodetic System 1984* (WGS84). O método de interpolação espacial IDW (*Inverse Distance Weighted*) foi utilizado para a elaboração dos mapas de solo e as classes e seus intervalos composicionais foram baseadas nos quartis das concentrações dos elementos. Foram produzidos mapas separados para solo superficial e solo subsuperficial, sendo, ainda, possível estabelecer comparações entre eles usando a ferramenta do banco de dados.

A elaboração dos mapas de água e sedimentos de corrente foi feita a partir de microbacias usando a técnica de 'união de camadas' no Qgis e os intervalos

composicionais das diferentes classes também foram baseados em quartis dos teores dos elementos químicos.

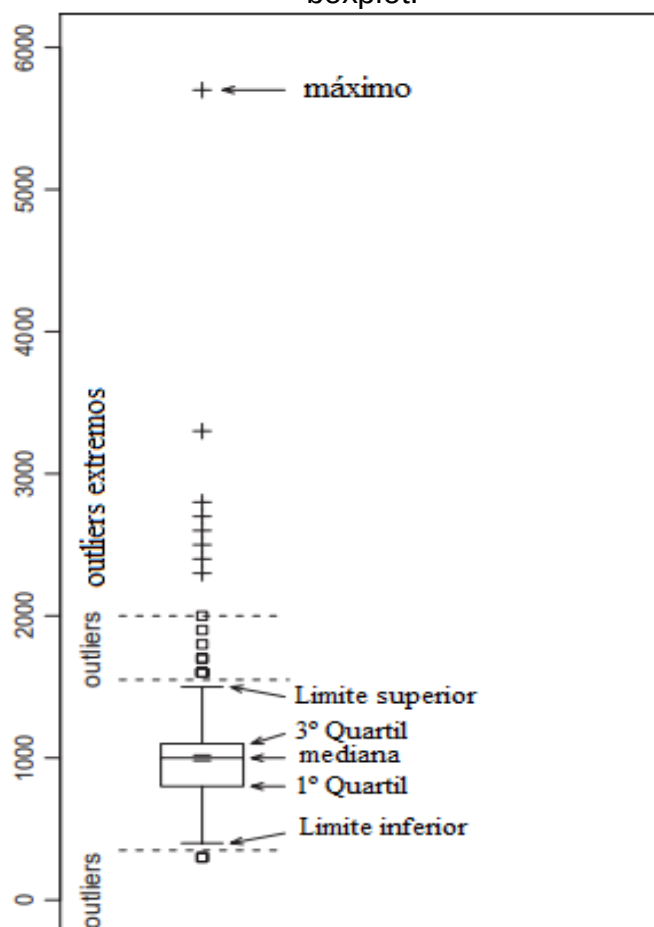
3.4 ESTIMATIVA DE *BACKGROUND* E *BASELINE* GEOQUÍMICOS

Foi realizada a estimativa do *background* e *baseline* para toda BHRI integradamente, para os três meios amostrais. Porém, o cálculo de *Background* específico para cada domínio geológico, foi realizado apenas para os meios amostrais solos e sedimentos de corrente, deixando-se de lado água superficial. Todos os cálculos e análises pertinentes à concepção dos valores de *Background* e *Baseline* da BHRI foram realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa do PBGIac (cf. SAHOO *et al.*, 2019a, 2020; SALOMÃO *et al.*, 2020) e os seus resultados foram disponibilizados para este estudo. Contudo, uma breve descrição metodológica desta etapa se faz relevante para melhor compreensão destes dados, sendo por isso apresentada a seguir.

Para a definição dos valores de referência optou-se pela utilização do limite superior (também denominado de *Threshold*) dos valores de *Background* e *Baseline* calculados. Foram utilizados diferentes métodos estatísticos usualmente empregados na literatura, tais como: Cálculos baseados em percentis 98%, 95%, 90% e 75%; método *Tukey Inner Fence* (TIF) com representação por *boxplot*; Curva de Frequência Acumulada (CFA); mMad (mediana $\pm$ 2*Desvio Absoluto da Mediana); Técnica Interativa 2 σ (I2 σ) e Função de Distribuição Acumulada (MATSCHULLAT *et al.*, 2000; REIMANN *et al.*, 2018; REIMANN e CARITAT, 2017, 2005; SAHOO *et al.*, 2020; SALOMÃO *et al.*, 2020) . Para a maioria dos métodos tradicionais, as análises foram realizadas em *scripts* construídos no R. Métodos como I2 σ e Função de Distribuição Acumulada foram desenvolvidos usando a ferramenta 'VB Background' do Excel. (NAKIĆ, POSAVEC e BACANI, 2007).

O método TIF é baseado em Tukey (1977) e foi conduzido conforme abordagem detalhada em Reimann, Filzmoser e Garrett (2005). Seu resultado é expresso em *boxplot*, um tipo de representação gráfica exemplificada na figura 7 abaixo.

Figura 7 - Desenho esquemático exemplificando a estrutura de um gráfico do tipo boxplot.



Fonte: Adaptado de Reimann, Filzmoser e Garrett, 2005.

A caixa ilustrada no desenho detém teoricamente a distribuição de cerca de 50% dos dados, a linha que a divide expressa a mediana, a borda inferior da caixa indicada como 1º Quartil (Q1) demarca o percentual de 25% e a borda superior, 3º Quartil (Q3), indica o percentual de 75%. As hastes ligadas à caixa são estendidas para cima e para baixo na faixa de 1,5 vezes o intervalo interquartil, representando os limites de observação da grande maioria dos dados. Os demais dados, dispostos além dos limites superior e inferior dessas hastes, são considerados *outliers*.

O cálculo correspondente para este método equivale ao intervalo interquartil (IQR), obtido pela subtração entre $Q3 - Q1$, multiplicado por 1,5 e somado ao Q3 conforme a equação:

$$\text{TIF} = Q3 + 1,5 \cdot \text{IQR}$$

O método baseado em percentis para ser utilizado requer previamente a transformação dos dados para a escala logarítmica comum (ANDER *et al.*, 2013), seguida ao final por nova transformação, para então se chegar aos valores de

Background. O percentil 98 comumente é considerado a faixa mais restritiva de *Background*, pois assume como outliers apenas 2% de todo conjunto de dados.

A curva de frequência acumulada se baseia no método estatístico desenvolvido por Lepeltier (1969). A construção dessa curva é feita em escala linear com a frequência acumulada de cada elemento e os pontos de inflexão ao longo do gráfico gerado são usados para discriminação de diferentes subconjuntos de dados. Essa é uma técnica subjetiva, pois a escolha dos pontos de inflexão possui tal característica (MATSCUHLATT *et al.*, 2000).

A técnica Iterativa 2σ , consiste no cálculo de média e desvio padrão de um conjunto de dados a partir de suas concentrações reais. Como resultado obtém-se um intervalo (média $\pm 2\sigma$) e os valores remanescentes que não se enquadrem dentro deste intervalo são descartados (MATSCHULLAT *et al.*, 2000; URRESTI-ESTALA *et al.*, 2013). O valor de referência do elemento é atribuído ao limite superior resultante deste intervalo.

A técnica M_{MAD} – Mediana $\pm 2 \times$ Desvio absoluto da mediana, foi recomendada por Reimann, Filzmoser e Garrett (2005) como um aperfeiçoamento da técnica Média $\pm 2 \times$ Desvio Padrão, uma vez que torna os resultados mais compreensíveis e robustos quando comparados aos valores extremos existentes nos dados. Os dados a priori, devem ser submetidos à transformação logarítmica; executa-se, então, o cálculo da mediana para o conjunto de dados e o cálculo do desvio absoluto multiplicado por 2. Somam-se os dois resultados obtidos (mediana + MAD) para encontrar o valor de *Threshold*. Como o valor é obtido em escala logarítmica é necessário nova transformação ao final. Este método também foi considerado a técnica mais apropriada e mais realista para o estabelecimento de *background* na BHRI em solos e sedimentos de corrente (respectivamente, SAHOO *et al.*, 2020; SALOMÃO *et al.*, 2020), servindo como principal apoio para as discussões que se fizerem posteriormente.

Em relação à Função de Distribuição Calculada, é feito primeiramente o cálculo da mediana do conjunto de dados e, em seguida, os valores acima dessa mediana são descartados. Dos dados remanescentes são calculados a média e o desvio padrão e estes são usados para cálculo da distribuição normal acumulada. Os valores integrantes do intervalo formado ao final são submetidos a testes de hipóteses de normalidade, a fim de validar os valores de referência obtidos.

3.5 DADOS SECUNDÁRIOS

Os dados do Quadrilátero Ferrífero/MG (QF) são dados secundários e de acesso disponível na literatura. Entre os materiais consultados destacam-se as pesquisas executadas pela CPRM (LARIZZATTI *et al.*, 2014) e por pesquisadores de instituições acadêmicas (COSTA, 2015; COSTA *et al.*, 2019). Os trabalhos mencionados tratam de mapeamento geoquímico de alta densidade na área do QF e estimam valores de *background* e *baseline* para a região em amostras de solo, água e sedimentos de corrente. Para a seleção desses dados, um dos principais critérios observados foi a metodologia utilizada referente à amostragem e análises em laboratório, em termos de métodos analíticos e limites de detecção dos elementos-traço avaliados. Os estudos selecionados apresentam metodologia semelhante àquela empregada para solos, águas superficiais e sedimentos de corrente na BHRI. Na tabela 1 a seguir são apresentadas as principais características metodológicas consideradas para a seleção dos dados secundários nos trabalhos destacados.

Tabela 1 - Caracterização metodológica de amostragem dos dados secundários.

Levantamentos Geoquímicos selecionados	Matriz ambiental	Nº amostras	Método Analítico	Digestão	Granulometria
LARIZZATTI <i>et al.</i> , 2014	solos / sedimentos	390 / 3662	ICP-MS	Água - Regia	0,175 mm
COSTA <i>et al.</i> , 2019	água / sedimentos	541/541	ICP-AES	Água - Regia	0,063 mm
COSTA, 2015	sedimentos	541	ICP-AES	Água - Regia	0,063 mm

Fonte: autora, 2021.

4 RESULTADOS

4.1 ESTATÍSTICA UNIVARIADA

A tabela 2 sintetiza os resultados da estatística básica aplicada ao conjunto de dados sem transformação para os cinco elementos metálicos estudados. Para aqueles valores abaixo do LLD (Limite mínimo de detecção = LD na tabela 2) foi utilizado o método de substituição simples, sendo assumido para eles valor correspondente a metade do valor do LLD (1/2 LLD). Nesta tabela também são fornecidos os valores máximos permitidos para a concentração dos elementos químicos citados em água doce classe 2 (Resolução CONAMA 357/2005), solos (Resolução CONAMA 420/2009 Prevenção e IN 11/2011 SEMAS – valores de

referência de qualidade) e sedimentos de corrente (material oriundo de dragagem, conforme Resolução CONAMA 454/2012, níveis I e II).

Observa-se que os teores mais elevados dos EPT considerados neste estudo (As, Cd, Cr, Cu e Ni) são em geral, superiores aos limites de referência indicados, principalmente nos meios amostrais solos e sedimentos de corrente. Em águas superficiais, foram identificadas concentrações dos elementos As e Cd abaixo do LLD em mais de 90% das microbacias amostradas nos dois períodos sazonais. Este fato demonstra, que de modo geral, há presença de níveis extremamente baixos destes dois elementos nas águas superficiais da BHRI. Cu, Cr e Ni também apresentaram em águas superficiais percentuais elevados de amostras com conteúdo abaixo do LLD (Tab. 2), ao passo que em solos e sedimentos todas amostras analisadas para estes três elementos revelaram valores maiores que LLD. O As exibe nestes dois últimos meios baixo percentual de amostras com teores < LLD, enquanto no caso do Cd os percentuais são significativos, embora muito inferiores aos registrados em água (Tab. 2).

Em relação ao coeficiente de variação (CV - desvio padrão/média em %, Tabela 2), Cr (247,60 a 359,96) e Cu (194,54 a 339,03) foram os elementos que apresentaram a menor amplitude de variação nos três meios amostrais. O Cd também exibiu pequena variação nos valores do CV e se caracteriza, ainda, por mostrar os menores valores de CV dentre os elementos analisados. Já o As, exibiu valores muito baixos do CV em água (61,06 a 63,96) e valores comparativamente elevados em solos (659,50 a 722,90). O Ni apresentou comportamento similar ao do As, com valores mais baixos de CV em água (160,0 a 206,10) e valores bem mais elevados em solos (502,99 a 512,97).

Somando-se aos resultados da estatística descritiva, a figura 8 mostra gráficos do tipo EDA em toda a BHRI, após transformação log-normal. Tais gráficos revelam a distribuição não-normal (p -valor < 0,05; verificado pelo teste de Shapiro-Wilk) para os cinco elementos nos diferentes meios amostrais estudados.

Quanto aos dados obtidos em água superficial, é visto na figura 8a que a conversão dos dados de As para a escala logarítmica não acarretou mudança significativa em sua distribuição original, devido à maioria dos resultados não alcançarem o LLD, tanto no período chuvoso como no período seco. Na figura 8b destaca-se nos dados de Cd em água, a dispersão dos poucos valores detectados

acima do LLD pelo método em contraste com o conjunto de dados restante que se situou abaixo do LLD. Quanto ao período seco, a falta de valores acima do LLD, inviabilizou uma composição eficiente da distribuição dos dados de Cd. No caso dos gráficos EDA dos elementos Cu, Cr e Ni (figura 8c; 8d e 8e, respectivamente), fica evidente que os dados referentes ao período seco de água, são os que menos se aproximam de uma distribuição normal em comparação ao período chuvoso. Para todos os cinco elementos, os *outliers* com maiores valores foram registrados no período chuvoso.

Nas figuras 8a, 8c, 8d e 8e, os gráficos relativos a solos (em ambas profundidades) e sedimentos de corrente de As, Cr, Cu e Ni, respectivamente, demonstraram que a transformação logarítmica foi relevante para aproximar bastante os dados desses elementos a uma distribuição normal, porém não ao ponto de gerar resultados com $p\text{-valor} > 0,05$. Nestes dois meios mencionados, o Cd foi o elemento que apresentou distribuição mais assimétrica quando comparado aos demais, resultado de conversão dos dados em escala log menos efetiva (figura 8b).

Gráficos EDA somados à QQ *plots* referentes aos cinco elementos em estudo, são apresentados com maiores detalhes no apêndice A, tanto na forma de dados brutos quanto lognormalizados, para melhor visualização dos resultados. Já no Apêndice B, estão dispostos gráficos QQ log normalizados dos cinco elementos selecionados nos diferentes domínios geotectônicos da BHRI.

Os dados apresentados na Tabela 2, juntamente com os gráficos da figura 8 e do apêndice A, colocam em evidência diversas particularidades na distribuição dos elementos considerados, as quais serão destacadas a seguir:

Os teores máximos identificados para As em solos, tanto na camada superficial, quanto subsuperficial (643 mg.kg^{-1} e 682 mg.kg^{-1} , respectivamente), são valores extremamente anômalos quando comparados aos valores normativos limites (VMP3 e VRQ-PA; Tab. 2) e foram obtidos em amostras coletadas em área de densa cobertura florestal, dentro da Floresta Nacional Tapirapé-Aquiri na BC. Além dessas, há outras amostras que também superam o VMP3, porém exibem teores muito inferiores aos das amostras citadas (12 amostras em solo superficial e 12 em solo subsuperficial), sendo todas provenientes de áreas protegida da FNC e com cobertura florestal. No DB, há dois valores anômalos ($91,4 \text{ mg.kg}^{-1}$, solo superficial e 129 mg.kg^{-1} solo subsuperficial) no extremo noroeste da BHRI, também em área de floresta.

Importante destacar que nesta mesma área, são também encontradas outras amostras (4 de solo superficial e 5 de solo subsuperficial), cujos teores ultrapassam o VMP3, sendo, porém, muito inferiores aos *outliers* citados. Em todas as demais porções do DB, nenhum dos valores obtidos extrapola o limite definido na resolução do CONAMA ($<15 \text{ mg.kg}^{-1}$; cf. Tab. 2). Nenhuma amostra coletada nos domínios RM-S-CC apresentou conteúdo de As acima do VMP3. Além disso, embora as concentrações de As em todo Cinturão Araguaia, no leste da BHRI, sejam marcantes, apenas 9 amostras exibem teores que são ligeiramente superiores ao VMP3.

Em sedimentos de corrente uma única amostra apresenta conteúdo de As ($41,80 \text{ mg.kg}^{-1}$) superior ao do VMP2 (17 mg.kg^{-1} , Tab. 2). Esta amostra foi coletada na BC, em trecho do rio Itacaiúnas próximo à rodovia PA- 275. Neste mesmo ponto de coleta, as amostras referentes à água na estação chuvosa e seca, apresentam valores ínfimos de As, demonstrando que este valor elevado é uma característica isolada para o meio amostral de sedimentos de corrente. Amostras de diversos pontos de coleta exibiram teores de As acima de VMP1, sendo a maioria delas provenientes do Cinturão Araguaia. Em águas superficiais todos os resultados são inferiores ao VMP4. As áreas da BC e DB onde foram identificadas amostras com maiores valores de As em solo e sedimentos de corrente, não apresentaram conteúdos elevados deste elemento em água superficial e exibem em geral valores de As menores que o LLD.

Em solos, nas duas profundidades em estudo, todos os teores obtidos de Cd são inferiores ao VMP3 (Tab. 2). A concentração máxima de Cd em solo superficial ($0,80 \text{ mg.kg}^{-1}$) foi encontrada em área de cobertura florestal da BC e distante de áreas de mineração. Em solo subsuperficial, o máximo valor de $0,46 \text{ mg.kg}^{-1}$ foi encontrado dentro da área da FNC. Em sedimentos de corrente de modo análogo, todos os teores de Cd foram muito inferiores aos valores limites indicados pela legislação (VMP1 e VMP2, Tab. 2). Em água, no período seco, nenhuma amostra apresentou teor acima do LLD, e no período chuvoso apenas três microbacias situadas nos domínios RM-S-CC apresentaram valores detectáveis ($4,07 \text{ µg/L}$, $4,57 \text{ µg/L}$ e 10 µg/L) e acima do VMP4 (1 µg/L). Tais anomalias serão discutidas em maior detalhe adiante.

Em solos, há muitos valores extremamente elevados de Cu, principalmente na BC, que ultrapassam o VMP3 (60 mg.kg^{-1} , Tab. 2). Neste meio, os teores de Cu alcançam valores máximos de 972 mg.kg^{-1} em solo superficial e 966 mg.kg^{-1} em solo subsuperficial. De igual modo, em sedimentos de corrente são observados muitos

valores de Cu superiores ao VMP1 (35,7 mg.kg⁻¹, Tab. 2) em diversos domínios da BHRI e vários valores superiores ao VMP2 (197 mg.kg⁻¹, Tab. 2), principalmente ao longo da BC. O teor máximo obtido nesta matriz ambiental (1680 mg.kg⁻¹) foi obtido em amostra de microbacia na área de influência da mina de Cu do Salobo na BC. Em algumas microbacias, o Cu também exibe teor relativamente elevado em amostras de água, porém a resolução 357/2005 do CONAMA não estipula valores máximos para a concentração de Cu em água que possam servir de parâmetro comparativo.

Dezenas de amostras de solos, nas duas profundidades avaliadas, coletadas nos diferentes domínios geológicos, apresentaram valores de Cr muito acima do valor do VMP2 do CONAMA, evidenciando que os ambientes geológicos da BHRI favoreceram a ocorrência de concentrações elevadas de Cr. Em sedimentos de corrente, o teor de Cr ultrapassa os valores de VMP1 e VMP2 em várias microbacias, cuja localização é coincidente com pontos de coleta de solo que também mostram concentrações anômalas. Neste meio, o teor máximo de Cr (2630 mg.kg⁻¹, Tab. 2) mostra extrema discrepância em relação aos demais e foi obtido em amostra coletada próximo à cidade de Canaã dos Carajás. As amostras de água superficial exibiram em sua quase totalidade concentrações de Cr abaixo do VMP4 (50 mg.kg⁻¹, Tab. 2), com exceção de apenas quatro amostras, uma coletada no período seco e três no período chuvoso, as quais serão discutidas em maior detalhe posteriormente.

Em grande número de amostras de solo, o teor de Ni é superior ao VMP3, e o valor máximo encontrado para este metal, tanto em solo superficial (1860 mg.kg⁻¹), como subsuperficial (1910 mg.kg⁻¹), ultrapassa largamente o VMP3 (30 mg.kg⁻¹). Este teor máximo foi identificado em área de ocorrência dos corpos máfico-ultramáficos de Onça e Puma. Esta amostra e as demais que exibem teores mais elevados de Ni foram identificadas em áreas de ocorrência de complexos máfico-ultramáficos de origem variada em diferentes domínios geológicos da BHRI. Em sedimentos de corrente, muitas amostras revelaram concentrações superiores ao VMP1 e VMP2. Os maiores teores de Ni neste meio, também estão presentes em amostras provenientes de áreas da BHRI em que há exposições de rochas máficas e ultramáficas, incluindo aquela com máximo valor detectado (596 mg.kg⁻¹). Em água, três amostras coletadas no período chuvoso se destacam por apresentarem valores de Ni que ultrapassam o VMP4 (Tab. 2). Essas amostras foram coletadas nas mesmas três microbacias em

que foram registrados valores elevados de Cr em água no período chuvoso. Nenhuma amostra da estação seca exibiu teor de Ni superior ao VMP4.

Tabela 2 - Estatística descritiva dos elementos potencialmente tóxicos As, Cd, Cr, Cu e Ni

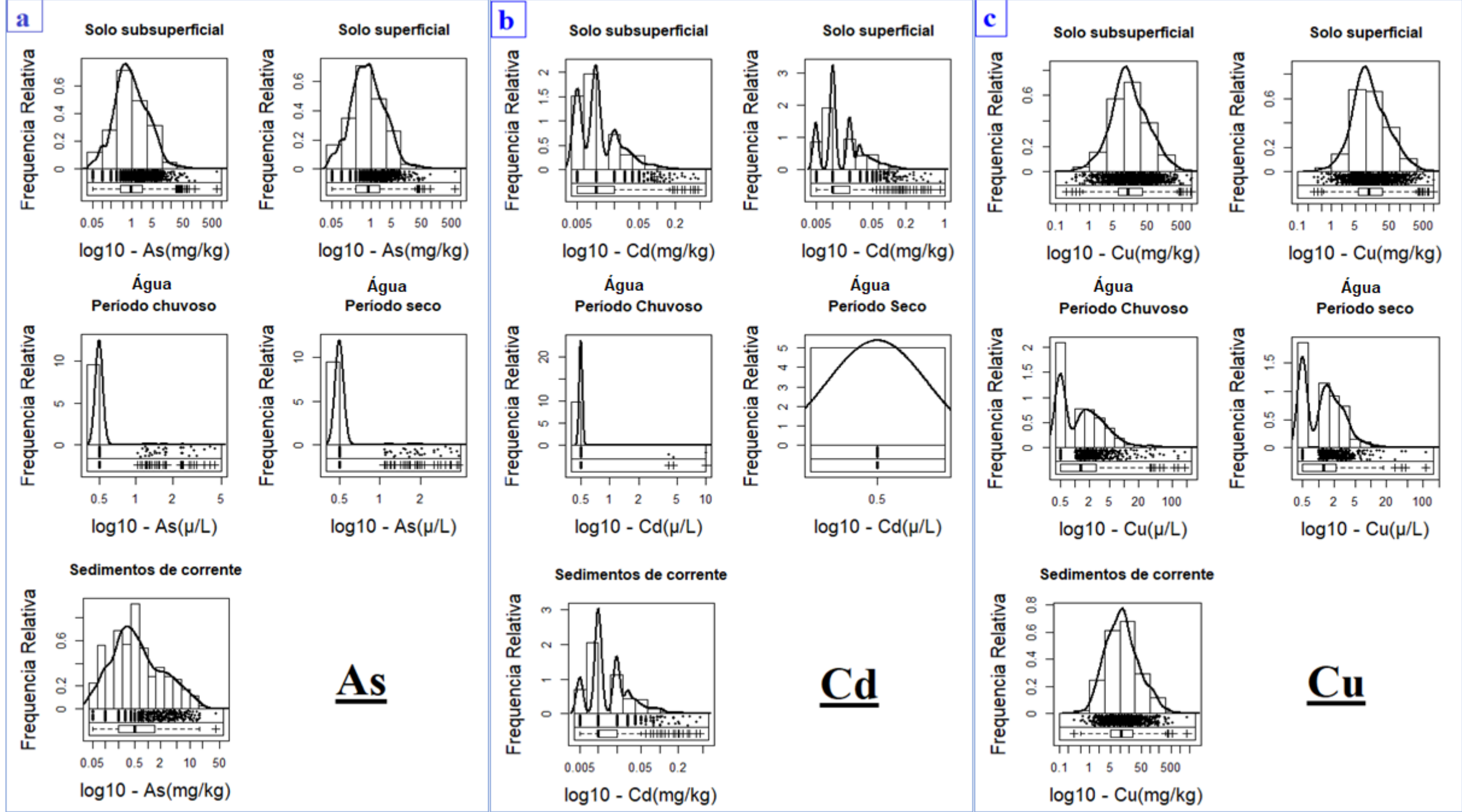
Elemento	Matriz	Unidade	n	LD	%< LD	Min	Max	Q1	Mediana	Q3	Média	DP	CV (%)	VMP ¹	VMP ²	VMP ³	VRQ-PA	VMP ⁴
As	sedimentos de corrente	mg kg ⁻¹	761	0,10	4,70	0,05	41,80	0,20	0,50	1,50	1,61	3,07	190,62	5,9	17			
As	solo superficial	mg.kg ⁻¹	1479	0,10	2,70	0,05	643,00	0,30	0,80	1,90	2,40	17,36	722,90			15	1,4	
As	solo subsuperficial	mg.kg ⁻¹	1479	0,10	1,49	0,05	682,00	0,40	0,90	2,20	2,84	18,76	659,50			15	1,4	
As	água estação chuvosa	µg L ⁻¹	720	1,00	95,50	0,50	4,37	0,50	0,50	0,50	0,57	0,37	63,96					10
As	água estação seca	µg/L	638	1,00	95,20	0,50	3,84	0,50	0,50	0,50	0,57	0,35	61,06					10
Cd	sedimentos de corrente	mg.kg ⁻¹	761	0,01	14,00	0,01	0,46	0,01	0,01	0,02	0,02	0,04	154,62	0,6	3,5			
Cd	solo superficial	mg.kg ⁻¹	1479	0,01	17,24	0,005	0,80	0,01	0,01	0,02	0,02	0,05	200,02			1,3	0,3	
Cd	solo subsuperficial	mg.kg ⁻¹	1479	0,01	30,31	0,005	0,46	0,005	0,01	0,02	0,02	0,03	150,03			1,3	0,4	
Cd	água estação chuvosa	µg/L	720	1,00	99,59	0,50	10,00	0,50	0,50	0,50	0,52	0,41	77,38					1
Cd	água estação seca	µg/L	638	1,00	100,00	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,00	0,00					1
Cu	sedimentos de corrente	mg.kg ⁻¹	761	0,20	0	0,30	1680,00	5,00	11,20	26,40	30,12	78,99	262,25	35,7	197			
Cu	solo superficial	mg.kg ⁻¹	1479	0,20	0	0,30	972,00	6,30	12,30	30,9	31,26	61,77	197,59			60	9,9	
Cu	solo subsuperficial	mg.kg ⁻¹	1479	0,20	0	0,20	966,00	6,80	13,55	34,85	34,30	66,72	194,54			60	9,6	
Cu	água estação chuvosa	µg/L	720	1,00	42,30	0,50	178,00	0,50	1,29	2,75	3,51	11,90	339,03					-
Cu	água estação seca	µg/L	638	1,00	39,50	0,50	112,00	0,50	1,27	2,19	2,06	5,36	260,19					-
Cr	sedimentos de corrente	mg.kg ⁻¹	761	1,00	0	2,00	2630,00	13,00	24,00	47,00	46,16	114,29	247,60	37,3	90			
Cr	solo superficial	mg.kg ⁻¹	1479	1,00	0	1,00	3970,00	10,00	22,00	51,00	62,02	221,64	357,38			75	40	
Cr	solo subsuperficial	mg.kg ⁻¹	1479	1,00	0	1,00	3950,00	12,00	26,00	59,00	68,79	232,87	338,51			75	40	
Cr	água estação chuvosa	µg/L	720	1,00	61,00	0,50	105,00	0,50	0,50	1,45	1,70	5,81	341,76					50
Cr	água estação seca	µg/L	638	1,00	77,90	0,50	85,70	0,50	0,50	0,50	1,19	4,27	359,96					50
Ni	sedimentos de corrente	mg.kg ⁻¹	761	0,20	0	0,70	596,00	3,20	5,70	10,40	11,55	29,39	254,46	18	35,9			
Ni	solo superficial	mg.kg ⁻¹	1479	0,20	0	0,40	1860,00	2,80	4,70	9,70	15,65	80,26	512,97			30	13	
Ni	solo subsuperficial	mg.kg ⁻¹	1479	0,20	0	0,50	1910,00	3,00	5,00	10,38	16,39	82,43	502,99			30	13	

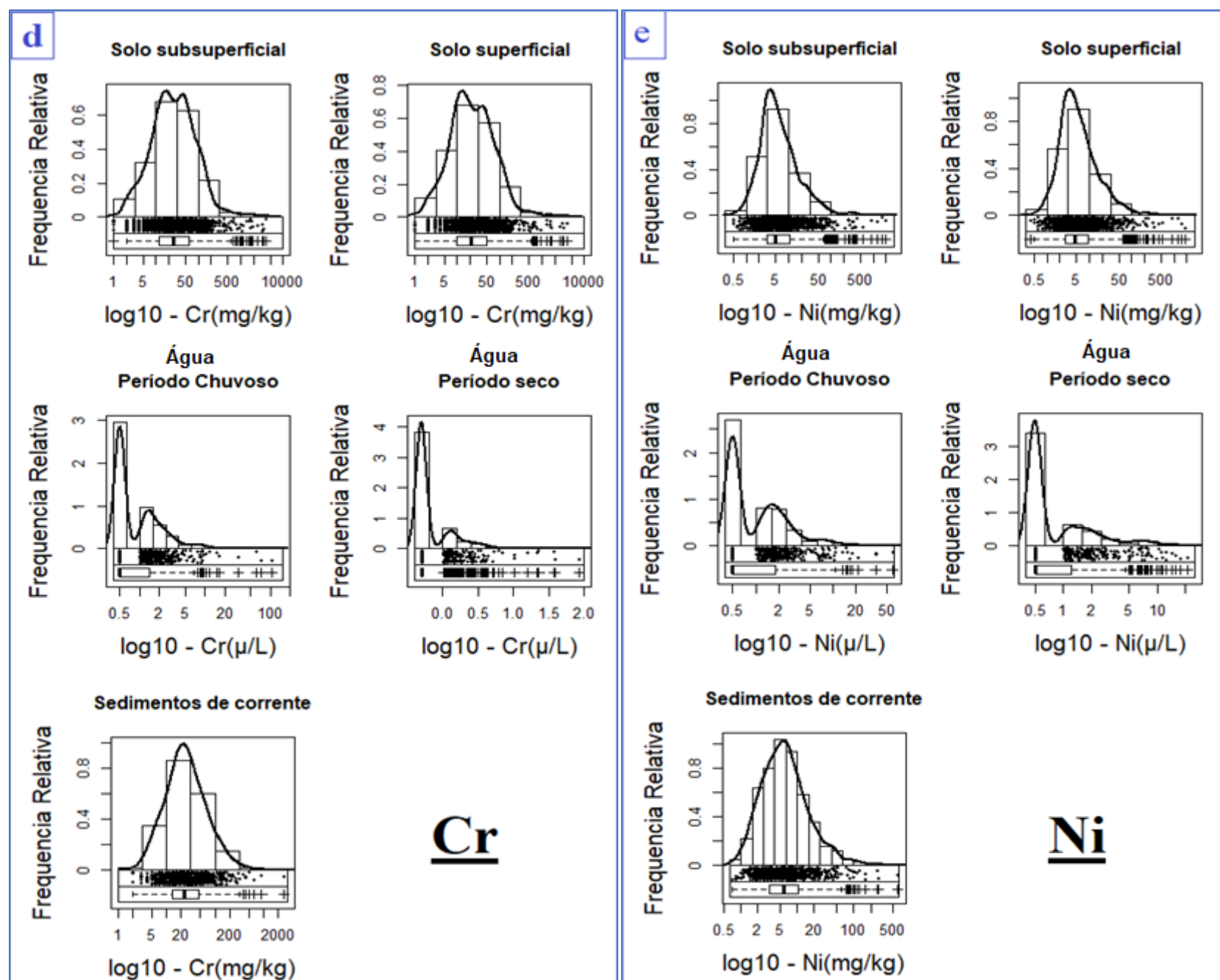
Ni	água estação chuvosa	µg/L	720	1,00	56,30	0,50	59,10	0,50	0,50	1,82	1,72	3,55	206,10	25
Ni	água estação seca	µg/L	638	1,00	68,98	0,50	20,70	0,50	0,50	1,23	1,32	2,11	160,00	25

Fonte: Autora, 2021.

Notas: **n** = Quantidade de amostras, **LD**= Limite de detecção, **DP** = Desvio Padrão, **Q1**= primeiro Quartil, **Q3** = terceiro Quartil, **CV**= coeficiente de variação, **VMP1** = Resolução Conama nº 454/2012 - Nível 1, **VMP2** = Resolução Conama nº 454/2012 - Nível 2, **VMP3** = Resolução Conama nº 420/2009- Prevenção. **VRQ-PA** = Valor de referência de qualidade para solos - IN 11/2011 SEMMAS, **VMP4** = Resolução Conama nº 357/2005

Figura 8 - Gráficos EDA dos EPT na BHRI nos três meios de estudo: a) Arsênio; b) Cádmio; c) Cromo d) Cobre e) Níquel log-normalizados





Fonte: Autora, 2021.

O teste de Mann–Whitney (Tabela 3) indicou que, em relação às duas campanhas efetuadas para água superficial, As, Cd e Cu não apresentaram diferenças significativas ($p\text{-valor} > 0,05$), enquanto os elementos Cr e Ni forneceram resultados contrastantes ($p\text{-valor} < 0,05$) entre os dois períodos. Para solos superficiais e subsuperficiais, os resultados deste mesmo teste evidenciaram que entre os cinco EPT estudados, apenas o elemento Ni não apresentou diferença significativa entre as duas profundidades avaliadas. Sahoo *et al.* (2019b) avaliaram com base no teste estatístico de Mann–Whitney se há diferença na concentração de 51 elementos em solos superficiais e subsuperficiais da bacia do rio Parauapebas, e identificaram comportamento similar para elementos como As, Cu, Cr e Ni e comportamento contrastante para o Cd. Portanto, comparando os dois estudos, há convergência em relação aos elementos Cd e Ni. As concentrações de Ni em solos superficiais e subsuperficiais são similares, tanto na bacia do Parauapebas como na BHRI, enquanto a concentração de Cd é diferente nestes dois níveis de solo. O Cu apresenta valor limite ($p\text{-valor} = 0,05$), mas ainda assim, a rigor, tanto ele quanto As e Cr apresentaram resultados diferentes nas duas bacias em discussão. Na bacia do rio Parauapebas, as concentrações de As, Cu e Cr em solos superficiais e subsuperficiais são similares, enquanto na BHRI elas revelam contraste significativo.

Tabela 3 - Teste de Mann–Whitney para os elementos estudados nas duas estações de amostragem em água superficial e nas duas profundidades de amostragem em solos.

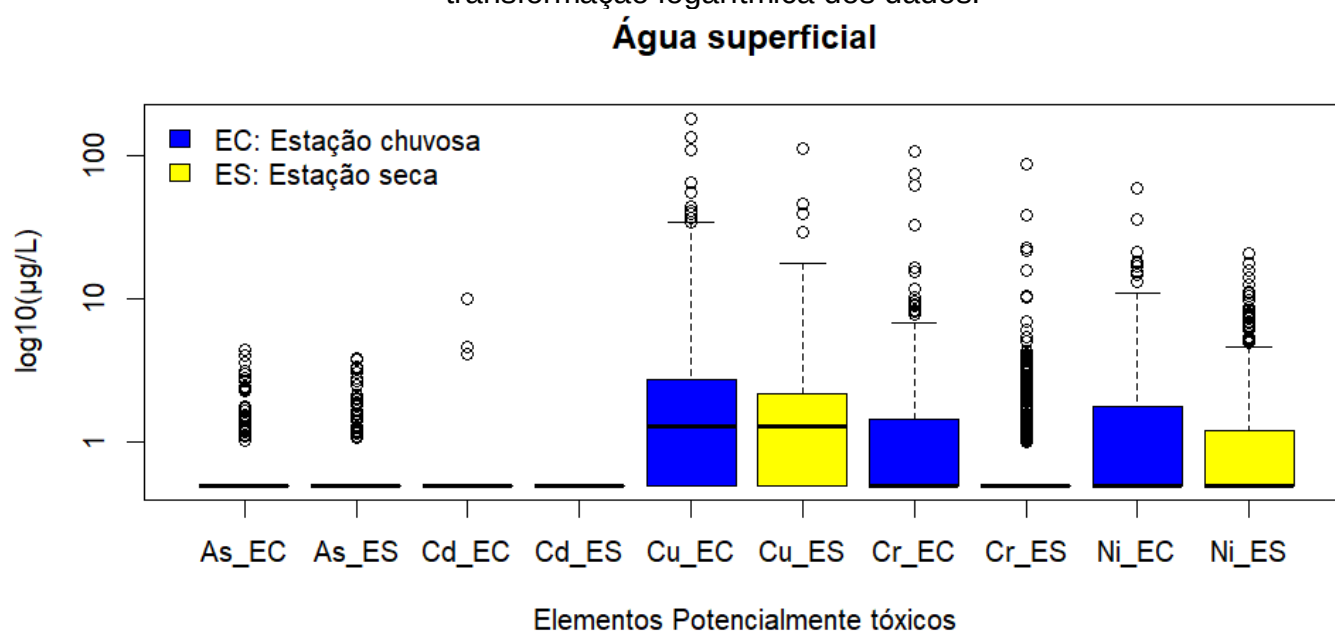
	Teste de Mann – Whitney	
	Água superficial	Solos
	Estação chuvosa vs. Estação seca	Sub-superficial vs. Superficial
	p - valor	p – valor
As	0,98	< 0,01
Cd	0,10	< 0,01
Cu	0,31	0,05
Cr	< 0,01	< 0,01
Ni	< 0,01	0,09

Fonte: Autora, 2021.

Nota: Resultados de $p\text{-valor} < 0,05$ são significativamente diferentes e resultados de $p\text{-valor} > 0,05$ não são significativamente diferentes.

A representação *boxplot* para água superficial (Figura 9) mostra que há maiores concentrações dos elementos Cr e Ni na estação chuvosa, ao passo que Cu, As e Cd não mostram variações acentuadas entre os diferentes períodos sazonais, no caso de As e Cd em parte devido às altas percentagens de amostras com conteúdo abaixo do LLD (>90%; Tabela 2). Neste meio de amostragem, o Cu, tanto na estação chuvosa, quanto na estação seca, é o elemento que apresenta os maiores valores de mediana e também o que exhibe concentrações mais uniformes nos dois períodos de precipitação. Os valores da mediana para As, Cd, Cr e Ni coincidem com o valor de LLD/2, o que reflete o elevado número de amostras com conteúdo inferior ao LLD (Tab. 2)

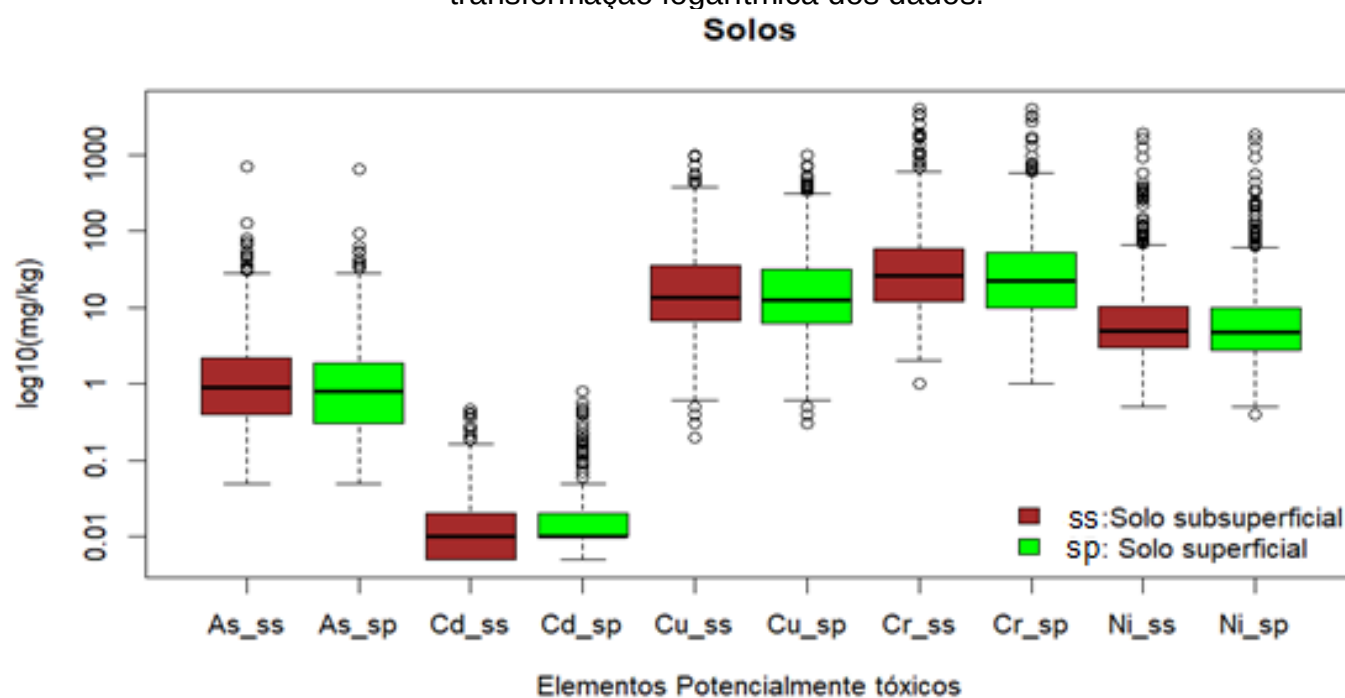
Figura 9 - Boxplots das concentrações dos elementos estudados em água superficial na BHRI após transformação logarítmica dos dados.



Fonte: Autora, 2021.

Em solos, os cinco EPT estudados revelam pouca variação de seus teores entre as duas profundidades examinadas (Figura 10), embora no caso de Cu, Cr e Ni as concentrações em solo sub-superficial sejam ligeiramente mais elevadas do que em solo superficial (Tab. 2) e o Cd apresente enriquecimento relativo no solo superficial (cf. Atlas Geoquímico da BHRI, DALL’AGNOL, 2020). Em termos de teores absolutos, verificam-se baixos teores de Cd, tanto no nível subsuperficial, quanto superficial, porém com valores ligeiramente superiores na camada superficial. O As apresenta concentrações mais elevadas do que o Cd, porém acentuadamente inferiores quando comparadas com Cu, Cr e Ni. Destes, o Cr é o que apresenta teores mais elevados, seguido em ordem decrescente por Cu e Ni.

Figura 10 - Boxplots das concentrações dos elementos estudados em solos na BHRI após transformação logarítmica dos dados.

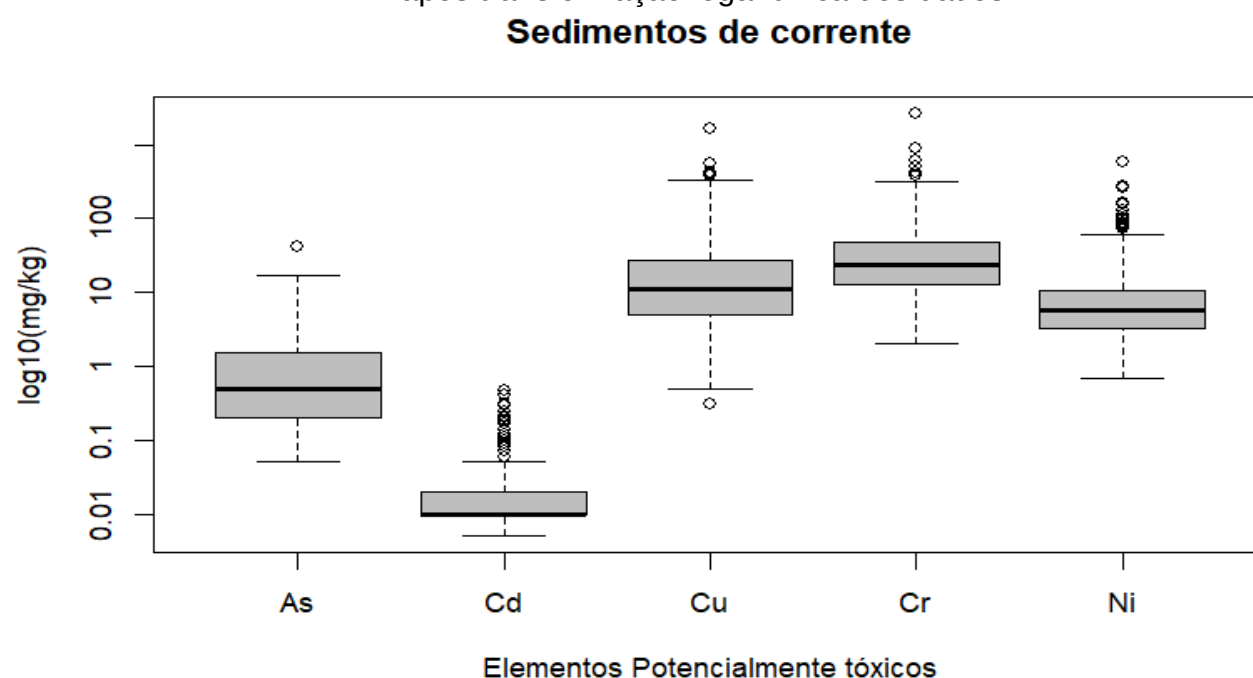


Fonte: Autora, 2021.

Os *boxplots* representativos para sedimentos de corrente (Figura 11) denotam comportamentos de As, Cd, Cu, Cr e Ni similares ao que se constatou em solos em termos da variação de

concentrações absolutas, porém os valores das médias e medianas de cada elemento em sedimentos de corrente são inferiores àqueles obtidos em solos, com exceção do Cd (Tab. 2).

Figura 11 - Boxplots das concentrações dos elementos estudados em sedimentos de corrente na BHRI após transformação logarítmica dos dados.



Fonte: Autora, 2021.

4.2 ESPACIALIZAÇÃO DOS DADOS

Na figura 12 constata-se que o Arsênio em solos tem presença marcante no leste da BHRI em área do CA e na sua porção centro-oeste, compreendida dentro da BC em áreas que correspondem a reservas protegidas e que apresentam cobertura florestal preservada. Destacam-se também pontos de enriquecimento em As no entorno da Serra Leste. Em grande parte da extensão do DB e na parte sul da bacia, nos domínios RM-S-CC, tem-se total dominância de concentrações mais baixas.

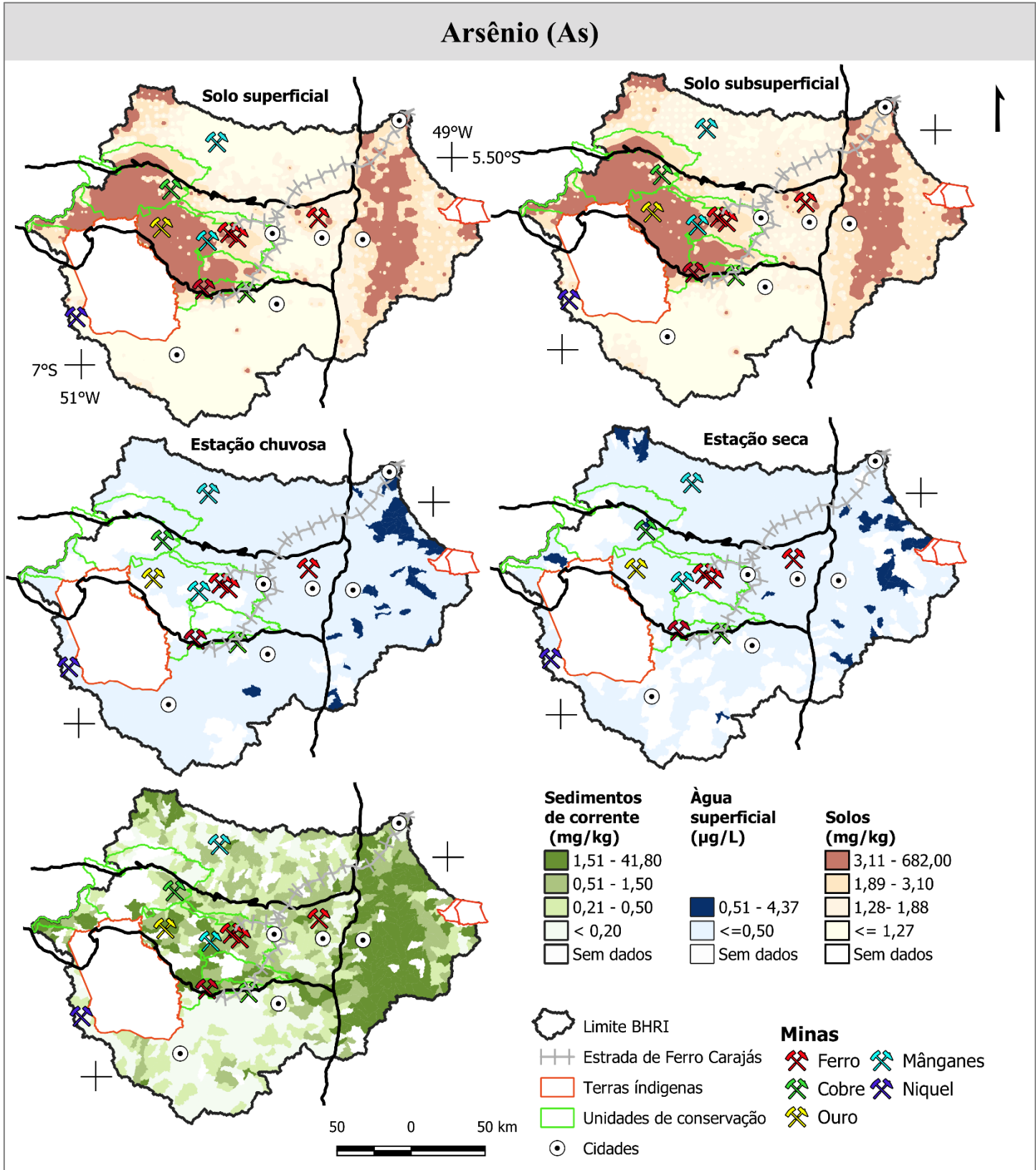
Os resultados da amostragem de água superficial tiveram em sua maioria valores abaixo do LD, sendo que a grande maioria dos valores obtidos com concentrações acima do LD distribuem-se na extensão do CA, principalmente ao sul de Marabá e ao longo das sub-bacias dos rios Sororó e, em menor número, Vermelho, em ambos períodos de precipitação estudados (Fig. 12). Na estação seca, também foram obtidas concentrações maiores que o LD no extremo noroeste da BHRI, no DB. No restante da BHRI, tem-se essencialmente valores menores que o LD para o As.

Assim como nos dois outros meios de amostragem, em sedimentos de corrente identifica-se acentuado enriquecimento em As ao longo de todo CA. Porém, de modo análogo ao descrito para os solos e distinto do observado em águas, também se registra ocorrência de concentrações mais elevadas de As em sedimentos de microbacias situadas na Bacia Carajás em áreas de proteção ambiental em que a cobertura da floresta original foi mantida.

Como se pode perceber, as anomalias de As na BHRI mostram-se preferencialmente ligadas à área do CA. Nesta parte da BHRI, o ambiente geológico e as litologias diferem bastante daquelas dos outros domínios geotectônicos sendo composta por formações metassedimentares, sedimentares e coberturas lateríticas. As evidências obtidas fornecem forte indício de que a composição geológica singular desta porção favoreceu a ocorrência de anomalias deste elemento.

A localização na BHRI dos valores anômalos de As (maiores que os de background indicados pelos métodos MMAD, TIF, P98 e P75) em sedimentos foi fornecida por Salomão *et al.* (2020, sua figura 7). Constam também naquele trabalho dados análogos para Cd, Cr, Cu e Ni.

Figura 12 - Mapas de distribuição geoquímica do Arsênio



Fonte: Autora, 2021.

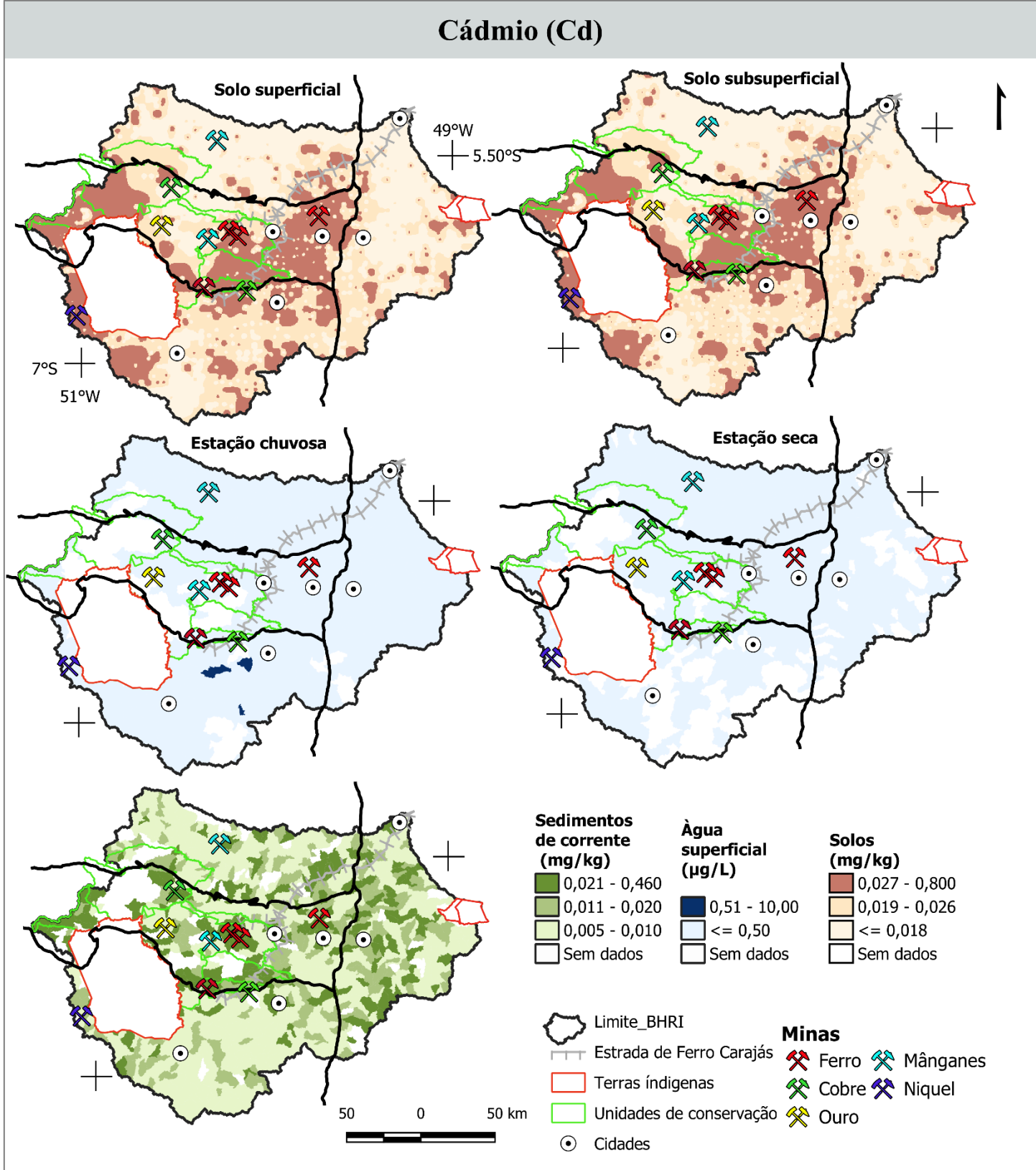
Na figura 13, são mostradas as distribuições espaciais do Cd nos três meios de amostragem. Em solos, tanto em profundidade superficial, quanto subsuperficial as assinaturas geoquímicas se assemelham, e os teores mais elevados encontram-se essencialmente concentrados na porção central da BHRI, na Bacia Carajás, porém se estendem no sentido sul da bacia, dentro dos domínios RM-S-CC. Dentre os domínios geotectônicos, O CA e o DB são os que detêm as menores concentrações, predominando valores menores que 0,018 mg/kg. Cabe, porém, ressaltar que, em geral, os valores de Cd obtidos neste meio amostral são baixos, apresentando valor máximo de 0,80 mg/kg (Tab. 2).

Nas águas superficiais, durante a estação seca nenhuma amostra registrou conteúdo de Cd acima do LD, enquanto que na estação chuvosa a presença deste elemento em água, foi detectada em apenas três microbacias, sendo os valores variáveis entre 4 e 10 µg/L. Estas microbacias se

situam na porção sul da BHRI e relativamente próximas da cidade de Canaã dos Carajás (Fig. 12). Em síntese, os dados obtidos revelam que as concentrações de Cd ao longo de toda bacia são muito baixas e não atingem, salvo as três amostras destacadas, valores acima do limite definido na Resolução 357/2005 (BRASIL, 2005; 1 µg/L).

Em sedimentos de corrente, há aparentemente uma dispersão da distribuição dos teores anômalos de Cd na maior parte da bacia, porém ocorre maior concentração deles na BC e no CA, no centro e leste da BHRI, respectivamente. Apesar de ser evidente a presença de Cd neste meio amostral em toda área da bacia, os valores detectados são muito baixos, sendo o valor máximo verificado de 0,46 mg/kg, e sempre inferiores aos valores de VMP1 e VMP2 (Tab. 2). A distribuição das anomalias de Cd em sedimentos na BHRI feita por Salomão *et al.* (2020, sua figura 7) torna mais claro o comportamento do Cd. Ela mostra que os valores de Cd maiores que o background calculado pelos métodos TIF, MMAD e P98 estão totalmente concentrados na Bacia Carajás e em raras microbacias do DB. No CA, tem-se unicamente valores acima de P75 que aparecem em destaque na figura 7 citada, mas que são bem menos relevantes que os registrados na BC.

Figura 13 - Mapa de distribuição geoquímica do Cádmio na BHRI.



Fonte: Autora, 2021.

A figura 14 mostra a distribuição espacial do cobre na BHRI nos três meios abordados no estudo. A presença deste elemento na BHRI é basicamente condicionada à existência de duas zonas afetadas por intenso hidrotermalismo e mineralizadas denominadas Cinturões Norte e Sul do Cobre (TEIXEIRA e LINDENMAYER, 2010; BRITO, SILVA e KUYMJIAN, 2010; MORETO *et al.*, 2015). Nestes cinturões estão localizados grandes depósitos de cobre do tipo Óxidos de Ferro-Cobre-Ouro (IOCG na sigla em Inglês) de classe mundial que se localizam principalmente na BC e na porção norte dos domínios RM-S-CC. Estas jazidas estão dispostas espacialmente ao longo do Cinturão Norte (depósitos Furnas, Igarapé Cinzento, Gameleira, Igarapé Bahia/Alemão, Salobo, Grota Funda, Serra Verde, Paulo Afonso e Falha Cinzento) e do Cinturão Sul (depósitos Sossego, Visconde, Bacuri, Cristalino, Bacaba, 118, Castanha e Jatobá).

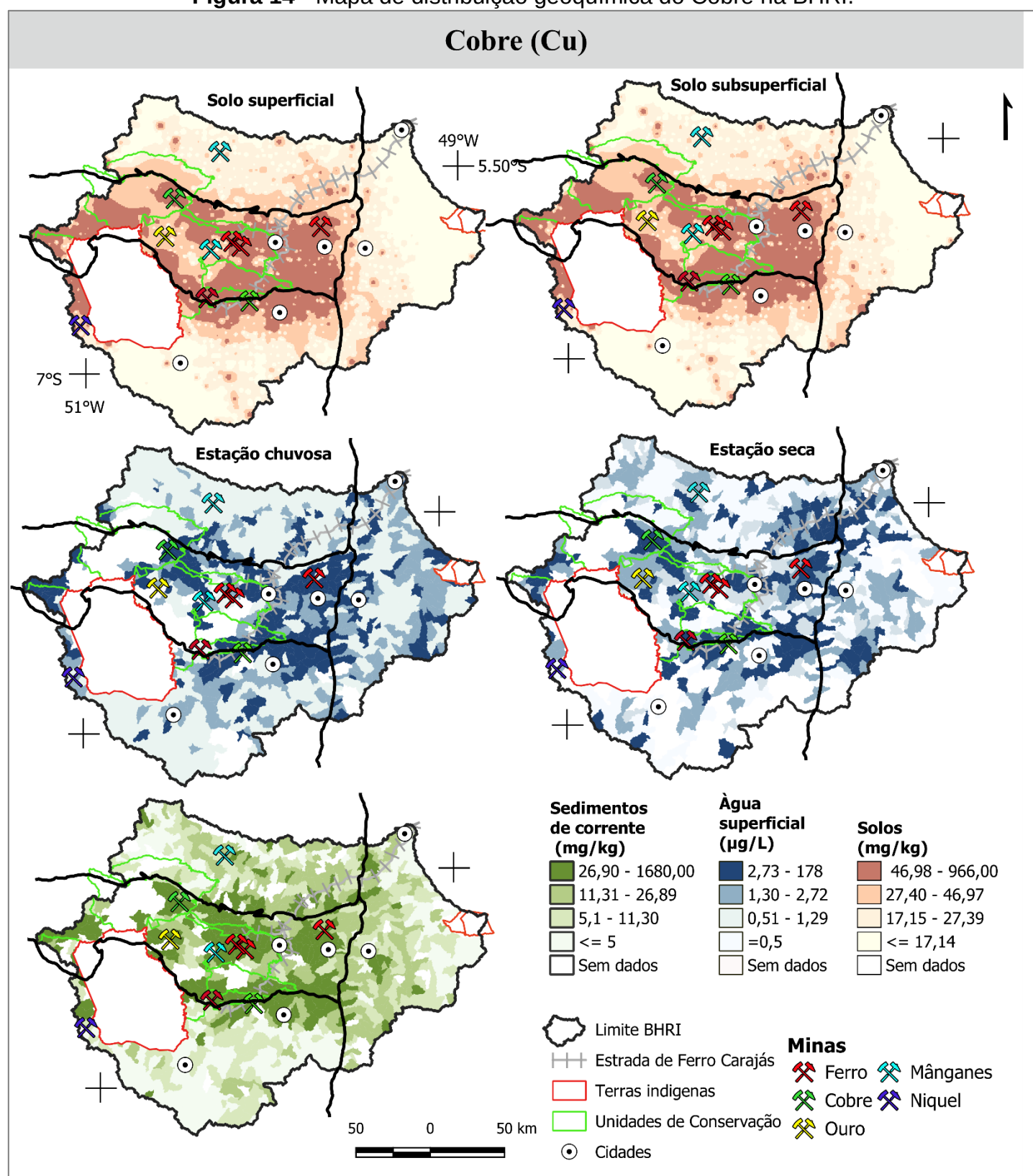
Devido a isso, é marcante a ocorrência de inúmeras concentrações anômalas de Cu em solo na BC e na porção norte dos domínios RM-S-CC (até 972 mg/kg em solo superficial e até 966 mg/kg em solos subsuperficiais). Já no DB e no CA (Fig.14), não se identificam teores expressivos de Cu, predominando concentrações inferiores a 100 mg/kg. Com exceção de áreas pertencentes ao Cinturão Sul do Cu, no restante dos domínios RM-S-CC tampouco se observam valores significativos de cobre.

Em águas superficiais, notam-se concentrações algo mais elevadas no período chuvoso do que no período seco. Tal como registrado em solos, os valores anômalos se concentram notavelmente ao longo dos cinturões do cobre e, portanto, na BC e na porção norte dos domínios RM-S-CC. As concentrações de Cu obtidas no restante da bacia são, em geral, muito baixas, nos dois períodos sazonais. Porém, diferentemente dos outros meios amostrais, nota-se que em águas superficiais há maior dispersão das anomalias de cobre ao longo da bacia. No período chuvoso, a presença de Cu é mais evidente na BC, ao longo da sub-bacia do rio Sororó no CA e localmente no DB. Já no período seco, as anomalias, apesar de concentradas ao longo dos cinturões do cobre, também ocorrem na porção leste do DB e no oeste do CA, na sub-bacia do Vermelho.

Nos sedimentos de corrente, há acentuada semelhança de distribuição com o que foi identificado em solos, com nítida evidência de concentração das anomalias nas áreas correspondentes aos cinturões do cobre (Fig. 14) . No DB as concentrações se situam geralmente abaixo de 50 mg/kg. Os valores mais baixos de Cu foram identificados principalmente nos domínios RM-S-CC e no CA. Salomão *et al.* (2020, sua Figura 7) mostram que os teores de Cu que ultrapassam os valores de background calculados pelos métodos TIF, MMAD, P98 e P75 estão relacionados estritamente com os cinturões de cobre, sendo que em poucas microbacias do CA e DB há valores maiores que o de P75.

Destaca-se que as mineralizações de cobre presentes na BHRI estão associadas a sulfetos, tendo como mineral mais comum a calcopirita (CuFeS_2) (SHIMIZU *et al.*, 2012), concentrada em zonas de alteração hidrotermal que deram origem aos depósitos do tipo IOCG. Esses depósitos se concentram na BC e estão relacionados a unidades metavulcano-sedimentares e, em poucos casos, a rochas graníticas (MORETO, 2010).

Figura 14 - Mapa de distribuição geoquímica do Cobre na BHRI.



Fonte: Autora, 2021.

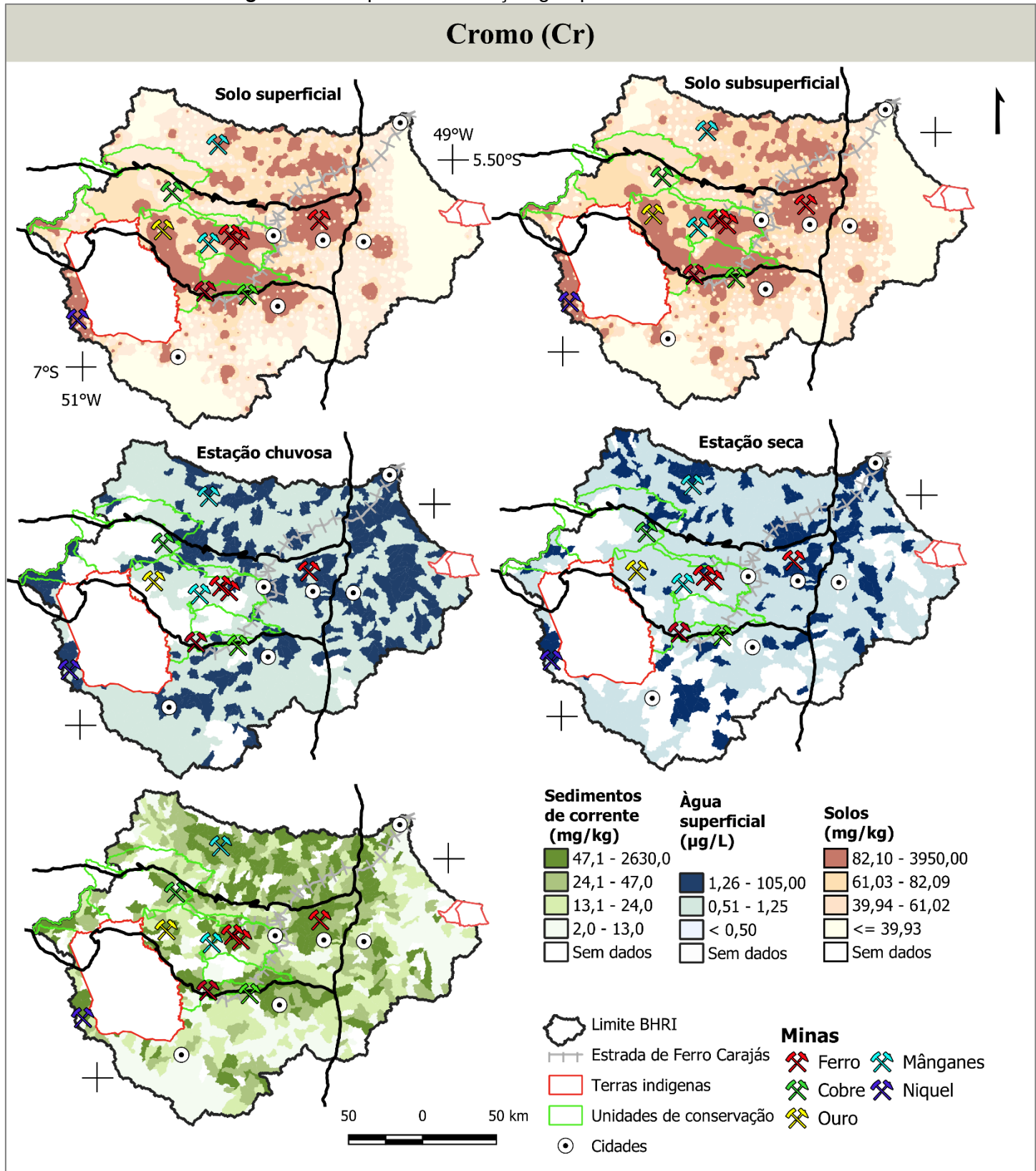
Conforme Figura 15, o Cr em solos mostra concentrações anômalas principalmente em áreas da BC e DB. Os teores mais significativos de Cr na BC estão localizados em Serra Leste e em grande parte da porção sul da BC em áreas preservadas da FNC. No DB, as anomalias de Cr concentram-se em sua maioria na porção central, com maiores teores observados na Serra do Buritirama, e a leste, no limite do DB com o CA. Nos domínios RM-S-CC, predominam baixas concentrações de Cr, porém foram identificados valores anômalos deste elemento em partes de sua extensão, onde se tem ocorrências de rochas máfico-ultramáficas, a exemplo dos corpos Onça e Puma, na borda sudoeste da BHRI, próximo da cidade de Ourilândia do Norte, e do corpo Vermelho, nas cercanias de Canaã dos Carajás. O CA é o domínio com menor presença de anomalias de Cr, sendo marcantes os valores muito baixos na sub-bacia do rio Sororó, inferiores inclusive aos que foram identificados na sub-bacia do rio Vermelho (Fig. 15).

Em grande parte das microbacias amostradas da BHRI, os valores de Cr em águas superficiais são extremamente baixos. No período chuvoso, tem-se maior número e distribuição mais dispersa das anomalias de Cr, do que no período seco. Foram registrados teores mais elevados principalmente na região de Serra Leste, onde ocorre o corpo máfico-ultramáfico Luanga, ao longo do CA e em zona de transição entre a FNC e a FNTA. Nesta última área, em que a cobertura vegetal nativa acha-se preservada, encontrou-se o valor máximo de Cr em água superficial ($105 \mu\text{g.L}^{-1}$) referente ao período chuvoso. Somando-se a esta, apenas outra microbacia, situada na porção norte do CA, apresentou teor de Cr superior aos limites preconizados pelo CONAMA 357/2005. No período seco, os valores mais significativos foram denotados no CA, na Serra Leste na BC e dispersas no DB e nos domínios RM-S-CC, sempre relacionadas com ocorrências de rochas máficas e ultramáficas. Dentre as amostras analisadas, apenas uma microbacia pertencente ao CA acusou conteúdo de Cr superior ao VMP4.

Em relação às amostras de sedimentos de corrente, há concentrações mais elevadas desse elemento ao longo do DB e em boa parte da BC, porém valores anômalos foram constatados em microbacias dos quatro domínios geotectônicos (Figura 15). Esta distribuição de anomalias está ligada à ocorrência dos complexos máfico-ultramáficos na BHRI (DALL'AGNOL, 2020). Apesar disso, a maioria das microbacias da BHRI registram teores de Cr abaixo de 90 mg. kg^{-1} , não ultrapassando o limite de VMP2. Os menores teores são observados na porção leste do CA, especialmente na sub-bacia do rio Sororó, nas porções onde dominam rochas granitoides nos domínios RM-S-CC e no extremo noroeste do DB (DALL'AGNOL, 2020). SALOMÃO *et al.* (2020) demonstram que os valores de *background* em sedimentos de corrente obtidos pelos métodos TIF, MMAD e P98 são ultrapassados apenas em seletas microbacias de todos quatro domínios geotectônicos, enquanto valores acima do *background* de P75 são vistos essencialmente no DB e na BC.

Diante disso, é marcante que na BHRI, os teores anômalos de Cr estão intrinsecamente relacionados a zonas de ocorrência de litologias máficas e ultramáficas que estão presentes nos diferentes domínios geológicos. Isso demonstra que o ambiente geológico exerce papel determinante na distribuição de Cr e de suas anomalias. Altos teores de Cr geralmente são encontrados em solos derivados de rochas máficas (KABATA- PENDIAS, 2007).

Figura 15 - Mapa de distribuição geoquímica do Cromo na BHRI.



Fonte: Autora, 2021.

Na figura 16, verifica-se que Ni exibe maiores valores em solos principalmente na BC e, mais particularmente, na sub-bacia do Rio Parauapebas. Sahoo *et al.* (2020) destacam que concentrações mais elevadas de Ni na BHRI ocorrem principalmente na Formação Parauapebas na BC, mas também em áreas de complexos máfico-ultramáficos, tais como Vermelho, Santa Inês, Onça, Puma, Luanga, Serra do Tapa e Quatipuru (VASQUEZ *et al.*, 2008). Concluíram que há uma estreita relação em teores elevados de Ni em solos e ocorrências de complexos máfico-ultramáficos, os quais estão presentes nos diversos domínios da BHRI, com exceção do Domínio Bacajá. Por outro lado, as concentrações mais baixas de Ni em solos foram verificadas no CA, no leste da BHRI, sobretudo na sub-bacia do Rio Sororó, no norte no DB, e em grande parte do sul da BHRI, nos domínios RM-S-CC.

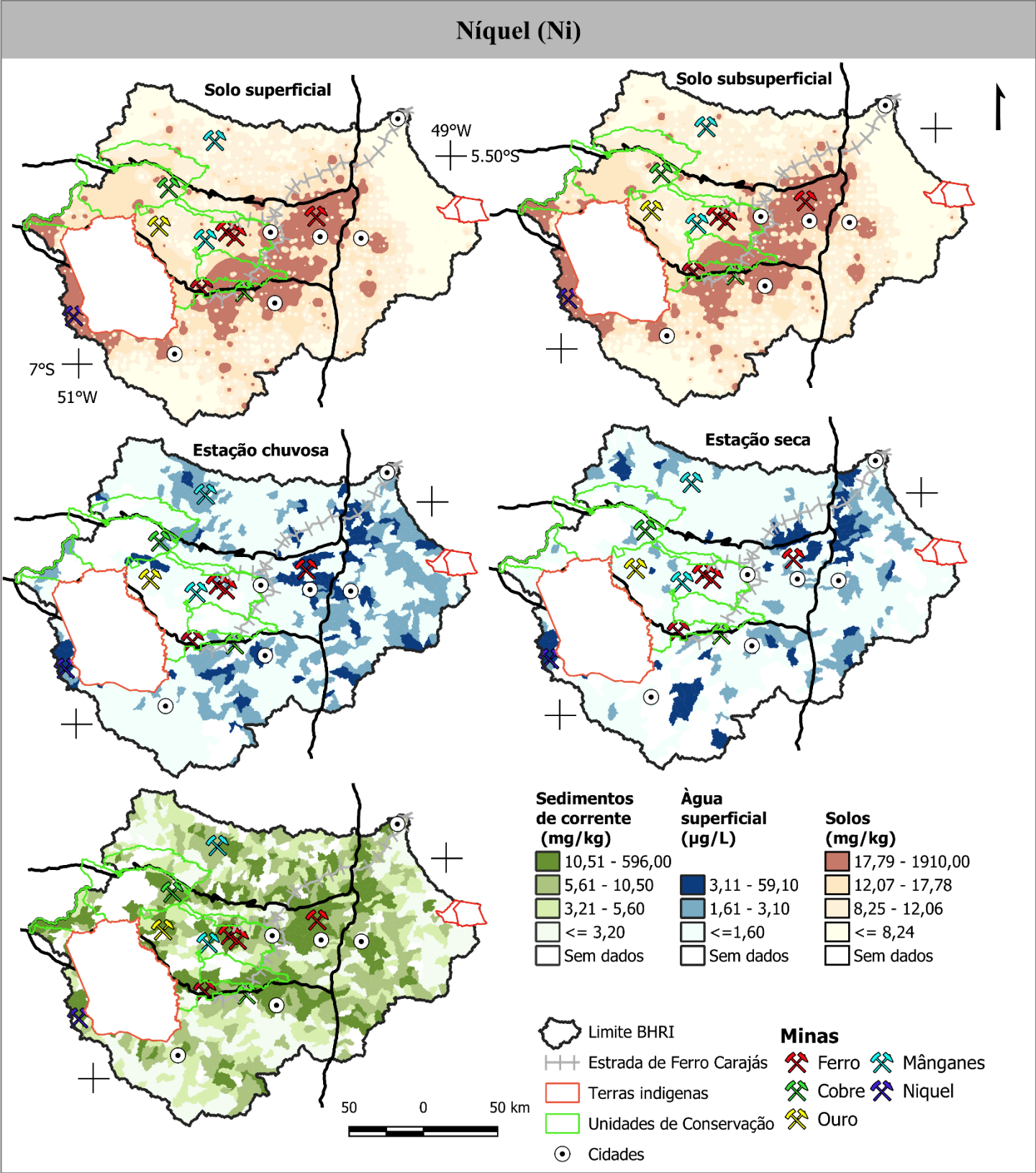
Em águas superficiais, as concentrações de Ni em geral são extremamente baixas. No período chuvoso, valores mais relevantes são exibidos em microbacias esparsas nos diferentes domínios

geológicos. Entre esses valores mais significativos, têm-se anomalias de Ni localizadas em áreas análogas às observadas para o elemento Cr, como na Serra Leste. Em ambos os períodos, há ocorrências de maiores teores em microbacias de áreas de presença de corpos máfico-ultramáficos. Sahoo *et al.*, (2019a) reforçam que o enriquecimento de Ni em água acontece próximo às ocorrências de complexos máfico-ultramáficos (Onça, Puma, Vermelho e Luanga). Este comportamento remete ao controle geológico em áreas da BHRI que condiciona o enriquecimento geoquímico de Ni e de Cr. No período chuvoso, há algumas amostras com concentrações de Ni que ultrapassam os limites estipulados de VMP4, porém isso não é observado no período seco (Tabela 2).

Em sedimentos de corrente, percebe-se a distribuição de valores relativamente elevados de Ni nos quatro domínios geotectônicos da BHRI (Fig.16). Em todos os quatro domínios geológicos, há valores que ultrapassam o *background* calculado pelas técnicas TIF e MMAD. O valor de P98 é superado em apenas uma microbacia do CA. Valores que ultrapassam o *background* P75 são demonstrados principalmente na BC, no oeste do CA, na sub-bacia do rio Vermelho, e no DB.

Assim como Sahoo *et al.*, (2020), Salomão *et al.*, (2020), avaliando a geoquímica de sedimentos de corrente da BHRI, concluem que Ni e Cr são elementos que estão ligados à Suíte Cateté, que inclui os complexos Onça, Puma, Vermelho e Luanga, com os corpos máfico-ultramáficos presentes no CA e, em menor grau, com as sequências metavulcânicas do Supergrupo Itacaiúnas. As assinaturas de Ni e Cr são muito similares, uma vez que estes dois elementos apresentam forte correlação e preferência por associação com litologias máficas e ultramáficas (SAHOO *et al.*, 2020).

Figura 16 - Mapa de distribuição geoquímica do Níquel na BHRI.



Fonte: Autora, 2021.

5 DISCUSSÃO

5.1 DISTRIBUIÇÃO E BACKGROUND GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS SELECIONADOS NOS DIFERENTES MEIOS E DOMÍNIOS GEOTECTÔNICOS NA BHRI

Os valores de *background* geoquímico estão disponíveis em estudos anteriores do projeto *background* (SAHOO *et al.*, 2019a, em águas; SAHOO *et al.*, 2020, em solos; SALOMÃO *et al.*, 2020, em sedimentos de corrente). Estão sumarizados na Tabela 4 os valores de *background* (Limites superiores de *Background* calculados) em solos e sedimentos estabelecidos para os diferentes domínios geotectônicos da BHRI, que serão utilizados como base para as discussões que seguem. Estimativa de valores de *background* em solos da região de Carajás também foram apresentados por Lima *et al.* (2020) e valores de qualidade de referência para solos do estado do Pará por Fernandes *et al.* (2018).

Comparando o comportamento do As em água superficial, nos quatro compartimentos, fica muito evidente que os teores obtidos são todos situados abaixo do limite VMP4 estabelecido na Resolução CONAMA 357/2005 (Tab. 2). É notório, ainda, que dezenas de amostras com concentrações acima do LLD, inclusive aquela com valor máximo para a BHRI, se concentram notavelmente no CA, em ambas estações climáticas. Na BC, apenas três pontos referentes unicamente à estação seca apresentaram amostras com valores detectáveis. No DB, de igual modo, também há somente três amostras nessa condição, todas coletadas na estação seca, e nos domínios RM-S-CC, apenas uma amostra em cada estação. Em relação ao *background* geoquímico de As em água para toda BHRI, Sahoo *et al.* (2019), devido ao alto número de amostras abaixo do LLD nos quatro domínios (Tabela 2), só puderam estimar valor com base no método P98, com resultados obtidos de 1,77 e 1,93 µg/L, respectivamente, nas estações chuvosa e seca.

Os valores de As observados em solos superficiais e subsuperficiais são muito semelhantes. Na BC, há 13 amostras nas duas profundidades com valores acima do *background* definido pelo método mMAD (Tabela 4), que apontou valores ligeiramente superiores ao de VMP3 (Tabela 2). Um ponto a se destacar, é o fato de os valores máximos obtidos tanto em solo superficial quanto subsuperficial (644 mg.kg⁻¹ e 682 mg.kg⁻¹, respectivamente), terem sido registrados em amostras localizadas na BC. Esses valores anômalos em um mesmo ponto de coleta, em local próximo à conhecida zona de mineralização de ouro, a mina Igarapé Bahia, já exaurida. Nas proximidades desta mina, há ainda, expressiva jazida subterrânea de cobre, com alto teor de ouro associado, (projeto Alemão da Vale S.A.), com implantação de mina prevista para 2024 (TAZAVA, 1999). Neste caso, o aparecimento de anomalias de As nesta área pode ser atribuída à afinidade geoquímica existente entre Au e As, que explicaria os teores elevados de As observados (DESCHAMPS *et al.*, 2002).

Referente ao CA, os valores de *background* obtidos para o As em solos, embora um pouco inferiores aos definidos para a BC, são igualmente altos. Eles não variam muito, mas são sistematicamente mais elevados em amostras de solos subsuperficiais (Tabela 4). Neste domínio, os valores de mMAD são ligeiramente superiores (solos subsuperficial) ou inferiores (solos superficiais) ao VMP3 do CONAMA (Tabela 2). No DB (2,69 mg.kg⁻¹ em solo subsuperficial e 2,75 mg.kg⁻¹ em solo superficial) e nos domínios RM-S-CC (1,00 mg.kg⁻¹ e 1,38 mg.kg⁻¹, respectivamente, em solos superficiais e subsuperficiais), os valores de mMAD para o As são bem inferiores aos obtidos nos domínios BC e CA. No DB e nos domínios RM-S-CC há um número maior de amostras com valores acima do mMAD (Tabela 4). Os valores de mMAD de As em solos estabelecidos para toda a BHRI (SAHOO *et al.*, 2020; tabela C1), foram 9,77 mg.kg⁻¹ (solo subsuperficial) e 10,47 mg.kg⁻¹ (solo superficial). Esses valores ultrapassam o VRQ-PA, porém estão abaixo do VMP3 (Tab. 2). Além disso,

se aproximam mais do mMAD definido para o CA e se distanciam bastante daqueles calculados para os domínios RM-S-CC e DB.

Os conteúdos de As em sedimentos de corrente são bem distintos nos quatro domínios geotectônicos, sendo comparativamente bastante elevados no CA, moderados na BC e baixos no DB e domínios RM-S-CC. Destaca-se que os valores de mMAD para As em sedimentos de corrente no CA são maiores do que o dobro daqueles obtidos para os solos do mesmo domínio geotectônico. Essa observação, somada com o comportamento do As em águas, indica que o As está sendo fortemente remobilizado no meio líquido no CA e tende a se depositar nos sedimentos de corrente. Isso não se verifica na BC, onde os teores de As em sedimentos são muito inferiores aos de solos, indicando que aí a mobilização do As é menos acentuada e ele tende a ser mantido no solo, provavelmente fixado em alguma fase presente no mesmo. Outro aspecto a ser considerado é o contraste de cobertura vegetal entre esses domínios, floresta tropical na BC e pastagens no CA, que pode estar influenciando a remobilização de As e ter favorecido sua concentração em sedimentos no CA. No DB e nos domínios RM-S-CC, os teores de As não diferem muito em solos e sedimentos de corrente, o que, associado com o comportamento do As em água, sugere que ele não foi fortemente mobilizado pelos processos supergênicos nestes domínios. Como neles a cobertura vegetal dominante é pastagem, isso implica que este não foi o único fator a controlar a concentração elevada de As em sedimentos no CA. Muito provavelmente, o elevado teor de As nos solos seria indispensável para permitir que tal processo pudesse ocorrer. O mMAD estimado para toda a BHRI relativo ao As em sedimentos foi de $7,57 \text{ mg.kg}^{-1}$ (tabela C1), valor este muito inferior ao mMAD restrito ao CA e muito superior àqueles da BC, DB e, principalmente, dos domínios RM-S-CC. O valor de mMAD de As para a BHRI é superior ao VMP1 e inferior ao VMP2 do CONAMA (Tab. 2).

A presença marcante de teores relativamente elevados de As no domínio CA, pode ser possivelmente explicada pelo seu ambiente geológico particular. O CA é formado predominantemente por rochas metassedimentares de baixo grau ou anquimetamórficas, entre elas filitos enriquecidos em carbono e xistos com grafite (SALOMÃO *et al.*, 2020). Neste domínio, foram identificados no Alvo São Martin, entre as rochas metassedimentares, leitos ricos em sulfetos (VILLAS *et al.*, 2016), sendo que o As costuma se concentrar em depósitos e ocorrências de minérios sulfetados (FIGUEIREDO 2000; MATSCHULLAT 2000; VILLAS *et al.*, 2016).

O Cd em água superficial apresentou valores detectáveis e acima de VMP3 apenas em três microbacias, todas situadas nos domínios RM-S-CC. Em duas dessas microbacias, pertinentes a pontos de coleta caracterizados pela dominância de vegetação secundária e ausência de áreas urbanizadas, os valores registrados são de $4,07 \text{ } \mu\text{g/L}$ e $4,57 \text{ } \mu\text{g/L}$. A amostra com o máximo valor obtido ($10 \text{ } \mu\text{g/L}$), foi coletada próximo de uma rodovia, em área circundada por vegetação secundária e pastagem. Devido ao alto percentual de amostras com teores de Cd abaixo do LLD, não foi possível o estabelecimento de valores de mMAD de Cd neste meio para a BHRI, tanto no período chuvoso, quanto no período seco, adotando-se o valor de $1/2 \text{ LLD}$ apenas como referência (tabela C1). Os conteúdos muito baixos de Cd em água demonstram que não há ocorrências expressivas deste elemento nas diferentes sub-bacias e domínios geotectônicos da BHRI (SAHOO *et al.*, 2019; SALOMAO *et al.*, 2018).

Quanto ao Cd em solos, os valores de mMAD quase não se diferenciam entre os diferentes domínios e nem entre as diferentes profundidades, sendo definido em sua maioria como $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Tab. 4). As exceções observadas são em solo superficial nos domínios RM-S-CC, cujo valor de mMAD atingiu o dobro dos demais domínios ($0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$), e em solos subsuperficiais do CA que

apresentam o menor s valor do conjunto ($0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$). Contudo, os teores de Cd obtidos nos quatro domínios geológicos nunca ultrapassam o VMP3 (Tab. 2).

Na BC, 38 amostras ultrapassam o valor de mMAD em solo superficial e 22 em solo subsuperficial. Os teores relativamente mais elevados de Cd foram todos identificados neste domínio, em área coincidente com as zonas de hidrotermalização existentes na BHRI, denominadas como cinturões de Cu. Isto possivelmente ocorre, porque o Cd, ainda que ocorra como elemento-traço, costuma estar presente na composição química de rochas e minerais hidrotermais (MISLIN e RAVERA, 1986). Como consequência disso os solos desta porção da bacia tendem a refletir a química dos materiais parentais. No CA, o máximo valor obtido em solos é de $0,12 \text{ mg.kg}^{-1}$, extremamente baixo. No DB, os valores de mMAD de Cd são idênticos em solos superficiais e subsuperficiais, e menos de 10 amostras ultrapassam este valor nas duas profundidades. Nos domínios RM-S-CC, em solo superficial apenas 1 amostra excede ligeiramente o mMAD e em solos subsuperficiais são contabilizadas 7. Os valores de mMAD para toda BHRI (08 mg.kg^{-1} ; tabela C1) para solos superficiais e subsuperficiais são coincidentes. Este valor supera o VRQ-PA, porém é inferior ao VMP3 do CONAMA (Tab. 2).

O baixo conteúdo de Cd reflete a dominância na BHRI de formações litológicas que não propiciam o enriquecimento deste elemento no solo. Neste sentido, cabe ressaltar que em diversas áreas da bacia predominam rochas granitoides, rochas ácidas que comumente apresentam teores mais baixos de Cd (média de $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$), em relação a rochas básicas que podem apresentar teores um pouco elevados (média em basalto de $0,13 \text{ mg kg}^{-1}$) (THORNTON, 1986).

Os teores de Cd nos sedimentos de corrente nos quatro domínios não ultrapassam o VMP1. O maior valor de mMAD foi obtido na BC e no CA, ambas com valor de $0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Tab. 4). O DB apresenta mMAD de $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ e os domínios RM-S-CC exibem o menor valor deste parâmetro, $0,01 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Na BC apenas 9 amostras excedem o mMAD e, assim como em solos, os maiores valores de Cd em sedimentos de corrente foram verificados em microbacias da BC. Além do que já foi discutido sobre a influência das zonas hidrotermais mineralizadas na ocorrência de Cd, na BC também ocorrem áreas com mineralizações sulfetadas de Cu-Zn, tais como os depósitos Pojuca e Gameleira (SCHWARS, 2010, TEIXEIRA e LINDENMAYER, 2010). Como o Cd possui afinidade com zinco em áreas com mineralizações sulfetadas de zinco ou chumbo, pode ocorrer concentração de Cd nos sedimentos de microbacias da sua área de influência (FORSTNER, 1986). No CA, nenhuma amostra exibe teor que ultrapassa o mMAD de Cd e há uma distribuição bastante uniforme das suas concentrações neste domínio. No DB, apenas quatro amostras excedem minimamente o valor de mMAD, enquanto nos domínios RM-S-CC devido ao valor mais baixo de mMAD calculado, há também maior número de amostras que excedem esse limiar, 53 ao todo. Para a BHRI total, o valor definido para mMAD é de $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ (tabela C1). Este valor não extrapola os valores de VMP1 e VMP2 do CONAMA (Tab. 2).

Na legislação nacional não se dispõe de VMP4 para Cu que estabeleça o limiar apropriado deste elemento em águas superficiais. Os teores mais elevados e as anomalias de Cu em ambas estações climáticas, se concentram basicamente ao longo dos cinturões Norte e Sul do cobre e, portanto, em sub-bacias da BC e da porção norte dos domínios RM-S-CC, assim como é visto em solos e sedimentos de corrente (Fig. 14). Porém, quando comparado a estes dois meios citados, nota-se que os *outliers* em água são menos numerosos e exibem menores valores (entre 100 a $200 \mu\text{g/L}$). Excetuando os valores anômalos, a maior parte das concentrações de Cu em água em todos os

domínios estão abaixo de 50 µg/L, sendo que no período seco nota-se tendência a concentrações mais baixas do que no período chuvoso. Os valores de mMAD de Cu definidos considerando a BHRI total foram de 21,38 µg/L no período chuvoso e 19,95 µg/L no período seco (SAHOO *et al.*, 2019; tabela C1).

O Cu exibe maiores concentrações em solos na BC e na porção norte dos domínios RM-S-CC. Os valores de mMAD na BC se destacam como os maiores entre aqueles calculados para os diversos domínios (Tab. 4). Segue-se a este, os domínios RM-S-CC que também apresentam valores de mMAD expressivos, os quais decrescem acentuadamente em DB e CA. Todos os domínios geológicos apresentaram valores de mMAD um pouco maiores em solos subsuperficiais em comparação aos solos superficiais, o que aponta para influência geogênica mais acentuada do que antrópica. O mMAD calculado para a totalidade da BHRI de Cu em solos é de 141,25 mg.kg⁻¹ para solo subsuperficial e 112,20 mg.kg⁻¹ para solo superficial (SAHOO *et al.*, 2020; tabela C1). Estes valores ultrapassam largamente os valores de VPM3 e VRQ-PA (Tab. 2) e refletem em grande parte a influência dominante dos solos amostrados ao longo dos cinturões do cobre. Conclui-se que as concentrações de Cu em solos na BHRI são naturalmente elevadas e muito discrepantes do que é estipulado como referência pelas agências reguladoras (Tab. 2)

Os conteúdos e a distribuição espacial de Cu em sedimentos de corrente se assemelham aos encontrados em solos (fig. 14). Neste meio, o valor de mMAD definido apresenta valor muito elevado na BC (489,73 mg.kg⁻¹), bem acima dos valores de VPM1 e VPM2 (Tab. 2). Os demais domínios apresentam valores de mMAD que não ultrapassam o VMP2 e contrastam muito com o valor calculado para a BC, por serem marcadamente inferiores (tabela 4). Diferentemente do que se observa em solos, nos domínios RM-S-CC tem-se o menor valor de mMAD, enquanto que no DB nota-se valor de mMAD um pouco maior do que é visto nos domínios precedentes e no CA, porém claramente inferior àquele estimado para a BC. O valor de mMAD de Cu para a área total da BHRI neste meio amostral é de 138,15 mg.kg⁻¹ (SALOMÃO *et al.*, 2020; tabela C1). Este valor é bastante próximo do que foi estimado para solos e também inferior ao VMP2. Este valor integrado para a BHRI não é representativo para o domínio BC que mostra concentrações muito superiores de Cu, conforme já discutido.

O conjunto de dados apresentados denota que a distribuição do cobre na BHRI é controlada por processos naturais ou geogênicos e não por efeitos antrópicos e que os condicionantes do ambiente geológico da região, com áreas extremamente enriquecidas em cobre, fazem com que os teores deste elemento não se enquadrem nos limites propostos pelas normas regulatórias.

O Cr em água superficial apresenta a maioria dos seus valores na BHRI abaixo do VMP4 (Tab. 2). No período chuvoso, dentre as três amostras que ultrapassaram VMP4, duas (62 µg/L e 105 µg/L) são oriundas da Flona Nacional de Carajás (FNC), área de proteção ambiental e a terceira (73,2 µg/L) foi coletada no limite leste do DB com o CA, em área cuja vegetação original foi convertida em pastagem. A única amostra de valor excedente ao VMP4, coletada na estação seca (85,7 µg/L) origina-se de microbacia localizada no CA. Os dados apresentados reforçam a hipótese de que as altas concentrações de Cr em águas estão relacionadas com áreas de ocorrência de rochas máfico-ultramáficas. Devido ao alto número de amostras com valores abaixo do LLD neste meio (>60% em ambas estações climáticas), não foi possível obter o valor de mMAD, adotando-se apenas o valor de 1/2 LLD como referência (tabela C1).

Em solos, o comportamento de Cr é similar nas duas profundidades amostradas, com muitos valores ultrapassando o VMP3 em áreas dos diferentes domínios geológicos. Na BC, os valores de mMAD são muito elevados e bem superiores aos dos demais domínios. Os domínios DB e RM-S-CC

exibem valores próximos de mMAD e igualmente elevados, porém inferiores ao da BC. O CA apresenta os menores valores de mMAD ($46,77 \text{ mg.kg}^{-1}$ em solo superficial e $60,26 \text{ mg.kg}^{-1}$ em solo subsuperficial), muito inferiores aos dos demais domínios e que não excedem o VMP3. Isto reflete o fato que as formações geológicas dominantes no CA, muito distintas do resto da bacia, não favorecem a ocorrência de Cr, embora ele mostre maiores concentrações localmente em áreas de corpos máfico-ultramáficos. O mMAD de Cr em solos para toda a área da bacia (SAHOO *et al.*, 2020; tabela C1), foi definido em $257,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ em solo subsuperficial e $229,09 \text{ mg.kg}^{-1}$ em solo superficial. Estes valores ultrapassam muito o VMP3 e o VRQ-PA e refletem as concentrações elevadas encontradas em grande parte da BHRI, mas não são representativas para a área do CA, em que os teores são menores e diferem muito dos de outros domínios.

SAHOO *et al.* (2020), ao realizarem análises de agrupamento em solos na BHRI encontraram forte correlação positiva de Cr com Fe, que estão ambos associados no grupamento Fe-Ti-V-Sc-Cu-Cr-Ni. Como as fontes primárias de Fe e Cr são distintas, esta correlação positiva sugere que os processos supergênicos responsáveis pela mobilização geoquímica desses elementos atuou de modo análogo, ainda que a partir de fontes distintas, como revela o contraste de distribuição espacial entre estes dois elementos (SAHOO *et al.*, 2020). Fadigas *et al.* (2002) encontraram maior conteúdo de Cr em solos argilosos e muito argilosos com alto conteúdo de Fe. Esse resultado foi corroborado pela forte correlação positiva entre Fe e Cr. A correlação de Cr com o teor de argila também foi a maior, quando comparada às de outros metais.

Várias amostras de sedimentos de corrente excedem o teor de VMP2 para Cr (Tab.2) em todos os quatro domínios. A amostra com maior teor (2630 mg.kg^{-1}) é proveniente dos domínios RM-S-CC e foi coletada em área bem próxima à cidade de Canaã dos Carajás e, muito provavelmente, reflete influência do corpo máfico-ultramáfico do Vermelho situado em suas proximidades. Outras microbacias próximas também apresentam valores elevados de Cr, porém bastante inferiores ao citado. Nesta mesma área foram registradas anomalias de Cr em solos. Tudo indica que as concentrações de Cr nesta área são de origem natural e não antrópica. Os valores de mMAD neste meio para cada domínio, são menores do que os observados em solos na BC, no DB e nos domínios RM-S-CC. A exceção é vista no CA, já que nele o valor de mMAD neste meio é maior do que o registrado em solo, denotando que o Cr está tendo aí maior mobilidade no ambiente superficial, talvez em função do intenso desmatamento e maior exposição à erosão. Todos os valores de mMAD referentes aos diferentes domínios excedem o VMP2 do CONAMA (Tab. 2 e 4). Além disso, o valor calculado de mMAD de Cr em sedimentos para a totalidade da BHRI ($154,78 \text{ mg.kg}^{-1}$, tabela C1; SALOMÃO *et al.*, 2020) também extrapola o VMP2.

O Ni nas amostras de água superficial na estação chuvosa não ultrapassa o VMP4, à exceção de apenas três amostras. Duas destas estão localizadas em microbacias da BC e a terceira no limite leste do DB com o CA. Os pontos de coleta destas três amostras coincidem com aqueles em que se identificou enriquecimento em Cr nos diferentes meios amostrais, refletindo a associação comumente encontrada entre esses dois elementos. Na estação seca, nenhum valor de Ni ultrapassou VMP4. Não foram definidos valores de mMAD de Ni em toda BHRI relativos à água superficial, devido ao alto número de amostras abaixo do LLD, principalmente no período seco.

Nos quatro domínios em estudo se verifica em grande número de microbacias concentrações de Ni que excedem o VMP3 em solos. Vários locais que exibem valores anômalos de Ni nos quatro domínios são coincidentes com aqueles com maiores teores de Cr. Na BC, os valores de mMAD são os maiores, seguidos dos calculados para os domínios RM-S-CC, sendo que ambos ultrapassam o VMP3 (Tab. 2 e

4). Os valores de mMAD definidos para o DB são o dobro daqueles do CA, e em ambos os domínios estes valores não ultrapassam o VMP3, nas duas profundidades de solo. Valores de mMAD de Ni em solos da totalidade da BHRI, 27,54 mg.kg⁻¹ em solo subsuperficial e 26,92 mg.kg⁻¹ em solo superficial, são muito similares (tabela C1; SAHOO *et al.*, 2020). Tais valores são superiores ao VRQ-PA, porém inferiores ao VMP3 (Tab. 2).

Diferente do que é observado em solos, os valores de mMAD em sedimentos de corrente para o Ni, decrescem entre os quatro domínios no sentido BC>CA>DB>RM-S-CC. Apenas o valor de mMAD da BC excede o VMP2, porém os valores de mMAD de todos os quatro domínios superam o VMP1. O valor de mMAD de Ni neste meio, considerando-se toda a BHRI, é de 33, 91 mg.kg⁻¹ (tabela C1), o qual não ultrapassa o VMP2.

O Ni mostra em sua distribuição espacial e comportamento geoquímico fortes analogias com o Cr. Ambos elementos têm suas concentrações mais elevadas e anomalias claramente relacionadas com ocorrências de rochas máficas e ultramáficas. Estes fatos apontam fortemente no sentido de uma origem geogênica também para o Ni.

Tabela 4 - Estimativa de limites superiores de *Background* e *baselines* calculados por diferentes métodos: Tukey Inner Fence (TIF), Median $\pm$ 2*Median Absolute Deviation (mMAD), e percentis 98, 95, 90 e 75 para os Domínios Geotectônicos definidos na BHRI e os números de amostra

Valores de Background											Nº amostras > Valores de <i>background</i>					
Elemento	Domínio Geotectônico	Unidade	Nº amostras	Matriz	mMAD	TIF	P98	P95	P90	P75	mMAD	TIF	P98	P95	P90	P75
As	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	15,85	42,66	21,38	8,71	5,89	3,31	13	2	9	19	38	85
As	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	17,78	53,70	24,55	10,23	6,31	3,63	13	2	9	19	37	87
As	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	12,59	21,88	12,88	8,71	6,31	3,63	8	3	8	18	36	91
As	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	15,14	34,28	16,22	10,47	8,13	4,79	9	3	8	19	35	92
As	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	2,75	3,98	5,75	3,02	1,58	1,00	20	13	7	16	41	77
As	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	2,69	3,98	8,91	4,27	1,82	1,15	26	19	7	17	34	85
As	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	1,00	2,00	2,63	1,58	1,00	0,50	38	13	8	25	38	79
As	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	1,38	2,00	3,24	1,91	1,10	0,50	34	16	8	19	40	94
As	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	4,69	16,77	9,2	5,82	3,78	1,5	15	1	4	10	20	48
As	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	33,32	64,15	15,64	12,49	9,67	5,2	0	0	4	10	19	45
As	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	2,56	4,58	3,78	2,49	1,1	0,7	9	2	4	9	16	33
As	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	1,56	1,56	1,7	0,95	0,55	0,3	5	5	3	9	18	33
Cd	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	0,08	0,16	0,27	0,13	0,09	0,03	38	13	7	16	32	82
Cd	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	0,08	0,16	0,21	0,10	0,06	0,02	22	10	7	18	35	85
Cd	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	0,08	0,06	0,08	0,04	0,03	0,02	6	10	6	18	34	65
Cd	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	0,01	0,03	0,05	0,03	0,02	0,01	73	32	4	17	32	73
Cd	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	0,08	0,06	0,09	0,06	0,04	0,02	9	12	7	12	24	48
Cd	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	0,08	0,03	0,07	0,04	0,02	0,01	5	19	7	11	31	59
Cd	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	0,16	0,16	0,09	0,07	0,05	0,03	1	1	6	14	38	84
Cd	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	0,08	0,06	0,07	0,05	0,04	0,02	7	10	8	13	22	87
Cd	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	0,16	0,32	0,25	0,11	0,09	0,04	9	2	4	10	19	43
Cd	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	0,16	0,16	0,05	0,05	0,04	0,03	0	0	4	4	11	20

Cd	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	0,08	0,06	0,09	0,05	0,04	0,02	4	8	4	9	12	32
Cd	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	0,01	0,06	0,05	0,04	0,02	0,02	53	1	3	4	15	15
Cu	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	380,19	794,33	338,84	234,42	151,36	81,28	6	1	8	18	37	93
Cu	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	446,68	954,99	354,81	239,88	154,88	91,20	5	1	7	18	37	90
Cu	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	30,20	45,19	58,88	35,48	23,99	13,49	26	10	8	18	37	93
Cu	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	36,31	54,33	74,13	45,71	26,92	16,22	26	12	8	20	37	92
Cu	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	58,88	100,00	72,44	44,67	33,88	19,05	11	3	7	17	34	85
Cu	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	67,61	127,35	83,18	54,95	38,02	21,88	10	2	7	17	36	83
Cu	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	158,49	421,70	223,87	104,71	63,10	25,70	13	2	9	20	40	102
Cu	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	223,87	724,44	229,09	120,23	74,13	28,18	9	1	9	19	40	104
Cu	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	489,73	1282,86	333,81	203,38	164,42	95,5	1	1	4	10	20	48
Cu	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	43,29	77,25	39,47	31,83	21,47	15,13	3	2	4	10	19	46
Cu	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	77,97	143,75	83,76	45,75	30,13	19,67	6	1	4	9	18	45
Cu	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	35,69	72,71	72,18	48,82	32,25	10,58	16	4	5	9	19	44
Cr	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	512,86	1258,93	457,09	173,78	138,04	91,20	6	4	9	20	37	91
Cr	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	524,81	1202,26	457,09	177,83	147,91	100,00	6	4	9	22	39	89
Cr	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	46,77	79,43	117,49	56,23	41,69	22,91	30	11	8	19	37	99
Cr	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	60,26	101,16	120,23	64,57	46,77	28,18	19	11	8	19	38	90
Cr	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	213,80	334,97	288,40	138,04	107,15	61,66	8	6	7	16	33	84
Cr	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	208,93	342,77	302,00	151,36	114,82	67,61	8	6	7	18	34	88
Cr	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	218,78	749,89	602,56	204,17	107,15	37,15	17	5	9	20	40	102
Cr	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	223,87	1122,02	630,96	218,78	125,89	43,65	19	5	8	20	40	104
Cr	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	176,23	336,7	205,07	124,4	94,8	60	5	1	1	10	20	48
Cr	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	99,13	172,59	187,86	83,54	63,7	31,25	8	6	4	10	19	46
Cr	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	179,3	305,29	256,23	176	135,89	63	9	3	4	9	18	44

Cr	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	96,74	195,81	193,21	125,62	63	28,75	13	5	5	11	19	45
Ni	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	83,18	184,08	123,03	61,66	37,15	16,98	12	7	9	19	39	92
Ni	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	77,62	192,75	112,20	60,26	37,15	17,78	12	7	9	18	36	89
Ni	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	10,72	19,28	28,84	15,14	9,12	5,75	31	14	8	18	37	93
Ni	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	11,48	19,05	36,31	15,85	10,72	6,31	34	15	8	19	37	90
Ni	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	20,89	38,90	25,70	17,78	13,49	8,51	12	6	7	18	35	84
Ni	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	23,99	44,16	30,20	17,38	14,13	9,33	11	5	7	18	34	83
Ni	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo superficial	45,71	144,54	141,25	61,66	31,62	12,02	25	8	8	20	40	104
Ni	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	1479	Solo subsuperficial	54,95	144,54	141,25	58,88	33,88	12,02	22	8	8	20	43	101
Ni	Bacia Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	66,79	133,04	73,8	45,33	33,68	17,9	5	0	4	10	20	47
Ni	Cinturão Araguaia	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	30,11	42,74	40,14	20,4	13,2	8,15	7	4	5	13	23	45
Ni	Domínio Bacajá	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	24,12	43,21	39,82	20,41	15,86	9,4	8	3	4	9	18	44
Ni	Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás	mg.kg ⁻¹	761	Sedimentos de corrente	20,06	42,36	122,97	38,37	15,95	7,8	19	10	5	11	20	43

Fonte: Adaptado de Salomão *et al.* (2020) e Sahoo *et al.* (2020).

5.2 POTENCIAIS IMPACTOS AMBIENTAIS NA GEOQUÍMICA DA BHRI RELACIONADOS AOS EPT SELECIONADOS E AVALIAÇÃO DE RISCOS

5.2.1 Arsênio

A presença do arsênio no ambiente é um ponto crítico em função de sua toxicidade, cujo grau varia nas suas diferentes espécies químicas. Os tipos inorgânicos são mais tóxicos que os compostos orgânicos: O arsenito (H_3AsO_3) é mais tóxico que arsenato (H_3AsO_4) e 100 vezes mais tóxico que as espécies orgânicas, dimetilarsenato [$\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{OH})$], dimetilarsenito [$\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})$], e monometilarsenato [$\text{As}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{OH})_2$] (BARRA *et al.*, 2000; LADEIRA *et al.*, 2014).

Devido a seu alto potencial de toxicidade, a mobilidade do As nos meios superficiais causa permanente preocupação, sendo importante conhecer, por exemplo, os processos envolvidos na retenção e liberação de As em solo. Um fator que controla a mobilização de metais é o pH, pois ele tem influência direta na solubilidade. A adsorção de As comumente aumenta com o decréscimo de pH no solo. Em pH neutro a levemente ácido, o As solubilizado proveniente da arsenopirita (FeAsS_2), em especial o ion arsenato, pode ser retido no solo pela adsorção em óxidos de ferro e argilominerais ou pela sua coprecipitação com óxidos de ferro (BORBA e FIGUEIREDO 2016, DZOMBAK e MOREL 1990; MANNING e GOLDBERG 1996, SADIQ, 1997). Tanto na BC, quanto no CA, domínios da BHRI com as maiores concentrações de As, há nas formações superficiais grande ocorrência de óxidos de ferro como a hematita, que podem contribuir para a retenção deste elemento no solo. Já em relação à retenção do As por compostos orgânicos, Sadiq (1997) demonstrou que o As possui tendência limitada para complexação orgânica no solo. Por outro lado, a liberação de As, comumente presente em rochas mineralizadas com arsenopirita, pode ocorrer quando há oxidação deste mineral (PLUMLEE 1999, BORBA e FIGUEIREDO 2016). Ressalta-se, contudo, que em solos formados em condições oxidantes e com pH próximo a 5 (como é o caso dos solos da região amazônica, na qual está inserida a BHRI) é mais comum a ocorrência de As em sua forma menos tóxica (arsenato), enquanto a forma mais tóxica (arsenito) está mais presente em solos de condições redutoras (SADIC, 1997). Logo, pode-se inferir que a forma mais tóxica de As não é comum na área da BHRI.

Cabe ressaltar, ainda, como explicado anteriormente, que no CA em que há maior frequência de teores de As comparativamente mais elevados em solos, predominam amplamente teores abaixo do VMP3, não implicando um quadro de iminente risco ambiental nesta área. As demais amostras situadas nos outros domínios, cujos teores superam esse limite, incluindo as anomalias, estão todas localizadas em diferentes áreas de cobertura florestal protegida. Nestas duas situações, há claras evidências de que o As é de origem natural e relacionada com a geologia local.

Em águas superficiais, os principais fatores que controlam a distribuição das espécies de As nas águas são o pH, salinidade e o Eh. A predominância do As móvel na água (As^{3+}) depende de que o pH e Eh estejam em níveis baixos no ambiente aquático (BURGUERA e BURGUERA 1997, SALOMAO *et al.* 2020). Em águas superficiais, a espécie mais comum é o As^{+5} (arsenato), enquanto o tipo mais tóxico As^{+3} (arsenito) é favorecido em águas com baixo Eh; já as espécies orgânicas não são muito comuns neste meio (SILVA, 2014; PROHASKA; STINGEDER, 2005).

Na BHRI, o pH dominante na água é neutro a levemente alcalino e as condições neste meio são oxidantes, fatores estes que levam o As^{3+} a ser rapidamente oxidado para sua forma insolúvel de As^{5+} (SALOMÃO *et al.* 2020). O potencial redox (Eh) do ambiente aquático das sub-bacias do rio Parauapebas e do médio Itacaiúnas da BHRI foi avaliado por Quaresma (2019) e Silva (2019), respectivamente, e considerado alto com valores médios acima de 300 mV, indicando igualmente que a forma de As a residir nesta matriz deve ser o arsenato, menos tóxico.

Ressalta-se, além disso, que, apesar de a concentração de As em águas poder variar em mais de 4 ordens de magnitude, em decorrência de fatores como ambiente geológico e condições físico-químicas, é usual serem encontradas concentrações de As em águas superficiais que variam entre $< 0,5$ a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (SILVA, 2014). No caso da BHRI, os teores obtidos nos quatro domínios foram quase sempre menores que $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ (Limite mínimo de detecção) e sempre inferiores a $5 \mu\text{g.L}^{-1}$. Neste meio, os poucos resultados de As acima do LMD estão quase todos restritos ao CA, no leste da BHRI, e refletem claramente influência geogênica. Neste domínio, o As é menos expressivo em água do que em solos e sedimentos, e apresenta valores abaixo dos limites estabelecidos

pela legislação, não havendo, portanto, evidências de riscos ambientais ligados a este meio. Uma das possíveis razões para explicar isso é que, apesar de circular em meios como a água, o As apresenta tendência a se fixar em compartimentos como sedimentos (SILVA, 2014).

A avaliação de poluição por meio de sedimentos de corrente é de especial importância uma vez que certos contaminantes ao serem despejados em águas superficiais não permanecem solúveis, sendo rapidamente adsorvidos por material particulado, podendo assim escapar da detecção pela análise de água (FORSTNER, 1986).

Na BHRI, as concentrações de As em sedimentos de corrente são, como costuma acontecer, muito mais elevadas do que em água superficial (Tab. 2). Isto ocorre devido à melhor fixação deste elemento em material particulado no meio sedimentar (SOUZA, 2018). Neste meio, ainda que o equilíbrio do As também possa ser afetado por variáveis como pH e Eh, em geral, os metais traço tendem a permanecer ligados principalmente aos silicatos e aos minerais primários e com baixo grau de mobilidade (PEREIRA *et al.*, 2007). Como visto em solos e em água, as concentrações mais elevadas de As em sedimentos de corrente na BHRI foram registradas no CA e na porção sudoeste da BC (Fig. 12) e refletem essencialmente influência das rochas que compõem estas áreas. Mesmo nelas, as concentrações de As não extrapolam o VMP2, limiar acima do qual há maior probabilidade de efeito adverso à biota (BRASIL, 2012).

5.2.2 Cádmio

Em relação ao Cd, sua retenção em solos tem sido relacionada com a capacidade de troca catiônica (CTC), que é maior em solos argilosos que favorecem a adsorção de metais em sítios de troca de colóides (ALLEONI *et al.* 2005, RAHMAN e SINGH, 2019). Já os solos de granulação mais grossa tendem a favorecer a mobilidade de metais tóxicos (LINHARES *et al.*, 2009). Como os solos da BHRI são identificados em sua maioria como argissolos vermelhos e vermelho-amarelo (SALOMÃO *et al.*, 2018), é possível inferir que haja boa retenção de Cd e que este não esteja facilmente disponível neste meio. Em relação ao pH, a precipitação ou adsorção de Cd por fases sólidas do solo são propiciadas em faixas de pH com valores superiores a 6 (NIEDER, BENBI e REICHL 2018). Logo, há maior solubilidade de Cd em pH baixo e sua retenção

no solo aumenta com a elevação do pH. Os solos do sudeste paraense são tipicamente ácidos (LIMA *et al.*, 2020; FERNANDES *et al.*, 2018, SOUZA, 2018) e poderiam favorecer a disponibilização de Cd no ambiente, porém, a BHRI apresenta teores de Cd extremamente baixos em solos e sempre inferiores aos valores de referência preconizados na legislação, tanto em solos, quanto em sedimentos de corrente e águas superficiais (Tab. 2). Isso indica ser altamente improvável que o transporte de Cd do solo para outros meios se configure como um risco ambiental significativo. As evidências apresentadas são reforçadas pelo fato de a mobilidade de metais em solo, comparada a outros meios, ser mínima devido à sua baixa solubilidade natural (DOWDY e VOLK, 1983).

Em água, o Cd é mais móvel em condições oxidantes do que em condições redutoras, sendo que em condições de redução dá-se sua precipitação na forma de CdS (REIMANN e CARITAT, 2012). O pH ácido torna os metais mais móveis e, no caso do Cd, aumenta a solubilidade de suas diferentes formas químicas [por exemplo, sulfeto (CdS), hidróxido (Cd(OH)₂ e carbonato (CdCO₃)] que podem estar presentes em água (NIEDER, BENBI e REICHL 2018). Em geral, o pH das águas superficiais da BHRI varia entre 6 e 8 (SAHOO *et al.*, 2019a) e estudos em sub-bacias da BHRI reportam resultados semelhantes (QUARESMA, 2019; SILVA, 2019; SALOMÃO *et al.*, 2018). Portanto, o pH neutro a alcalino dominante nas águas superficiais da BHRI não favorece a solubilização de Cd e sua consequente disponibilização para outros meios.

No caso das três microbacias que exibiram concentrações de Cd em água detectáveis e maiores que o permitido pela legislação ambiental, as amostras foram coletadas no período chuvoso na sub-bacia do rio Parauapebas. Tais resultados não se repetiram na estação seca, que apresenta 100% de amostras com teores abaixo do LDL (Tab. 2). Neste sentido, é possível que a influência da variação sazonal, tenha ocasionado interferência significativa nos resultados obtidos das amostras, visto que o aumento acentuado de precipitação no período chuvoso resulta em maior lixiviação, transporte superficial e aporte de material particulado para os cursos d'água (NÓBREGA *et al.*, 2018). Porém, esse efeito deveria afetar igualmente outras microbacias e isso não se verifica. Poderia se pensar como alternativa, que tenha havido contaminação localizada e durante período curto de tempo, possivelmente por ações antrópicas. Cabe ainda

ressaltar, que os três pontos de amostragem estão à distância mínima de 24 km da mina de Cu do Sossego e da cidade mais próxima, Canaã dos Carajás e que as drenagens da área da mina ficam a jusante dos pontos com teores mais elevados de Cd, não podendo, portanto, exercer influência sobre eles. Em relação à cidade de Canaã dos Carajás, não há, em princípio, atividades a que se possa atribuir a contaminação por Cd. Não se podendo, desta forma, atribuir com clareza os resultados obtidos a influência de atividades antrópicas, embora essa hipótese não possa ser descartada. Sugere-se que seja feito monitoramento nessas microbacias para verificar se o comportamento do Cd se mantém ao longo do tempo e das estações climáticas.

Em sedimentos de corrente, a afinidade geológica de Cd com outros elementos pode influenciar na sua distribuição no ambiente. Farias (2020) efetuou análise de componentes principais com diversos elementos químicos em sedimentos de corrente do rio Parauapebas e verificou a existência de associação geoquímica entre Cd, Zn e Mn e ressaltou que apresentam distribuição espacial semelhante. A espacialização similar de Cd e Mn em partes da BHRI como o DB, também foi observada por Salomão *et al.*, (2020), os quais destacam que a presença de Cd em sedimentos pode estar relacionada ao enriquecimento marcante de Mn constatado na BHRI.

Sahoo *et al.*, (2019) identificaram decréscimos nos valores de pH e nas quantidades de oxigênio dissolvido (OD) durante o período chuvoso, e essa depleção de oxigênio foi atribuída a degradação da carga orgânica que é acrescida neste período. Este processo favorece a dissociação de espécies químicas ácidas, reduzindo o pH. Caso reinantes, estas condições poderiam afetar a estabilidade de adsorção do Cd nos sedimentos de corrente e torná-lo mais disponível. Embora isso possa ocorrer, não se configura como um cenário de risco ambiental, já que todos os teores de Cd em sedimentos na BHRI são muito inferiores ao VMP1 da legislação (Tab. 2).

5.2.3 Cobre

A dinâmica do Cu no solo é bastante complexa e altamente afetada por inúmeros fatores do meio, principalmente a composição química, física e mineralógica do solo, a quantidade de matéria orgânica e o pH (McBRIDE, SAUVÉ e HENDERSHOT, 1997). No que diz respeito à mineralogia, diferentes

tipos e quantidades de argilominerais, com comportamentos particulares em relação à adsorção de íons, estão presentes no solo. Em solos desenvolvidos sob condições tropicais úmidas, a caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) costuma ser o principal mineral constituinte, e isto se aplica aos solos amazônicos formados sob intenso intemperismo (MELO *et al.*, 2001; SOUZA *et al.*, 2018). Da mesma forma, nos solos do sudeste paraense também foi identificada presença expressiva de caulinita em solos argilosos (FERNANDES *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2020; SOUZA *et al.*, 2018). Uma característica própria dos argilominerais, é a capacidade de formar complexos estáveis com os metais. Dalacorte (2017) em experimento com argilominerais para a adsorção de metais selecionados, obteve baixa dessorção de Cu ligado à caulinita, com rápida estabilização na curva de dessorção. Isto indica que os solos cauliniticos presentes na BHRI tendem a promover maior fixação de Cu em solo.

Em condições oxidantes, a mobilidade do Cu é tida como moderada e em condições redutoras ele é pouco móvel (REIMANN e CARITAT, 2012). Em consequência, ambientes ácidos determinam maior mobilidade do Cu, enquanto condições de pH acima de 6 favorecem sua retenção (HOOG, McLAREN e SWIFT, 1993). Além disso, sabe-se que solos ácidos favorecem a mobilidade de metais na forma de cátions monovalentes e divalentes ligados a minerais de argila e óxidos (MARQUES *et al.*, 2004). As condições redox do solo, também afetam significativamente a mobilidade do Cu, assim como ocorre para outros metais. Na região amazônica, as condições climáticas, caracterizadas por intensas precipitações e altas temperaturas, propiciam solos com avançado grau de intemperismo e características oxidantes (SOUZA *et al.*, 2018). No sudeste paraense, o $\text{pH} \leq 5$ prevalece em solos derivados de rochas cristalinas como os Latossolos e Argissolos (SOUZA *et al.*, 2018; ver também FERNANDES *et al.*, 2018; LIMA *et al.*, 2020).

Ainda que fatores como pH e Eh possam afetar a dinâmica de Cu no solo como mencionado, é importante ressaltar que a forma catiônica Cu^{+2} presente no solo (Sodré, 1999) é caracterizada por forte adsorção em argilominerais, húmus e óxidos e hidróxidos metálicos (GUILHERME *et al.*, 2005). Estes componentes são abundantes na BHRI (SAHOO *et al.*, 2020) e contribuem para a retenção de Cu no solo. Além disso, a biodisponibilidade de Cu foi avaliada em solos representativos das áreas Cristalino e Luanga da BC e se demonstrou que

a maior parte do Cu presente no solo encontra-se ligada à matéria orgânica e contido na fração residual do solo (MARTINS *et al.*, aceito). Nestas condições, os autores citados concluíram que, embora os teores de Cu sejam relativamente elevados, ele mostra reduzida biodisponibilidade e, portanto, não constitui risco ambiental importante.

Tratando-se do comportamento de Cu em água, a expressão máxima de teores é nitidamente regida pela zona de influência dos cinturões cupríferos presentes na BC e na porção norte dos domínios RM-S-CC. Porém, o aumento dos teores durante o período chuvoso em outras áreas, como CA e porção central do DB, pode ser decorrência da maior carga de material particulado. Sabe-se que os elementos-traço encontram-se na coluna d'água de um rio tanto na forma dissolvida quanto na particulada e que uma quantidade maior da fração total de elementos-traço encontra-se normalmente na fração não-dissolvida, adsorvida à superfície de partículas em suspensão (GUILHERME *et al.*, 2005). Este processo de ligação dos metais com o material particulado é mais influente no período chuvoso, em que ocorre maior lixiviação, tanto de resíduos sólidos da área do entorno, quanto de rochas intemperizadas adjacentes ao local (FERNANDES, 2015). Este fato contribui para que na BHRI, no período chuvoso, o teor de Cu tenda a ser mais expressivo do que no período seco (Fig. 9). O pH também tem grande influência na mobilidade do Cu no ambiente aquático, sendo que ele é pouco móvel em pH alcalino e possui alta mobilidade em ambiente ácido (LUOMA, 1983; EISLER, 1998; REIMANN e CARITAT, 2012). Foi identificada redução de pH no período chuvoso na BHRI, (SALOMÃO *et al.*, 2018; QUARESMA, 2019; SILVA, 2019) e isso poderia ocasionar maior mobilidade de Cu nesta época. Por outro lado, os óxidos hidratados de Mn (IV) e Fe (III) são muito efetivos na adsorção de várias espécies em solução aquosa e, em pH acima de 4,5, os óxidos hidratados de MnO₂ são negativamente carregados o que permite a adsorção de cátions metálicos (MANAHAN, 2017). Em vista disso, conforme indicado por Sahoo *et al.* (2019), as altas concentrações de Fe e Mn em água superficial da BHRI auxiliam na adsorção de metais e contribuem para sua retenção. Além disso, na água, o Cu tende a formar complexos com a matéria orgânica e isso diminui a sua biodisponibilidade e, conseqüentemente, a sua toxicidade (ARTIOLA, 2005). Santos, Souza e Santos (2013) e Martins *et al.* (aceito) mencionam que a matéria orgânica é muito

importante na distribuição e dispersão dos metais, principalmente do Cu, que têm forte ligação com os compostos orgânicos presentes no meio. As riquíssimas mineralizações de Cu existentes na BHRI são um fator natural que se reflete nas suas altas concentrações em sedimentos de corrente. Além desse aspecto geológico, a retenção de Cu no compartimento sedimentar está ligada à ocorrência de óxidos/hidróxidos metálicos que, juntamente com a matéria orgânica, são reconhecidos como os principais adsorventes de metais em meio aquático (SHIKAZONO *et al.* 2012). Corroborando com esse entendimento, Carmo, Boaventura e Angélica (2012) estudaram elementos-traço em sedimentos de corrente e constataram forte correlação entre Cu e óxidos/hidróxidos de Fe/Mn, apontando-os como importantes agentes na adsorção deste metal. Como a BHRI e a Província Mineral de Carajás possuem enriquecimento natural excepcional de Fe e Mn, isso resulta em ampla ocorrência de seus óxidos/hidróxidos, que irão contribuir para a fixação de Cu em sedimentos. Sabe-se que variações de fatores ambientais como pH e potencial redox podem afetar o armazenamento e disponibilidade de metais, entre eles o Cu (RAHMAN e SINGH, 2019). Peng *et al.* (2009) apontam que metais adsorvidos a óxidos de Fe e Mn em sedimentos podem tornar-se disponíveis quando em ambiente altamente redutor. Este não é o caso da bacia, cujo ambiente aquático com características oxidantes, torna improvável a liberação de Cu do compartimento sedimentar. Importante destacar que uma parte do Cu contida em corpos hídricos é fixada no compartimento sedimentar na forma de Cu_2S que é muito insolúvel (ARTIOLA, 2005). Caso se verifiquem tais condições, elas propiciariam a fixação ainda mais estável de Cu e, por consequência, menor risco de disponibilização deste elemento.

5.2.4 Cromo

Na BHRI, teores mais elevados de Cr estão diretamente relacionados a áreas de ocorrência de litologias máficas e ultramáficas nos diferentes domínios geológicos. As evidências disponíveis indicam que a geologia regional é a maior responsável pelas anomalias de Cr identificadas.

Em solos, o Cr ocorre principalmente na fração residual imóvel (KABATA-PENDIAS, 2007). Ele apresenta diferentes estados de oxidação, sendo mais comuns na natureza as formas de Cr^{+3} e Cr^{+6} , sendo o Cr^{+3} a forma mais estável

em sistemas naturais e menos tóxico que o Cr^{+6} . As espécies de cromo hexavalente são muito tóxicas, estão condicionadas a ambientes de condições oxidantes e atribuídas na maioria dos casos à origem antrópica. Possui alta reatividade e solubilidade em água, podendo ser transportada do solo até as águas subterrâneas (STANIN e PIRNIE 2004; CAO e ZHANG 2006; SANTOS, SHINZATO e DE FREITAS, 2018; MARONEZI *et al.*, 2019). Em geral, a espécie trivalente do Cr ocorre em minerais e em ambientes redutores. É moderadamente estável, exibe baixa solubilidade em água e, por consequência, é pouco móvel (STANIN e PIRNIE 2004; CAO e ZHANG 2006). A conversão deste elemento de um estado de oxidação para outro depende de variáveis como condições de oxidação e pode afetar sua retenção e mobilização (KABATA-PENDIAS, 2007).

Em termos de sua retenção, minerais que possuem hidroxila (OH^-) em sua estrutura, tais como caulinita $[(\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)]$, goethita $[(\text{FeO}(\text{OH}))]$ e gibbsita $[(\text{Al}(\text{OH})_3)]$ possuem boa capacidade de adsorver íons de Cr^{+6} e, nesse quesito, sua eficiência é maior em ambientes ácidos (ZACHARA *et al.* 1988; RAI *et al.*, 1989; FENDORF, 1995, AJOUYED *et al.* 2010; JIANG *et al.* 2014; MARONEZI *et al.*, 2019). A existência na BHRI de solos reconhecidamente ácidos e ricos em caulinita corrobora a hipótese de que a forma mais tóxica de Cr não tenha disponibilidade expressiva nos solos da bacia.

Em águas, as condições de pH e potencial redox são cruciais para determinar o estado de oxidação predominante de Cr. Geralmente, existe uma relação inversa entre Eh e pH quanto ao comportamento redox do cromo. Cr^{+3} é muito estável em baixo pH e muito mais facilmente oxidado em fortes condições alcalinas. Em uma faixa de pH de aproximadamente 5 a 12, que compreende o intervalo de pH dominante na BHRI, Cr^{+3} precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ou forma hidróxidos mistos, por exemplo, $[(\text{Cr},\text{Fe})(\text{OH})_3]$, que têm solubilidade ainda mais baixa do que $\text{Cr}(\text{OH})_3$, podendo neste último caso haver redução da concentração de Cr^{+3} solúvel para valores próximos de zero (DIRK SCHAUMLOFFEL, 2005). Estas condições indicam que o Cr na sua forma mais tóxica não é dominante nas águas superficiais da bacia, o que reduz sobremaneira a probabilidade de maiores riscos ambientais. Além disso, a espécie de Cr^{+3} que é usualmente encontrada em água, tende a ter baixa solubilidade e baixa mobilidade nas condições de pH encontradas no meio

aquático da BHRI. Finalmente, também é válido ressaltar que mais de 60% das amostras analisadas neste meio apresentaram concentrações menores que o LLD, e quando mais elevadas, em geral são muito inferiores ao VPM4 (Tab. 2), verificando-se o mesmo com os valores de baseline estimados pelo método P98 (SAHOO *et al.*, 2019a).

O Cr em sedimentos de corrente, também apresenta a maioria dos valores anômalos ligados às regiões de ocorrência de rochas máficas e ultramáficas, assim como identificado em solos e água. Neste meio, entre as reações que podem atuar na conversão da forma mais tóxica (Cr^{+6}), para a menos tóxica (Cr^{+3}), tem-se a complexação com agentes redutores, tais como o Fe^{+2} (METZE, JAKUBOWSKI e KLOCKOW, 2005; SILVA, 2014). O fato de se ter em sedimentos da BHRI ocorrências elevadas de óxidos e hidróxidos de Fe e Mn (SALOMÃO *et al.*, 2020), poderia em tese possibilitar que, se porventura presente nas microbacias avaliadas neste meio amostral, essa forma mais tóxica fosse reduzida, limitando ainda mais potenciais riscos ambientais. Por outro lado, caso ocorram variações de pH tornando-o mais ácido, poderia ocorrer remobilização de metais como o Cr do sedimento e sua liberação para a coluna d'água (GUILHERME *et al.*, 2005). Como o ambiente aquático na BHRI não é tipicamente ácido (SAHOO *et al.*, 2019a; SALOMÃO *et al.*, 2018), a liberação de metais adsorvidos, entre eles o Cr, se torna menos provável.

Ante o exposto, é possível concluir que na BHRI, a dinâmica do Cr nos diferentes meios estudados, não aponta no sentido de maiores riscos ambientais, apesar dos altos teores de Cr encontrados. Estes superam em muitos casos os limites estipulados da legislação em sedimentos e solos, mas se deve avaliar isso com base no ambiente geológico e na origem geogênica das concentrações anômalas deste elemento.

5.2.5 Níquel

Da mesma forma que o Cr, o Ni apresenta associação preferencial com litologias máficas e ultramáficas, podendo alcançar altos teores (1400 a 2000 mg kg^{-1}) quando forem observadas estas condições geológicas (KABATA-PENDIAS, 2007). Fernandes *et al.* (2018) também registraram correlação positiva entre Cr e Ni, bem como a associação destes com minerais argilosos como a caulinita e com óxidos como hematita, ambos comumente presentes nos

solos amazônicos. Concluíram ser a influência geogênica a maior responsável pelas concentrações relativamente elevadas destes metais nos solos.

Quanto às variáveis que contribuem para a retenção deste elemento, uma grande proporção de Ni presente no solo pode ser fortemente adsorvida à superfície de óxidos hidratados e sílica, diminuindo a sua biodisponibilidade neste compartimento. Essa adsorção é muito condicionada pelo pH. Em faixas de pH mais baixos, predomina a adsorção de Ni pelos óxidos de manganês, enquanto em pH relativamente elevado óxidos de ferro se tornam mais importantes na adsorção deste metal e, em pH neutro, ambos os óxidos atuam na imobilização de Ni (SCHAUMLÖFFEL, 2005). Como os solos na BHRI contém, em geral, quantidades expressivas de óxidos de Fe e Mn, pode-se esperar que ocorra neles importante retenção de Ni. Essa hipótese foi testada e confirmada por Martins *et al.* (aceito) que avaliaram a biodisponibilidade de Ni, assim como de Cu, em solos ricos nestes elementos, provenientes de áreas da Bacia Carajás com ocorrências de rochas máficas e ultramáficas. Eles concluíram que maior proporção do níquel está condicionada à fase residual do solo e a óxidos redutíveis, o que implica em baixa biodisponibilidade no solo e, portanto, baixo risco ambiental.

Em ambientes aquáticos, o Ni está comumente presente na forma de cátion (Ni^{+2}). Neste meio, geralmente existe uma significativa mistura de compostos que são capazes de se ligar a Ni^{+2} em complexos, precipitá-lo em compostos insolúveis ou adsorvê-lo fortemente nas superfícies de partículas. Dentre estes a matéria orgânica dissolvida é apontada como um dos fatores mais relevantes para a adsorção de Ni^{+2} e, conseqüentemente, ela exerce forte influência na sua biodisponibilidade (SCHAUMLÖFFEL, 2005). Devido a fatores como estes, o Ni não tende a permanecer por muito tempo no ambiente aquático como espécie solúvel, pois é facilmente adsorvido por matéria em suspensão e por hidróxidos de Fe-Mn depositados em sedimentos de fundo. Em razão disso, uma possível poluição de água por Ni pode ser geralmente melhor identificada pela avaliação de sua concentração nos sedimentos de fundo (KABATA-PENDIAS, 2007). Em relação à BHRI, os teores de Ni em água são em torno de 60% das amostras menores que o LLD, em geral, não excedem os parâmetros da legislação (Tab. 2) e as raras exceções podem ser explicadas por controle geológico. O quadro descrito não sugere a existência de riscos ambientais

significativos de contaminação de Ni no meio aquático da BHRI. Do mesmo modo que o Cr, o Ni tende a ser fixado em sedimentos.

Assim como em água, em sedimentos, a matéria orgânica exibe uma forte habilidade de adsorver Ni (KABATA PENDIAS, 2007). Em ambiente com condições oxidantes como é o caso do meio aquático da BHRI, a mobilidade do Ni é média. Nos sedimentos de corrente da BHRI, várias microbacias, situadas geralmente em áreas de ocorrência de complexos máfico-ultramáficos, apresentam concentrações de Ni que superam o VMP1 e VMP2 (Tab. 2). Por fim, é importante considerar que os compostos de Ni^{+2} comumente encontrados no meio aquático são relativamente não tóxicos (REIMANN e CARITAT, 2012) e que, assim como outros elementos-traço, o Ni apresenta melhor fixação e baixa mobilidade em meio sedimentar. Em função das condições mencionadas, pode-se estimar que, nos sedimentos da BHRI, o Ni apresenta baixa disponibilidade e baixo risco ambiental associado

5.3 COMPARAÇÃO PRELIMINAR SOBRE O COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DE As, Cd, Cu, Cr E Ni NA PROVÍNCIA CARAJÁS (PC) E NO QUADRILÁTERO FERRÍFERO (QF)

Para águas superficiais, o mapeamento de alta densidade no QF realizado por Costa *et al.* (2019) com uso da técnica P75 foi considerado para fins comparativos dos valores de referência dos cinco elementos em estudo. No meio amostral solos, os resultados do trabalho de Larizzati *et al.* (2014) foi a base utilizada para comparação dos valores de referência dos EPT no QF com os da PC e serão considerados os resultados baseados nas técnicas percentil 75 e percentil 95 (esta técnica entrega resultados mais semelhantes à técnica mMAD). Em sedimentos de corrente, os trabalhos de Larizzati *et al.* (2014) e Costa (2015) (valores da técnica mMAD) serviram de parâmetro para comparação do *background* dos EPT em estudo no QF com o da PC. O mapeamento efetuado por Larizzati *et al.* (2014) cobriu uma área aproximada de 43.000 km², muito próxima da área da BHRI, enquanto o executado por Costa (2015) e Costa *et al.* (2019) levantou área de ~7.000 km², bem menor. A fração peneirada de solo e sedimento de corrente (< 0,177mm) e o método analítico (ICP-MS) empregados no presente estudo coincidem com aqueles utilizados por Larizzati *et al.* (2014) e divergem dos usados por Costa (2015) e Costa *et al.*

(2019), que foram, respectivamente, $< 0,063\text{mm}$ e ICP-AES. Portanto, não se deve esperar plena correspondência entre os valores obtidos no primeiro estudo em relação a estes dois últimos, mas eles permitirão uma avaliação preliminar.

5.3.1 Arsênio

Para o As em água, Costa *et al.* (2019, sua Tab. 5) estimaram valores de *background* de 57,7 a 69,4 $\mu\text{g/L}$ a partir do método percentil 75. Esta faixa de valores é muito superior aos valores de P75 registrados na BHRI em ambos períodos sazonais (Tab. 2) e mostra igualmente alto contraste com os baixos valores de *background* (1,77 $\mu\text{g/L}$ e 1,93 $\mu\text{g/L}$, técnica P98; Tab. C1) calculados para a BHRI. Os teores de As em águas dominantes na BHRI refletem o fato de cerca de 95% das amostras terem revelado conteúdos de As menores que o LDL (Tab. 2). Mesmo na porção leste da BHRI, no Cinturão Araguaia, que tende a apresentar teores mais elevados de As em comparação ao restante da bacia, a sua concentração máxima em água é igual ou inferior a 4,37 $\mu\text{g/L}$ (Fig. 12). Fica, portanto, evidente que na BHRI as concentrações de As em água superficial são muito inferiores às registradas no QF.

Relativo ao As em solos, os valores de P75 e P95 calculados por Larizzati *et al.* (2014) são, respectivamente, de 4,2 mg/kg e 28,3 mg/kg. Estes valores são muito superiores aos registrados para a totalidade da BHRI (1,50 mg/kg, Tab. 2 para P75; 6,46 mg/kg a 8,13 mg/kg para P95, SAHOO *et al.*, 2020). Considerando apenas os domínios da Bacia Carajás e o Cinturão Araguaia (Tab. 4), que apresentam conteúdos mais elevados de As na BHRI, os valores calculados para As são menores para P95 e se aproximam mais daqueles do QF no caso de P75. Este contraste entre as duas províncias se mantém se considerarmos os valores de *background* para solos na BHRI calculados pelo método mMAD para a totalidade da BHRI (9,77 mg/kg e 10,47 mg/kg; Tab. C1) e para cada um dos seus domínios (Tab. 4). Desta forma, embora o contraste seja menos acentuado do que no caso da água, entende-se que, em geral, os teores de As em solos da BHRI são também menores do que os encontrados nos solos do QF.

Em sedimentos, Larizzati *et al.* (2014) calcularam valor de *background* para o As de 3,9 mg/kg (percentil 75) e de 27,04 mg/kg (percentil P95); Costa *et al.* (2019) encontraram valor de 6,1 mg/kg (percentil 75) e Costa (2015) de 34,59

mg/kg (método mMAD). Para a totalidade da BHRI, o valor de P75 calculado para o As foi de 1,50 mg/kg (Tab. 2) e o mMAD de As em sedimentos é de 7,57 mg/kg (Tab. C1, SALOMÃO *et al.*, 2020), porém o mMAD restrito ao CA é de 33,32 mg/kg (Tab. 4). Neste ponto, o CA tem resultados que se assemelham mais aos valores de P95 e mMAD obtidos para o QF.

De modo geral, a abundância de As encontrada no QF é marcante e tem sido relacionada principalmente à ocorrência de depósitos de ouro e substratos compostos essencialmente por uma variedade de xistos, contendo proporções variáveis de sericita, clorita, biotita, muscovita, quartzo e carbonatos., rochas que compõem o Grupo Nova Lima do Supergrupo Rio das Velhas (Costa, 2015). No QF, o As tem uma relação estreita com processos hidrotermais atuantes em depósitos de ouro e está presente em minerais como arsenopirita (Barbosa e Sabaté, 2004; Borba *et al.* 2000). O As se concentra preferencialmente no CA no leste da BHRI, nos diferentes meios estudados e também possui origem em xistos e filitos (Salomão *et al.*, 2020), porém as marcantes mineralizações de ouro e de formações ferríferas bandadas características do QF não ocorrem no CA e isso revela contrastes geológicos expressivos entre essas duas províncias que possuem ainda idades e ambientes tectônicos distintos. Por outro lado, a comparação do comportamento do As na Bacia Carajás, onde se situam grandes minas de Fe, parece diferir substancialmente daquele observado no QF. Entre as duas regiões, os teores de As no compartimento de sedimentos de corrente são os que mais se assemelham, sendo aqueles observados em água e solos, respectivamente, muito mais elevados ou moderadamente mais altos no QF do que em Carajás e na BHRI. Ao que tudo indica, o grande diferencial entre as duas províncias reside no fato de o QF ser uma província rica em Fe e Au, ao passo que Carajás é uma província rica em Fe e Cu (depósitos do tipo IOCG, onde o Au ocorre associado).

5.3.2 Cádmio

O Cd não apresentou em águas concentrações detectáveis pelo método ICP-MS em toda a extensão da BHRI, à exceção de três casos particulares. Sendo assim, não foi viável o estabelecimento de valores de background de Cd em água na BHRI para serem comparados aos calculados no QF, de 6,2 à 7,8 µg/L (COSTA *et al.*, 2019). Isso implica que as concentrações de Cd em água

na região do QF são muito superiores aos níveis presentes na BHRI. Os teores de Cd em águas no QF são considerados de risco para contaminação ambiental (BRASIL, 2005), o que se explica por ser o QF uma província que se mostrou historicamente muito mais suscetível à contaminação por Cd neste meio do que a BHRI, onde não há evidência significativa de contaminação de origem antrópica. No QF, a influência antrópica pode estar relacionada a descargas de esgotos domésticos e resíduos oriundos de atividades de extração mineral (Costa *et al.* 2019).

Em solos, Larizzati *et al.* (2014) apontaram valor de *background* de Cd de 0,02 mg/kg (=P75) no QF, onde o valor de P95 seria de 0,07 mg/kg. Um valor idêntico foi calculado para a totalidade de BHRI ao se utilizar a mesma técnica (P75) e um valor próximo ao do QF foi obtido para P95 (0,05 mg/kg; Tab. C1). Por sua vez, o valor de mMAD calculado para a totalidade da BHRI é de 0,08 mg/kg, muito próximo do valor de P95 do QF. Valores semelhantes a este foram encontrados no cálculo de mMAD de cada um dos domínios geotectônicos da BHRI, seja em solo superficial ou subsuperficial (Tab. 4). O conjunto de dados indica que, contrariamente ao observado na água, não há diferença marcante no conteúdo de Cd nos solos das duas províncias, que se assemelham nesse aspecto.

Em sedimentos de corrente, Larizzati *et al.* (2014) encontraram valor de *background* de 0,05 mg/kg (P75) para Cd, sendo que o valor de P95 calculado foi de 0,10 mg/kg. Na totalidade da BHRI, os valores de P75 e P95 para Cd foram, respectivamente, de 0,02 mg/kg e 0,08 mg/kg (Tab. C1), bastante próximos daqueles apresentados para o QF. Já Costa (2015) obteve valor de 1,61 mg/kg para o *background* de Cd pelo método mMAD. Na BHRI, o *background* para Cd em sedimentos estimado pelo método mMAD foi de 0,08 mg/kg, idêntico ao que foi registrado em solo. Há, portanto, divergência de resultados entre os diferentes autores que abordam a área do QF, porém, como o mMAD foi considerado como método de referência para sedimentos de corrente na BHRI, pode-se compará-lo ao valor encontrado por Costa (2015) que utilizou o mesmo método. Partindo-se dessa premissa, se chegaria à conclusão de que os teores de Cd em sedimentos na BHRI seriam menos elevados do que no QF.

Além dos valores propostos de *background*, Costa *et al.* (2015) mencionam que o Cd no QF apresenta valores anômalos em diferentes meios, com forte evidência de influência antrópica, a qual não foi observada na BHRI e em Carajás, e isso constitui uma diferença importante entre QF e PC. O fato de os conteúdos de Cd em solos no QF não serem mais elevados do que os registrados na PC fortalece a hipótese de que os valores anômalos de Cd em águas e sedimentos de corrente se devam efetivamente à efeitos antrópicos que não ocorreram até o momento em Carajás ou não foram intensos o suficiente para impactar de modo nítido a BHRI.

5.3.3 Cobre

O Cu é um metal com forte assinatura geoquímica na BHRI (PC) e no QF, sendo encontradas anomalias de Cu em água em ambas províncias minerais. Porém, avaliando em maior detalhe, as concentrações de Cu em água superficial nas duas regiões se mostram distintas. Costa *et al.* (2019) consideram os valores de P75 (até 60,4 µg/L) como *background* de Cu em água no QF. Na BHRI, os valores de P75 obtidos são de 2,75 µg/L e 2,19 µg/L, respectivamente, nas estações chuvosa e seca (Tab. 2) e revelam forte contraste com os do QF. Os valores de mMAD em água na BHRI são de 21,38 e 19,95 µg/L (estação seca e estação chuvosa, respectivamente; Tab. C1), ambos bem inferiores ao valor de P75 no QF. Por outro lado, há na BC, principal núcleo da PC, com grande número de depósitos e duas minas ativas de Cu, anomalias em água que alcançam o valor de 178 µg/L, enquanto no QF são encontradas anomalias de Cu de até 263,8 µg/L em áreas de xistos do grupo Nova Lima e intensa urbanização (Costa *et al.*, 2019). Isso indica que, embora no geral, as concentrações de Cu em água sejam mais elevadas no QF, elas atingem valores de mesma ordem de grandeza em Carajás nas áreas de influência dos cinturões mineralizados de cobre. Em ambas províncias minerais o fator geológico se faz presente como determinante para explicar a ocorrência de áreas com teores marcantes de Cu, porém no QF a intensa urbanização e uso da terra são fatores considerados capazes de potencializar a elevação dos teores deste elemento em água.

Em solos, o valor de *background* de Cu no QF, correspondente a P75, é de 30,28 mg/kg, ao passo que o de P95 é de 65 mg/kg (LARIZZATI *et al.* 2014). Este valor de P75 se mostra muito semelhante àqueles de P75 em solo

subsuperficial e superficial na BHRI, enquanto o de P95 é comparativamente bem superior na PC (Tab. C1). Os valores de mMAD propostos para a BHRI (141,25 e 112,20 mg/kg, solo subsuperficial e superficial, respectivamente) são próximos aos de P95 na mesma província e também se distinguem nitidamente daqueles de P95 no QF. Portanto, contrariamente do que foi observado em águas, tem-se valores muito superiores na BHRI de Cu em solos comparativamente com a província mineira. O Cu nas duas províncias minerais está ligado primariamente à calcopirita e outros sulfetos de Cu, que são o principal minério dos grandes depósitos IOCG encontrados na Bacia Carajás no coração da PC. As amplas zonas hidrotermais fortemente mineralizadas em cobre da PC tendem a ser o fator diferencial para que se tenha teores mais elevados de Cu em solos na BHRI do que no QF.

Em sedimentos de corrente do QF, são reconhecidos valores de *background* de Cu de 28,38 mg/kg (percentil 75), enquanto P95 corresponderia a 54,0 mg/kg (LARIZZATI *et al.*, 2014). Tal como foi observado em solos, o valor de P75 de Cu na BHRI é muito próximo daquele do QF, enquanto o de P95 atinge mais do dobro daquele do QF (Tab. C1). Adicionalmente, o mMAD de Cu em sedimentos na BHRI é de 138,15 mg/kg, muito superior ao que foi calculado para o QF (60,4 mg/kg; COSTA *et al.*, 2019), porém neste último caso com base no valor de P75, o que invalida a comparação. Outro aspecto a ser considerado é que, levando em conta os quatro grandes domínios geológicos da BHRI, sobretudo a Bacia Carajás, mas também a parte norte dos domínios Rio Maria – Sapucaia – Canaã dos Carajás, por estarem sob influência dos cinturões do cobre, apresentam valores de *background* para Cu muito elevados. Estes domínios da bacia em estudo mostram, em termos dos sedimentos de corrente, contraste acentuado com o QF.

Esse cenário indica que em sedimentos de corrente, assim como em solos, o Cu está mais fixado nesses meios na BHRI e mostra nela concentrações mais expressivas, porém observa-se que os teores de Cu em águas superficiais do QF superam os da BHRI, o que sugere maior tempo de residência e mobilização de Cu em águas no QF.

5.3.4 Cromo

No QF, foram registrados valores marcadamente altos de Cr em águas e calculados valores de *background* de até 55, 2 µg/L (P75; Costa *et al.*, 2019). Além disso, ocorrem anomalias de Cr em todas as bacias do QF, ainda que em número pouco elevado. Segundo aqueles autores, estas anomalias resultam em sua maior parte da drenagem e intemperismo de rochas como diabásio, xistos, metabasaltos e rochas máficas, porém também foi sugerida a disponibilização no ambiente desse elemento em áreas sob influência de intensa atividade de mineração. Apesar do forte controle litológico para a ocorrência de Cr em água também se fazer presente na BHRI, em comparação ao QF, na BHRI, o Cr revela uma assinatura geoquímica muito diferente, com predominância de teores deste elemento abaixo do LDL (<1 apesar da influência litológica que contribui para a ocorrência de Cr também se fazer presente na BHRI; Tab. 2), embora também se registrem alguns valores anômalos (concentração máxima de 105 µg/L e 85,70 µg/L, respectivamente nas estações chuvosa e seca). Em razão do alto percentual de amostras com concentrações < LDL, não é recomendável o cálculo de *background* pelo método mMAD, porém os valores resultantes da aplicação do método P98 são baixos (10,46 µg/L e 8,10 µg/L; Tab. 2) comparativamente aos do QF.

Em solos, as concentrações de Cr encontradas no QF (P75 = 106,1 mg/kg, P95 = 308 mg/kg; Larizzati *et al.*, 2014) são bem superiores aos valores correspondentes para a totalidade da BHRI (P75 = 34,67 mg/kg e 30,90 mg/kg; P95 = 128,82 mg/kg e 120,23 mg/kg em solo subsuperficial e superficial, respectivamente; Tab. C1). Dos quatro compartimentos geotectônicos da BHRI, apenas a Bacia Carajás apresenta teores de Cr que se aproximam daqueles do QF, mas são ainda um pouco inferiores (Tab. 4). Os dados apresentados indicam claramente que, apesar de ambas as províncias serem enriquecidas em Cr, o QF mostra conteúdos mais elevados deste elemento em solos.

Larizzati *et al.* (2014) apontam concentrações de 96,3 mg/kg (P75) e 245,54 mg/kg (P95) de Cr em sedimentos no QF, enquanto na BHRI (Tab. C1) estes valores são de 47 mg/kg (P75) e 140 mg/kg (P95). Já Costa *et al.* (2015) calcularam pelo método mMAD valor de 192,8 mg/kg para o *background* de Cr no QF, valor este um pouco superior ao estimado para a BHRI pelo mesmo método (154,78 mg/kg; Tab. C1). Considerando os vários domínios geotectônicos da BHRI separadamente, a Bacia Carajás e o Domínio Bacajá

apresentam valores de *background* pelo método mMAD muito próximos e comparativamente mais elevados do que os do Cinturão Araguaia e dos domínios RM-S-CC. Isso deixa claro que, embora ocorram anomalias de Cr nos diferentes compartimentos da bacia, a concentração deste elemento não se distribui de modo uniforme.

Apesar dos teores de Cr serem algo mais elevados no QF, há semelhanças entre as duas províncias em termos do comportamento geoquímico deste elemento, em particular no que diz respeito a sua forte vinculação com ocorrências de rochas máficas e ultramáficas. Por outro lado, não há evidências na Província Carajás de que parte do Cr possa estar relacionado com efeitos antrópicos, ao passo que isso parece plausível no caso do QF.

5.3.5 Níquel

Nos diferentes meios estudados, solos, água e sedimentos de corrente, o Ni se apresenta sempre associado ao Cr, sendo, por vezes, ambos discutidos em conjunto. Isto se explica pela associação geoquímica preferencial destes dois elementos com rochas máficas e ultramáficas (KABATA-PENDIAS 2007), que se confirmou tanto na BHRI, quanto no QF. Em águas superficiais, o valor de P75 de Ni no QF é de 38,4 µg/L e na BHRI tem-se valores menores que 2 µg/L (Tab. C1). Portanto, de igual modo ao que foi visto para o Cr neste meio, constata-se que também para o Ni, a BHRI apresenta águas superficiais com baixa concentração de Ni, quando comparadas às do QF que apresentam teores bem maiores deste metal.

Em solos, no QF, o valor de P75 para o Ni é de 16,9 mg/kg e o de P95 de 54,1 mg/kg e, na totalidade da BHRI, é de ~10 mg/kg e ~40 mg/kg, respectivamente. Porém, se forem considerados apenas a Bacia Carajás e os domínios Rio Maria-Sapucaia-Canaã dos Carajás tem-se valores mais elevados e ainda mais próximos daqueles do QF. Estes dados mostram que neste meio não há contrastes acentuados para este elemento entre as duas províncias.

Em sedimentos de corrente, no QF, Larizzati *et al.* (2014) calcularam para P75 valor de 25,2 mg/kg e para P95 de 72,62 mg/kg, enquanto na BHRI foram definidos, respectivamente, valores de 10,40 mg/kg e 36,0 mg/kg (Tab. C1),

sendo que os valores máximos foram obtidos na Bacia Carajás e corresponderam a 17,9 mg/kg (P75) e 45,33 mg/kg (P95).

O *background* de Ni calculado pelo método mMAD em sedimentos de corrente na BHRI é de 33,91 mg/kg, menor do que o encontrado pelo mesmo método para o QF por Costa *et al.* (2015), igual a 57,64 mg/kg. Entretanto, a Bacia Carajás isoladamente exibe mMAD de 66,79 mg/kg, um pouco mais elevado, mas bem próximo do *background* de Ni proposto para o QF. Os dados apresentados demonstram que, considerando a totalidade da BHRI e da região de Carajás, em geral, o Ni é menos abundante em sedimentos do que no QF, porém a Bacia Carajás apresenta conteúdos de Ni equivalentes aos da província mineira.

6 CONCLUSÕES

Conclui-se que na BHRI em geral no meio amostral solo, os valores de *background* de Cr e Cu são os maiores, seguidos, em ordem decrescente, de Ni, As e Cd. Considerando os diferentes domínios geotectônicos da BHRI, os valores de *background* de Cu, Cr e Ni em solos são maiores na BC e menores no CA, o As apresenta valores de *background* mais elevados na BC e no CA, e o Cd não apresenta variação significativa entre os domínios. Em água superficial, têm-se que para a área total da BHRI, o Cu tende a exibir valores maiores, seguido em ordem decrescente de Ni, Cr, As e Cd, o qual não teve valor definido (<LDL). Apesar de não terem sido estabelecidos em água valores de *background* por domínios, predominam maiores concentrações de As no CA e de Cu, Cr e Ni na BC. Em sedimentos de corrente, para toda a BHRI os valores de *background* são decrescentes no sentido Cr>Cu>Ni>As>Cd. Entre os domínios, As apresenta maior valor de *background* no CA e Cu, Cr e Ni na BC.

Em termos dos potenciais impactos ambientais que podem ser ocasionados pelos EPT estudados, conclui-se que, apesar da maioria deles apresentarem altos teores em solos, há baixa evidência de riscos ambientais, já que fatores como presença de óxidos/ hidróxidos de Mn e Fe auxiliam na captura destes EPT, sendo a biodisponibilidade de Cu e Ni reduzida devido à sua retenção tanto em solo superficial, quanto subsuperficial. Em água, foram verificados teores mais elevados para todos os EPT no período chuvoso, indicando influência sazonal. As condições de pH e oxi-redução características

da BHRI não favorecem a solubilidade de Cu e nem a ocorrência das espécies mais tóxicas de As e Cr. As raras amostras que revelaram concentrações de Cd em água acima dos limites recomendados na legislação, podem indicar contaminação ambiental localizada por influência antrópica, mas isso não pôde ser comprovado e se recomenda monitorar as microbacias onde estas anomalias foram registradas. O Ni ocorre em baixas concentrações e com baixo tempo de residência em água, o que sugere baixo risco ambiental associado a este elemento. Em sedimentos, os cinco EPT avaliados tendem a apresentar boa fixação no material particulado e, conseqüentemente, baixa mobilidade. Além disso, As e Cd exibem teores menores do que os limites preconizados pelas normas reguladoras. Nos diferentes meios amostrais, deve ser considerado que valores acima do permitido pelas legislações ambientais vigentes, que geraram anomalias, são claramente de origem geogênica, não havendo evidências de que possam resultar de contaminação ambiental antrópica.

Quanto às comparações preliminares com o QF, fica evidente que os cinco EPT em estudo apresentam teores mais elevados nas águas superficiais do QF do que na BHRI. Em solos, não há contrastes marcantes entre a BHRI e o QF, embora se observe maiores concentrações dos EPT estudados na Bacia Carajás em comparação à totalidade do QF. No meio dos sedimentos de corrente, as concentrações de As na BHRI são acentuadamente menores do que no QF, à exceção do CA que tem conteúdos equiparáveis a este. Cd é claramente menos abundante na BHRI do que no QF. O Cu tem assinatura geoquímica mais marcante na Província Carajás, em particular, na Bacia Carajás e nas áreas de influência dos cinturões norte e sul do cobre, do que no QF. Cr exibe em geral abundância de mesma ordem na BHRI e no QF. O Ni exibe comportamento similar nas duas províncias, embora pareça ligeiramente mais abundante no QF do que na Província Carajás.

Além do contexto geológico que contribui para a presença de anomalias em ambas províncias minerais, fatores como intensa urbanização e maior densidade de áreas de mineração presentes no QF, potencializam os riscos de contaminação antrópica, com a maior possibilidade de disponibilização desses elementos, principalmente em água. Este risco de contaminação antrópica é bem mais reduzido na BHRI que possui áreas menos urbanizadas e com menor desenvolvimento, bem como grandes áreas preservadas e cobertas por floresta

tropical. Em termos de ambiente geológico, boa parte dos contrastes geoquímicos observados entre as duas províncias podem ser explicados pelo fato de, apesar de serem ambas grandes produtoras de Fe, elas se distinguirem em termos metalogenéticos por ser o QF também uma província aurífera que produziu grandes volumes de ouro em sua longa história, enquanto Carajás é uma província cuprífera, onde o ouro tem bem menor expressão.

REFERÊNCIAS

- AJOUEYED, Omar et al. Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: effects of pH, ionic strength and initial concentration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1-3, p. 616-622, 2010.
- ALLEONI, Luís Reynaldo Ferracciú et al. Atributos do solo relacionados à adsorção de cádmio e cobre em solos tropicais. **Acta Scientiarum. Agronomy**, v. 27, n. 4, p. 729-737, 2005.
- ALVARENGA, Carlos José S de et al. Paraguay and Araguaia belts. 2000. In: **Cordani, UG, Milani, EJ, Thomaz Filho, A., and Campos, D. A, Tectonic evolution of South America, 31st International Geological Congress, Rio de Janeiro**. p. 183-193.
- ALVARES, Clayton Alcarde et al. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2013.
- ANDER, E. Louise et al. Methodology for the determination of normal background concentrations of contaminants in English soil. **Science of the Total Environment**, v. 454, p. 604-618, 2013.
- APHA - American Public Health Association. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 22nd ed., 1360 p. 2012.
- ARAÚJO, Raphael; NOGUEIRA, Afonso. Serra Sul diamictite of the Carajás Basin (Brazil): A Paleoproterozoic glaciation on the Amazonian craton. **Geology**, v. 47, n. 12, p. 1166-1170, 2019.
- ARTIOLA, Janick F. Speciation of Copper: Speciation of Copper in the Environment. **Handbook of Elemental Speciation II—Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**, p. 174-186, 2005.
- BALTAZAR, O. F.; ZUCCHETTI, Márcia. Lithofacies associations and structural evolution of the Archean Rio das Velhas greenstone belt, Quadrilátero Ferrífero, Brazil: A review of the setting of gold deposits. **Ore Geology Reviews**, v. 32, n. 3-4, p. 471-499, 2007.
- BARRA, Cristina Maria et al. Especificação de arsênio-uma revisão. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 58-70, 2000.
- BORBA, Ricardo Perobelli; FIGUEIREDO, Bernardino Ribeiro. A influência das condições geoquímicas na oxidação da arsenopirita e na mobilidade do arsênio em ambientes superficiais tropicais. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 34, n. 4, p. 489-500, 2016.
- BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. In.: Diário Oficial da União. Poder Executivo, Brasília, DF. 2012. 18 p.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo. Brasília, DF, n. 053, p. 58-63, mar. 2005. 27p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**. Poder Executivo, Brasília, DF, 30 dez. 2009. Seção 1, 20p.

BRITO, Reinaldo Santana Correia de; SILVA, Maria da Glória da; KUYUMJIAN, Raul Minas. Modelos de depósitos de cobre do Brasil e sua resposta ao intemperismo. 2010.

BURGUERA, Marcela; BURGUERA, José Luis. Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological samples. **Talanta**, v. 44, n. 9, p. 1581-1604, 1997.

COSTA, Raphael de Vicq Ferreira et al. Geochemical mapping of potentially hazardous elements in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 32, n. 2, p. 243-267, 2019.

CAO, Jiasheng; ZHANG, Wei-Xian. Stabilization of chromium ore processing residue (COPR) with nanoscale iron particles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 132, n. 2-3, p. 213-219, 2006.

CARITAT, Patrice et al. National Geochemical Survey of Australia: Sample Preparation Manual. In: **Geoscience Australia Record**, 2009/08. 2009.

CARMO, Mariléia Silva; BOAVENTURA, Geraldo Resende; ANGÉLICA, Rômulo Simões. Estudo geoquímico de sedimentos de corrente da bacia hidrográfica do Rio Descoberto (BHRD), Brasília/DF. **Geochimica Brasiliensis**, v. 17, n. 2, p. 106-120, 2012.

CARVALHO FILHO, Amaury de; CURI, Nilton; SHINZATO, Edgar. Relações solo-paisagem no Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, n. 8, p. 903-916, 2010.

CESAR, Ricardo et al. Mercury, copper and zinc contamination in soils and fluvial sediments from an abandoned gold mining area in southern Minas Gerais State, Brazil. **Environmental Earth Sciences**, v. 64, n. 1, p. 211-222, 2011.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – CPRM. **Projeto avaliação do potencial dos recursos minerais estratégicos do Brasil: área Carajás Oriental**. 2012. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/> Acesso em: 22 set. 20.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. **Projeto metalogenia das províncias minerais do Brasil: área Sapucaia**. 2013. Disponível em: <http://geosgb.cprm.gov.br/>. Acesso em 22.set.20

COSTA, Raphael de Vicq et al. Iron Quadrangle stream sediments, Brazil: geochemical maps and reference values. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, n. 5, p. 4407-4417, 2015.

COSTA, Raphael de Vicq Ferreira da. **Mapeamento geoquímico e estabelecimento de valores de referência (background) de sedimentos fluviais do Quadrilátero Ferrífero**. 2015. 185 f. Tese (Doutorado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) - Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.

COSTA, Raphael de Vicq Ferreira da et al. Geochemical mapping of potentially hazardous elements in surface waters and stream sediments of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 32, n. 2, p. 243-267, 2019.

DALACORTE, Luana. **Sorção de cobre e zinco em pó-de-metabasalto e em argilominerais de referência**. 2017.69 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS, 2017.

DALL'AGNOL, Roberto. et al. Geologia do subdomínio de transição do domínio carajás – implicações para a evolução arqueana da província carajás – Pará, in: 13 Simpósio de Geologia Da Amazônia. SBG, Belém, p. 1082–1085. 2013.

DALL'AGNOL, Roberto et al. Mineralogy, geochemistry, and petrology of Neoarchean ferroan to magnesian granites of Carajás Province, Amazonian Craton: The origin of hydrated granites associated with charnockites. **Lithos**, v. 277, p. 3-32, 2017.

DALL'AGNOL, Roberto (Coord) **Atlas Geoquímico da Bacia Hidrográfica do Rio Itacaíunas**. [Recurso eletrônico].Belém (S.1), 2020.

DESCHAMPS, Eleonora et al. Soil and sediment geochemistry of the iron quadrangle, Brazil the case of arsenic. **Journal of soils and sediments**, v. 2, n. 4, p. 216-222, 2002.

DOWDY, R. H.; VOLK, V. V. Movement of heavy metals in soils. **Chemical mobility and reactivity in soil systems**, v. 11, p. 229-240, 1983.

DZOMBAK, David A.; MOREL, Francois MM. **Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide**. John Wiley & Sons. New York, 393p,1990.

EISLER, Ronald. **Copper hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review**. US Department of the Interior, US Geological Survey, 1998.

FADIGAS, Francisco de Souza et al. Concentrações naturais de metais pesados em algumas classes de solos brasileiros. **Bragantia**, v. 61, n. 2, p. 151-159, 2002.

FARIAS, Danielle de Lima. **Geoquímica de sedimentos de corrente e estimativa de Background geoquímico de elementos potencialmente tóxicos na bacia do rio parauapebas – PARÁ**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Instituto Tecnológico Vale, Belém, PA, 2020.

FEIO, Gilmar. Regina Lima. et al. Archean granitoid magmatism in the Canaã dos Carajás area: implications for crustal evolution of the Carajás province, Amazonian craton, Brazil. **Precambrian Research**, v. 227, p. 157-185, 2013.

FENDORF, Scott. Surface reactions of chromium in soils and waters. **Geoderma**, 67: 55-71. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00062-F](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00062-F) In: Projeto Geologia do Quadrilátero Ferrífero - Integração e Correção Cartográfica em SIG. 1995

FERNANDES, Alexandre Martins. Influência sazonal no transporte específico de metais totais e dissolvidos nas águas fluviais da bacia do Alto Sorocaba (SP). **Geochimica Brasiliensis**, v. 29, n. 1, p. 23-34, 2015.

FERNANDES, Antonio Rodrigues et al. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453-463, 2018.

FÖRSTNER, Ulrich. Cadmium in sediments. In Cadmium in the environment. Mislin e Ravera. Experientia Supplementum, Vol. 50, 1986.

FREITAS MUNIZ, Daphne Heloisa; OLIVEIRA-FILHO, Eduardo Cyrino. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: ciências da saúde**, v. 4, n. 1, p. 83-100, 2008.

GUILHERME, Luiz Roberto Guimarães et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em ciências do solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

GRUNSKY, Eric C. The interpretation of geochemical survey data. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 10, n. 1, p. 27-74, 2010.

HOGG, Desma S.; MCLAREN, Ronald G.; SWIFT, Roger S. Desorption of copper from some New Zealand soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 57, n. 2, p. 361-366, 1993.

JIANG, Wenjun et al. Cr (VI) adsorption and reduction by humic acid coated on magnetite. **Environmental science e technology**, v. 48, n. 14, p. 8078-8085, 2014.

KABATA-PENDIAS, Alina. Trace elements in soils and plants. **CRC Press**. Taylor and Francis Group. 534p. 2011.

KABATA-PENDIAS, Alina; MUKHERJEE, Arun B. **Trace elements from soil to human**. Springer Science & Business Media, 561p. 2007.

KEITH, Lawrence H. et al. Principles of environmental analysis. **Analytical chemistry**, v. 55, n. 14, p. 2210-2218, 1983. Disponível: <https://doi.org/10.1021/ac00264a003>

KLEIN, Evandro Luiz; ROSA-COSTA, Lúcia Travassos; VASQUEZ, M. L. Metalogênese da borda oriental do Cráton Amazônico. **Metalogênese das Províncias Tectônicas Brasileiras. Belo Horizonte, CPRM**, p. 171-194, 2014.

LADEIRA, Ana Claudia Queiroz et al. Especificação química e sua importância nos processos de extração mineral e de remediação ambiental. **Química Nova na Escola**, v. 8, n. 1, p. 18-23, 2014.

LARIZZATTI, João Henrique; MARQUES, Eduardo Duarte; SILVEIRA, Francisco Valdir. Geochemical Mapping of Iron Quadrangle Region By Active Stream Sediments, State Of Minas Gerais, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 32, n. 2, p. 263-263, 2018.

LARIZZATTI, J. H.; MARQUES, E. D.; SILVEIRA, F. V. Mapeamento Geoquímico do Quadrilátero Ferrífero e seu entorno-MG. Rio de Janeiro. 208 p, 2014.

LEPELTIER, Claude. A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. **Economic geology**, v. 64, n. 5, p. 538-550, 1969.

LIMA, Mauricio Wilians et al. Geochemical background concentrations of potentially toxic elements in soils of the Carajás Mineral Province, southeast of the Amazonian Craton. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 10, p. 1-16, 2020.

LINHARES, Lucília Alves et al. Adsorção de cádmio e chumbo em solos tropicais altamente intemperizados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 44, n. 3, p. 291-299, 2009.

LOBATO, L. M. et al. Projeto Geologia do Quadrilátero Ferrífero-integração e correção cartográfica em SIG com nota explicativa. **Belo Horizonte: CODEMIG**, v. 1, 2005.

LUOMA, Samuel N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms—a review. **Science of the total environment**, v. 28, n. 1-3, p. 1-22, 1983.

MANAHAN, Stanley E. **Environmental chemistry**. 10a ed. CRC press, Boca Raton, EUA: 2017.

MANNING, Bruce A.; GOLDBERG, Sabine. Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite. **Clays and clay minerals**, v. 44, n. 5, p. 609-623, 1996.

MARQUES, Joao José et al. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v. 121, n. 1-2, p. 31-43, 2004.

MARONEZI, Vanessa et al. Mecanismos de remoção de Cromo (VI) do solo pela interação entre matéria orgânica e Ferro (III). **Revista do Instituto Geológico**,

v. 40, n. 2, p. 17-33, 2019.

MARTINS, Gabriel Caixeta et al. Bioavailability of copper and nickel in naturally metal-enriched soils: a case study in the Carajás Mining Province, eastern Amazon, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment** (Aceito).

MATSCHULLAT, Jörg et al. Human and environmental contamination in the Iron Quadrangle, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 15, n. 2, p. 181-190, 2000.

MELO, V. F. et al. Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, p. 19-32, 2001.

MCBRIDE, M.B.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils. **European Journal of Soil Science**, v. 48, n. 2, p. 337-346, 1997.

METZE, D.; JAKUBOWSKI, N.; KLOCKOW, D. **2.6.1. Speciation of Chromium in Environment and Food, in Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp. 102 – 134.

MONTEIRO, Lena Virgínia S. et al. Metalogênese da província carajás. *In*: SILVA, Maria da Glória da et al. **Metalogênese das províncias tectônicas brasileiras**. 2014.

MORETO, Carolina Penteado Natividade et al. O depósito de óxido de ferro-cobre-ouro bacaba, província mineral de Carajás, PA= geocronologia U-Pb das rochas hospedeiras. 2010.

MORETO, C. P. N. et al. Neoproterozoic and Paleoproterozoic iron oxide-copper-gold events at the Sossego deposit, Carajás Province, Brazil: Re-Os and U-Pb geochronological evidence. **Economic Geology**, v. 110, n. 3, p. 809-835, 2015.

NAKIĆ, Zoran; POSAVEC, Kristijan; BAČANI, Andrea. A visual basic spreadsheet macro for geochemical background analysis. **Groundwater**, v. 45, n. 5, p. 642-647, 2007.

NIEDER, Rolf; BENBI, Dinesh K.; REICHL, Franz X. Soil components and human health. Berlin, Germany:: Springer, 2018.

NÓBREGA., R. et al. A multi-approach and multi-scale study on water quantity and quality changes in the Tapajós River basin, Amazon. **Proc. Int. Assoc. Hydrol. Sci**, v.377, 3–7. 2018.

PAIXÃO, C. R. M. A. P.; GORAYEB, P. S. de S. Metalogênia da faixa Araguaia. *In*: SILVA, Maria da Glória da et al. **Metalogênese das províncias tectônicas brasileiras**. 2014.

PENG, Jian-feng et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment. **Journal of hazardous materials**, v. 161, n. 2-3, p. 633-640, 2009.

PEREIRA JUNIOR, Antônio; DE SOUZA, Moema Nunes de Oliveira; ELERES, Thacyane Caldas Soares. Valoração Dos Impactos Ambientais Na Exploração Mineral Do Ferro: O Caso De Uma Mineradora Em Floresta Do Araguaia–Pa. **Revista Engenharia Ambiental-Espírito Santo do Pinhal**, v. 13, n. 2, p. 128-138, 2016.

PLUMLEE, Geoffrey S. The environmental geology of mineral deposits. **The environmental geochemistry of mineral deposits. Society of Economic Geologists. Part A**, p. 71-116, 1999.

PROHASKA, T. e STINGEDER, G. 2.4.1. Arsenic and Arsenic Species in Environment and Human Nutrition, in **Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp.69 – 83.

QUARESMA, Leandro Silva. **Qualidade química da água e valores de baseline geoquímico na bacia do rio. Parauapebas, Carajás, sudeste da Amazônia**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Instituto Tecnológico Vale, Belém, PA, 2019.

RAHMAN, Zeeshanur; SINGH, Ved Pal. The relative impact of toxic heavy metals (THMs)(arsenic (As), cadmium (Cd), chromium (Cr)(VI), mercury (Hg), and lead (Pb)) on the total environment: an overview. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 7, p. 1-21, 2019.

RAI, D.; EARY, L.E.; ZACARA, J.M. Environmental chemistry of chromium. **The Science of the Total Environment**. 86(1- 2): 15-231989. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90189-7](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90189-7)

REIMANN, Clemens; DE CARITAT, Patrice. Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. **Science of the Total Environment**, v. 337, n. 1-3, p. 91-107, 2005.

REIMANN, Clemens; FILZMOSE, Peter; GARRETT, Robert G. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. **Science of the total environment**, v. 346, n. 1-3, p. 1-16, 2005.

REIMANN, Clemens et al. The concept of compositional data analysis in practice—total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe. **Science of the total environment**, v. 426, p. 196-210, 2012.

REIMANN, Clemens; DE CARITAT, Patrice. **Chemical elements in the environment: factsheets for the geochemist and environmental scientist**. Springer Science & Business Media, 2012.

REIMANN, Clemens., CARITAT, Patrice. Establishing geochemical background variation and threshold values for 59 elements in Australian surface soil. **Sci. Total Environ.** 578,633–648. 2017. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.010>

REIMANN, Clemens et al. GEMAS: Establishing geochemical background and threshold for 53 chemical elements in European agricultural soil. **Applied geochemistry**, v. 88, p. 302-318, 2018.

SADIQ, Muhammad. Arsenic chemistry in soils: an overview of thermodynamic predictions and field observations. **Water, air, and soil pollution**, v. 93, n. 1, p. 117-136, 1997.

SAHOO, Prafulla Kumar et al. High resolution hydrogeochemical survey and estimation of baseline concentrations of trace elements in surface water of the Itacaiúnas River Basin, southeastern Amazonia: Implication for environmental studies. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 205, p. 106321, 2019a.

SAHOO, Prafulla Kumar et al. Source and background threshold values of potentially toxic elements in soils by multivariate statistics and GIS-based mapping: a high density sampling survey in the Parauapebas basin, Brazilian Amazon. **Environmental geochemistry and health**, v. 42, n. 1, p. 255-282, 2019b.

SAHOO, Prafulla. Kumar. et al. High-density regional scale geochemical mapping and background levels of potentially toxic elements in soils from Itacaiúnas River Basin, eastern Amazon. **Geoderma**, 376 (2020) 114504, 2020.

SALOMÃO, Gabriel. Negreiros. et al. Geochemical distribution and threshold values determination of heavy metals in stream water in the sub-basins of Vermelho and Sororó rivers, Itacaiúnas River watershed, Eastern Amazon, Brazil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 32, n. 2, p. 180-198, 2018.

SALOMÃO, Gabriel Negreiros et al. Geochemical mapping and estimation of background concentrations in soils of Carajás mineral province, eastern Amazonian Craton, Brazil. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 19, n. 4, p. 431-447, 2019a.

SALOMÃO, Gabriel Negreiros et al. Geochemical mapping and background concentrations of iron and potentially toxic elements in active stream sediments from Carajás, Brazil—implication for risk assessment. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 92, p. 151-166, 2019b.

SALOMÃO, Gabriel Negreiros et al. Geochemical mapping in stream sediments of the Carajás Mineral Province: Background values for the Itacaiúnas River watershed, Brazil. **Applied Geochemistry**, v. 118, p. 104608, 2020.

SANTOS, Humberto Gonçalves et al. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF: Embrapa, 2018.

SANTOS, José Soares dos; SOUZA, Flávio Mendes de; SANTOS, Maria Lúcia Pires dos. Distribuição de Zn, Pb, Ni, Cu, Mn e Fe nas frações do sedimento

superficial do Rio Cachoeira na região sul da Bahia, Brasil. **Química Nova**, v. 36, n. 2, p. 230-236, 2013.

SANTOS, Marília Mayumi Augusto; SHINZATO, Mirian Chieko; DE FREITAS, Juliana Gardenalli. Characterization and evaluation of a tropical peat for the removal of Cr (VI) from solution. **Environmental Earth Sciences**, v. 77, n. 13, p. 1-13, 2018.7(13): 515. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-7703-0>

SCHAUMLÖFFEL, 2005 in **Handbook of Elemental Speciation II – Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. Chichester, Inglaterra: Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. (Eds.), Wiley, 2005, pp.69 – 83.

SCHAUMLÖFFEL, Dirk. 2.14 Speciation of nickel. In: **Handbook of Element Speciation II–Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health**. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, England, 2005. p. 310-326.

SCHWARZ, Marcelo Ricardo. **Depósitos de cobre e zinco de Pojuca Corpo Quatro, mineralização do tipo VMS na província Mineral de Carajás**. (Mestrado em Geoquímica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2010.

SHIKAZONO, N. et al. Sources, spatial variation, and speciation of heavy metals in sediments of the Tamagawa River in Central Japan. **Environmental geochemistry and health**, v. 34, n. 1, p. 13-26, 2012.

SHIMIZU, Viviane Kotani et al. Copper ore type definition from Sossego Mine using X-ray diffraction and cluster analysis technique. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 65, n. 4, p. 561-566, 2012.

SILVA JÚNIOR, R. O. et al. Estimativa de precipitação e vazões médias para a bacia hidrográfica do rio Itacaiúnas (BHRI), Amazônia Oriental, Brasil (Estimation of Precipitation and average Flows for the Itacaiúnas River Watershed (IRW)– Eastern Amazonia, Brazil). **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 10, n. 5, p. 1638-1654, 2017.

SILVA, Fábio Ferreira da. **Avaliação da mobilidade de arsênio, cádmio, cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco nos sedimentos da bacia do Rio Ribeira de Iguape**. 2014. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, University of São Paulo, São Paulo, 2014. doi:10.11606/T.46.2014.tde-01102014-083929. Acesso em: 2021-03-28

SILVA, Géssica da Silva e. **Baselines geoquímicos e avaliação da qualidade química da água superficial na sub-bacia do médio rio itacaiúnas, região de carajás - PA**. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Instituto Tecnológico Vale, Belém, PA, 2019

SOUZA, Edna Santos de et al. Physical, chemical, and mineralogical attributes of a representative group of soils from the eastern Amazon region in Brazil. **Soil**, v. 4, n. 3, p. 195-212, 2018.

SOUZA-FILHO, P. W. M. et al. Changes in the land cover and land use of the Itacaiunas River watershed, arc of deforestation, Carajas, southeastern Amazon. **The International Archives of Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences**, v. 40, n. 7, p. 1491, 2015.

SOUZA-FILHO, Pedro Walfir M. et al. Four decades of land-cover, land-use and hydroclimatology changes in the Itacaiúnas River watershed, southeastern Amazon. **Journal of environmental management**, v. 167, p. 175-184, 2016. Acesso em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.039>

SOUZA-FILHO Pedro Martins, et al. General guidelines for geochemical mapping and definition of baseline and background, values in the Brazilian Amazon. **Quaternary Science Advances**. 2021. Submetido.

STANIN, Frederick. T.; PIRNIE, M. The transport and fate of chromium (VI) in the environment. In: J. Guertin, J.A Jacobs, C.P. Avakian (eds.) **Cr(VI) Handbook**. New York, CRC Press, chap. 5: 161-211. 2004. <https://doi.org/10.1201/9780203487969>

TAZAVA, E. **Mineralização de Au-Cu-(±Etr-U) associada às brechas hidrotermais do depósito de Igarapé Bahia, Província Mineral de Carajás, PA**. Dissertação (Mestrado em Evolução Crustal e Recursos Naturais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 91 f. 1999.

TEIXEIRA, João Batista Guimarães; LINDENMAYER, Zara Gerhardt. Depósitos de óxidos de ferro-cobre-ouro de Carajás. In: Modelos de depósitos de cobre do Brasil e sua resposta ao intemperismo. Brasília: CPRM, 2010. 190 p. Cap. 2, p. 15-48.

TOFETI, Alexandre Resende; DE OLIVEIRA CAMPOS, Neio Lúcio. Unidades de Conservação e o território no Brasil: estudos de caso em quatro biomas. **Sociedade & Natureza**, v. 31, 2019.

TUKEY, John.W. Exploratory Data Analysis, first ed. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts. 1977.

URRESTI-ESTALA, B. et al. 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**, v. 117, p. 121–130, 2013.

VARAJÃO, César Augusto Chicarino et al. Estudo da evolução da paisagem do Quadrilátero Ferrífero (Minas Gerais, Brasil) por meio da mensuração das taxas de erosão (¹⁰Be) e da pedogênese. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, n. 5, p. 1409-1425, 2009.

VASQUEZ, L. V. et al. **Geologia e Recursos Minerais do Estado do Pará:** Sistema de Informações Geográficas–SIG: texto explicativo dos mapas Geológico e Tectônico e de Recursos Minerais do Estado do Pará, 2008, 328 p.

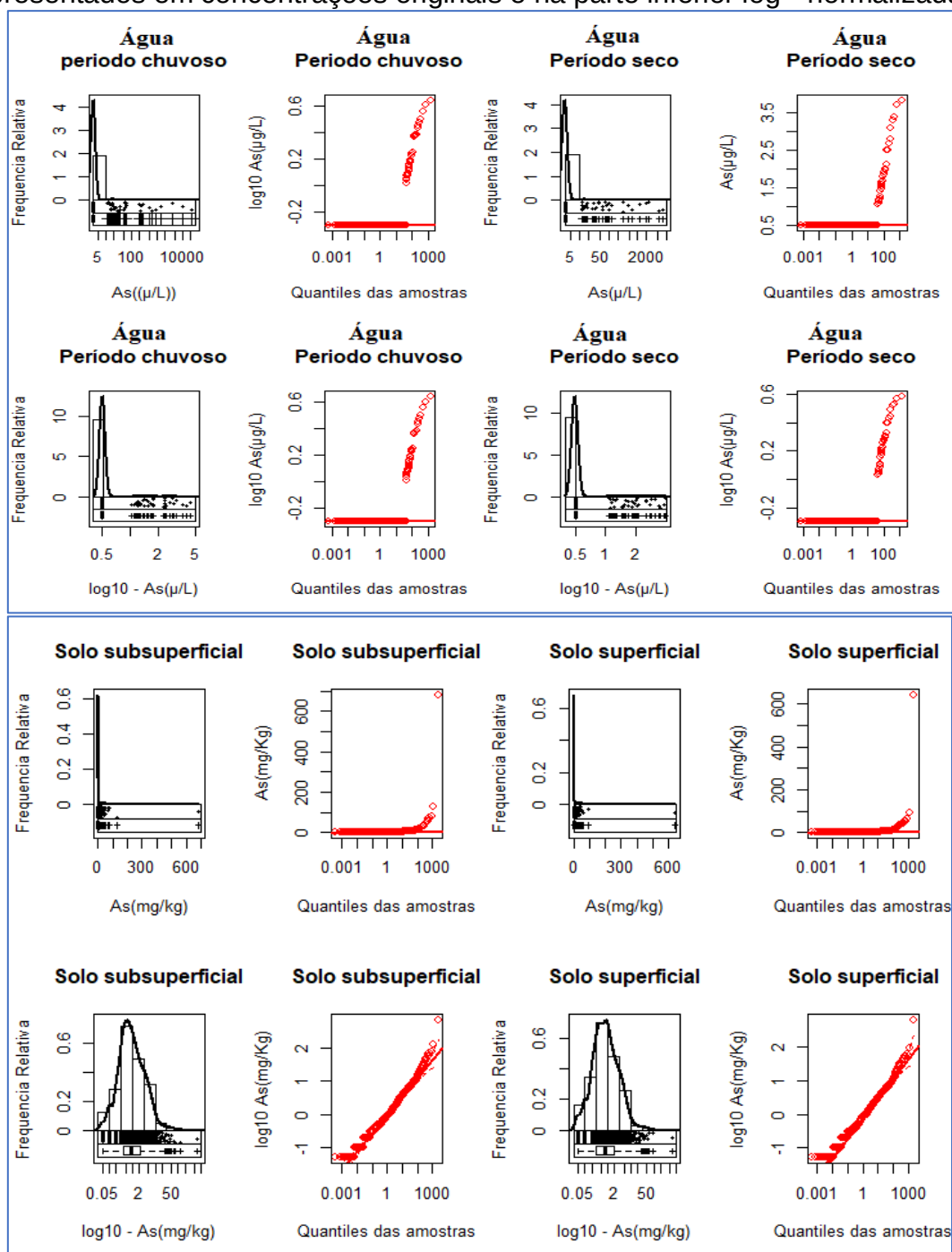
VILLAS, Raimundo Netuno et al. Contexto geológico e origem da mineralização sulfetada estratiforme de São Martim, SW do Cinturão Araguaia, Pará. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 37, n. 2, p. 305-323, 2016.

ZACHARA, J. M. et al. Chromate adsorption by kaolinite. **Clays and Clay Minerals**, v. 36, n. 4, p. 317-326, 1988.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Gráficos EDA e Quantil-Quantil (Q-Q) de As, Cd, Cr, Cu e Ni na BHRI.

Figura A1 - EDA plots e Q-Q plots do Arsênio: a) água superficial; b) solos; c) sedimentos de corrente. Na parte superior das figuras, os dados são apresentados em concentrações originais e na parte inferior log - normalizadas.



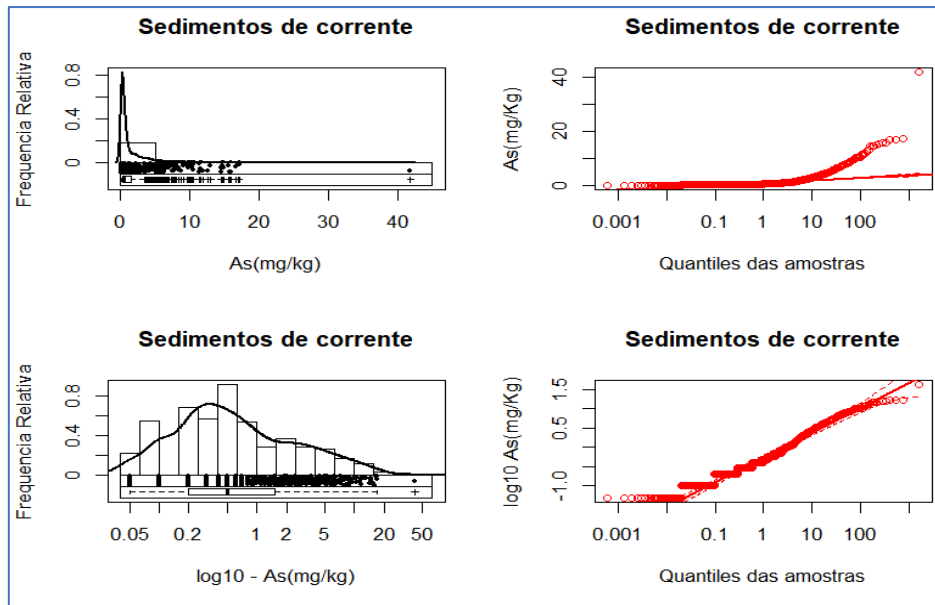


Figura A2 - EDA plots e Q-Q plots do Cádmiu: a) água superficial; b) solos; c) sedimentos de corrente. Na parte superior das figuras os dados são apresentados em concentrações originais e parte inferior log - normalizadas.

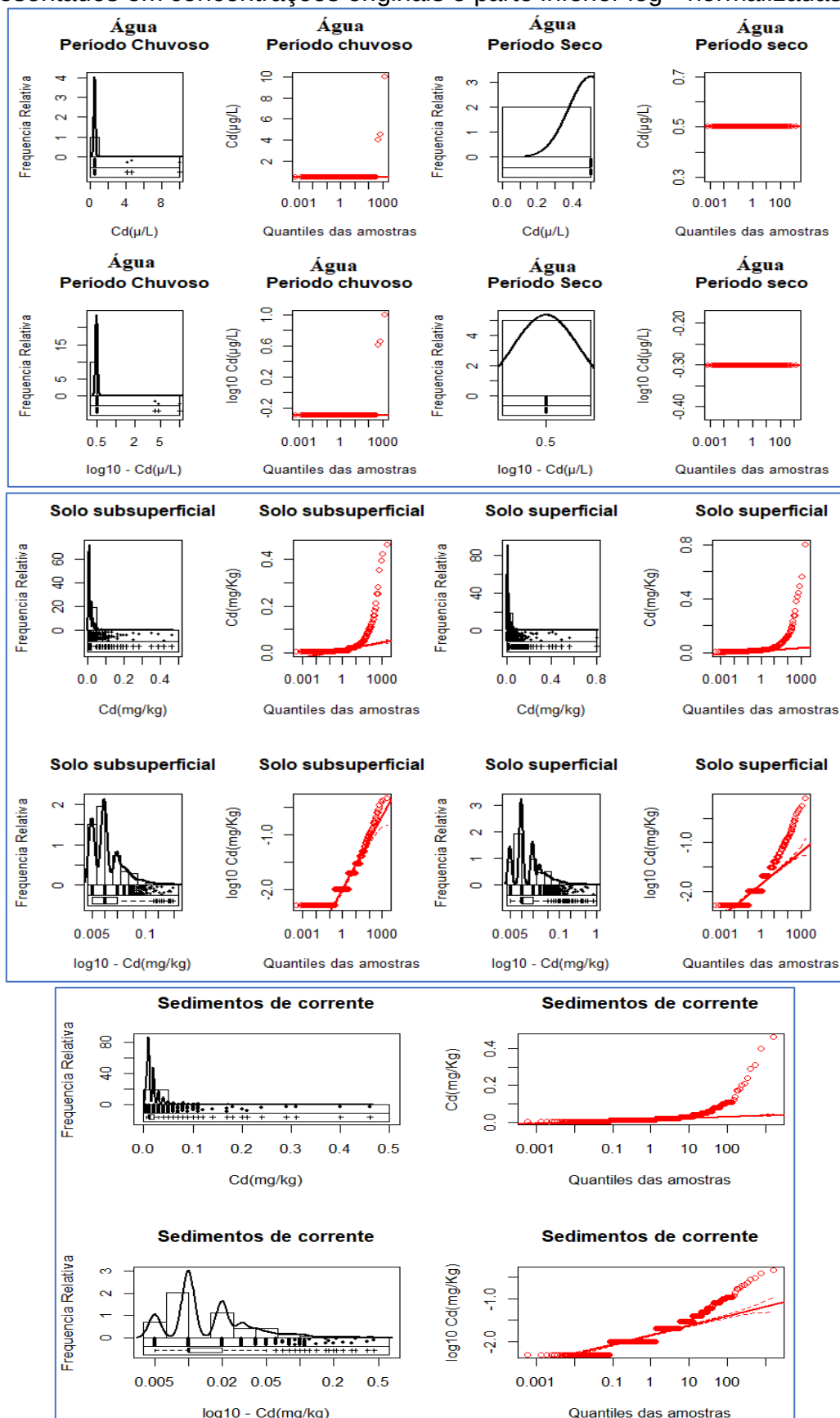


Figura A3 - EDA plots e Q-Q plots do Cobre: a) água superficial; b) solos; c) sedimentos de corrente. Na parte superior das figuras os dados são apresentados em concentrações originais e parte inferior log - normalizadas.

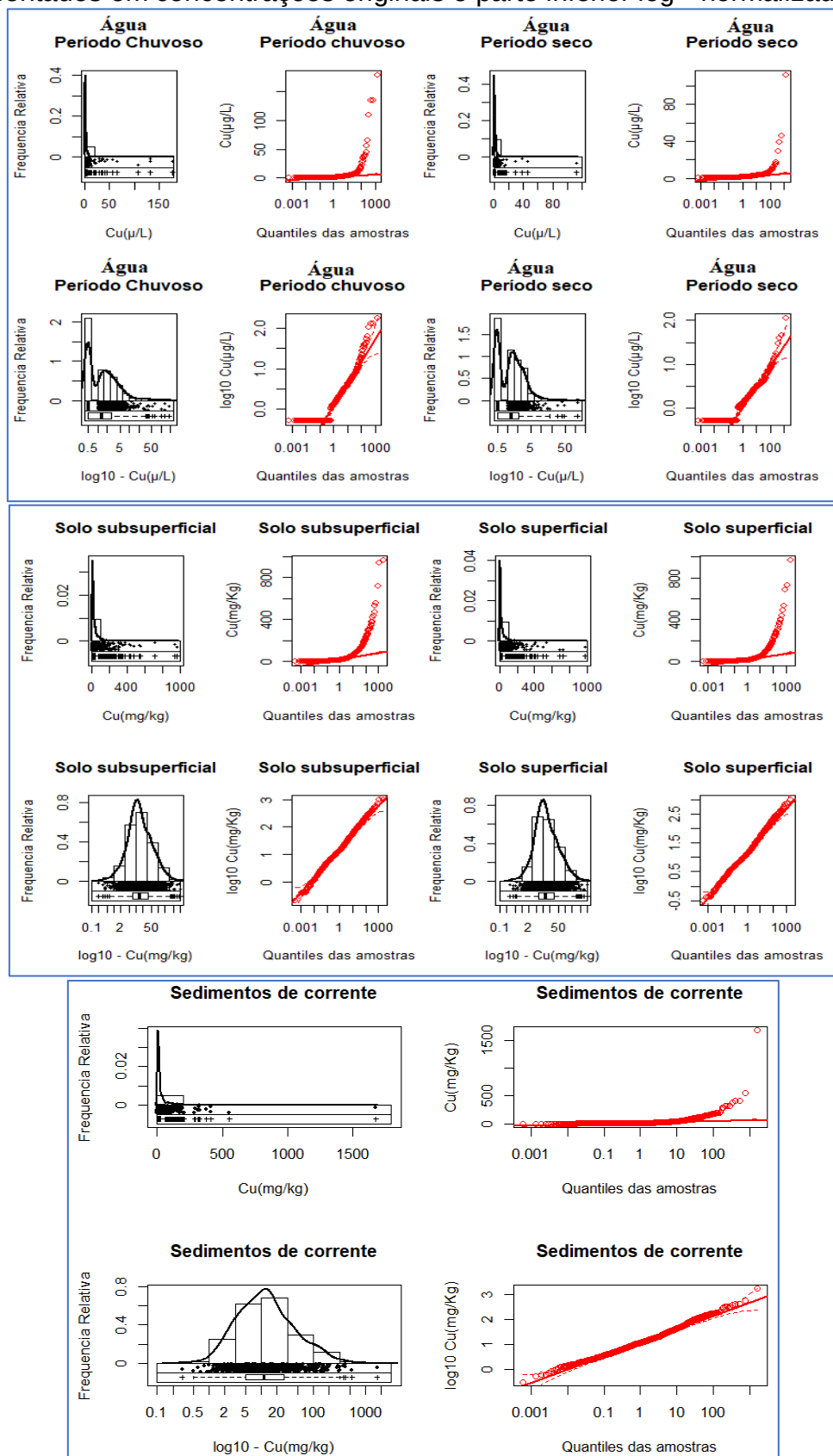


Figura A4 - EDA plots e Q-Q plots do Cromo: a) água superficial; b) solos; c) sedimentos de corrente. Na parte superior das figuras os dados são apresentados em concentrações originais e parte inferior log - normalizadas.

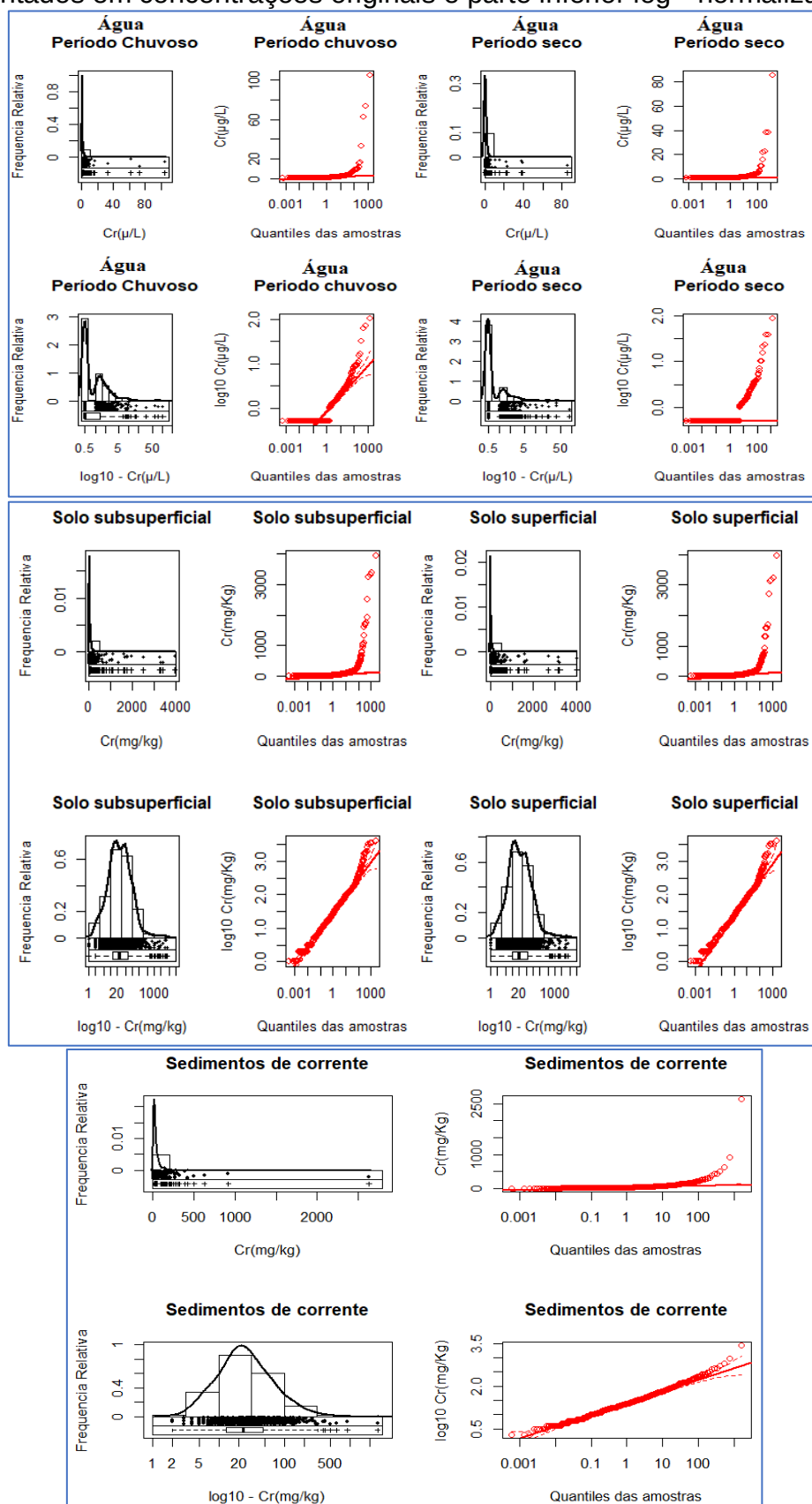
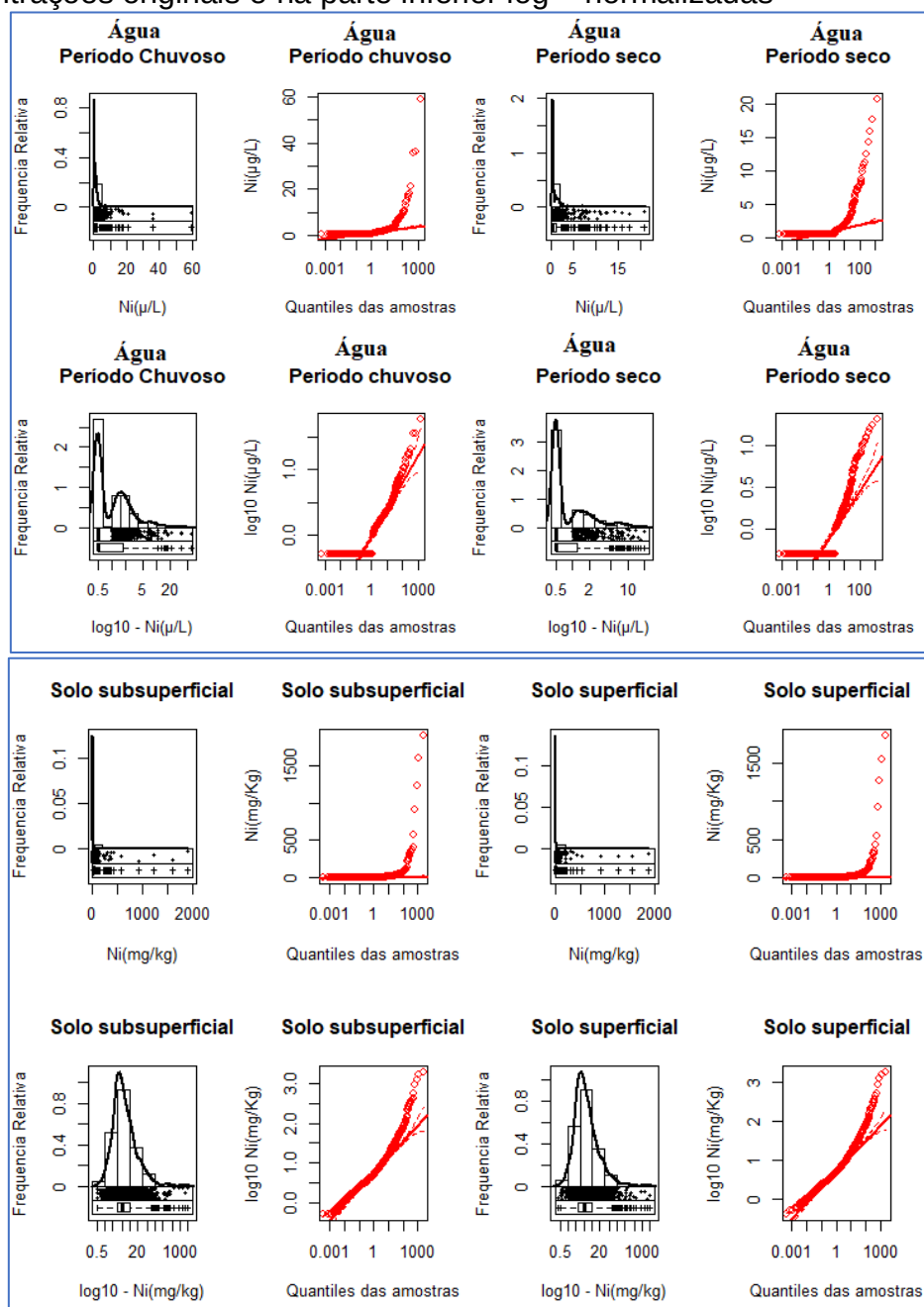
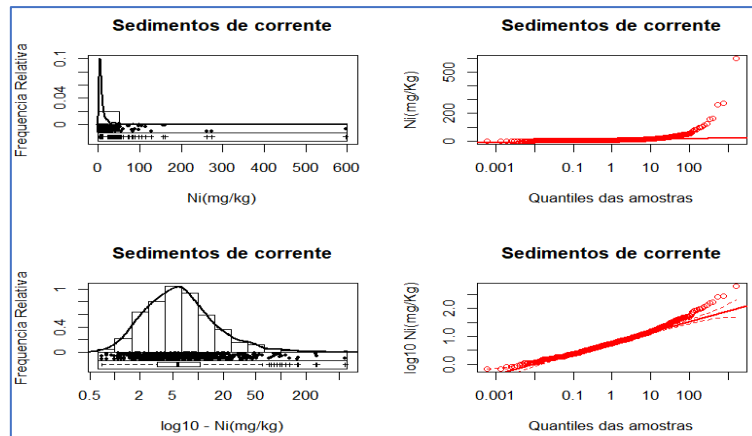


Figura A5 - EDA plots e Q-Qplots do Níquel: a) água superficial, b) solos, c) sedimentos de corrente. Na parte superior os dados são apresentados em concentrações originais e na parte inferior log – normalizadas





APÊNDICE B - Quantil-Quantil (Q-Q) log normalizados dos elementos Potencialmente Tóxicos nos diferentes Domínios geotectônicos.

Figura B1 - Q-Q plots em escala logarítmica do Arsênio em águas: a) Bacia Carajás; b) Cinturão Araguaia; c) Domínio Bacajá; d) Domínios RM-S-CC; As em solos: e) Bacia Carajás; f) Cinturão Araguaia; g) Domínio Bacajá; h) Domínios RM-S-CC; As em sedimentos: i) Bacia Carajás; j) Cinturão Araguaia; k) Domínio Bacajá; l) Domínios RM-S-CC;

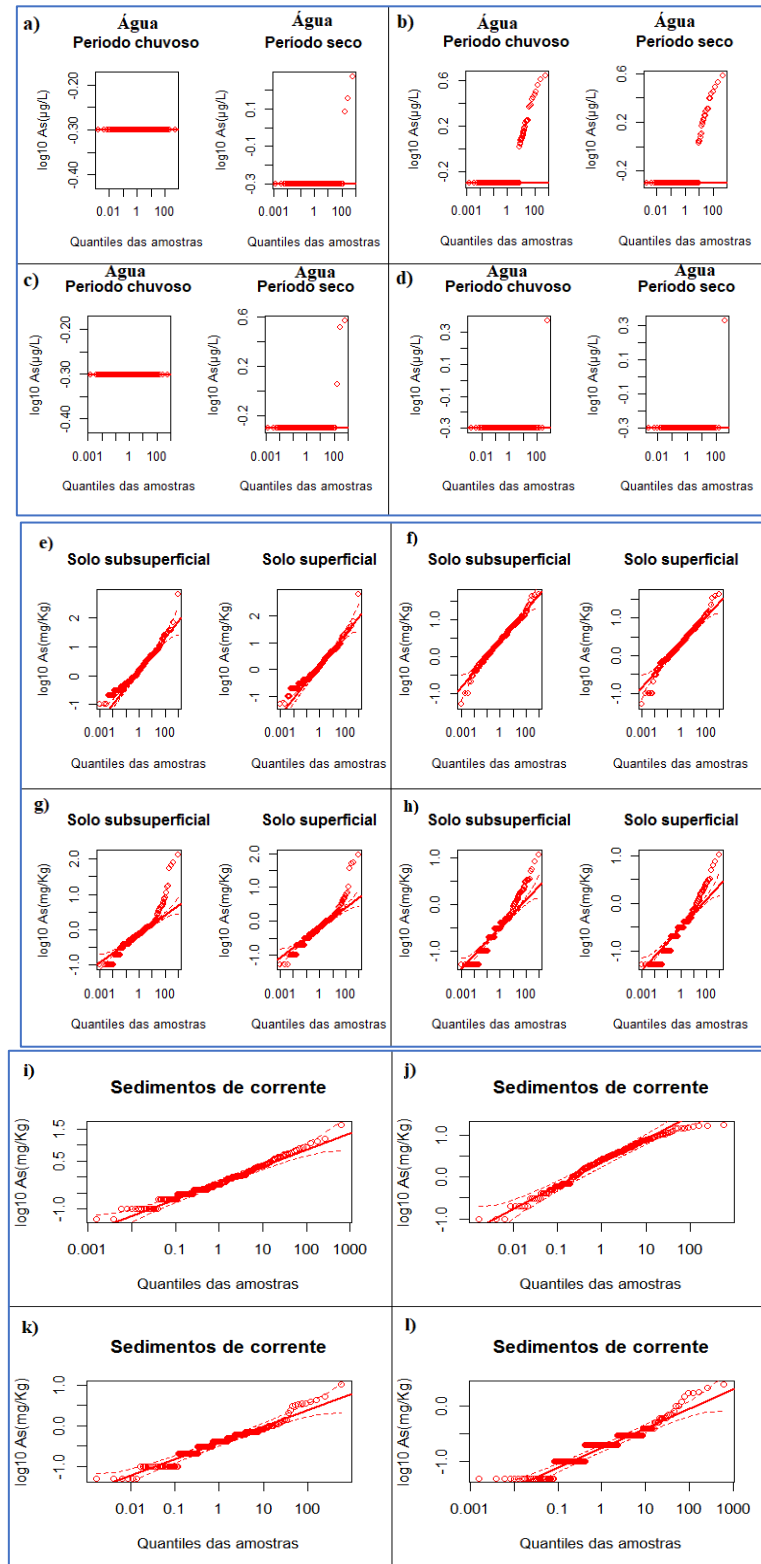


Figura B2 - Q-Q plots do Cádmiu em águas: a) Bacia Carajás; b) Cinturão Araguaia; c) Domínio Bacajá; d) Domínios RM-S-CC; em solos: e) Bacia Carajás; f) Cinturão Araguaia; g) Domínio Bacajá; h) Domínios RM-S-CC; em sedimentos: Bacia Carajás; j) Cinturão Araguaia; k) Domínio Bacajá; l) Domínios RM-S-CC

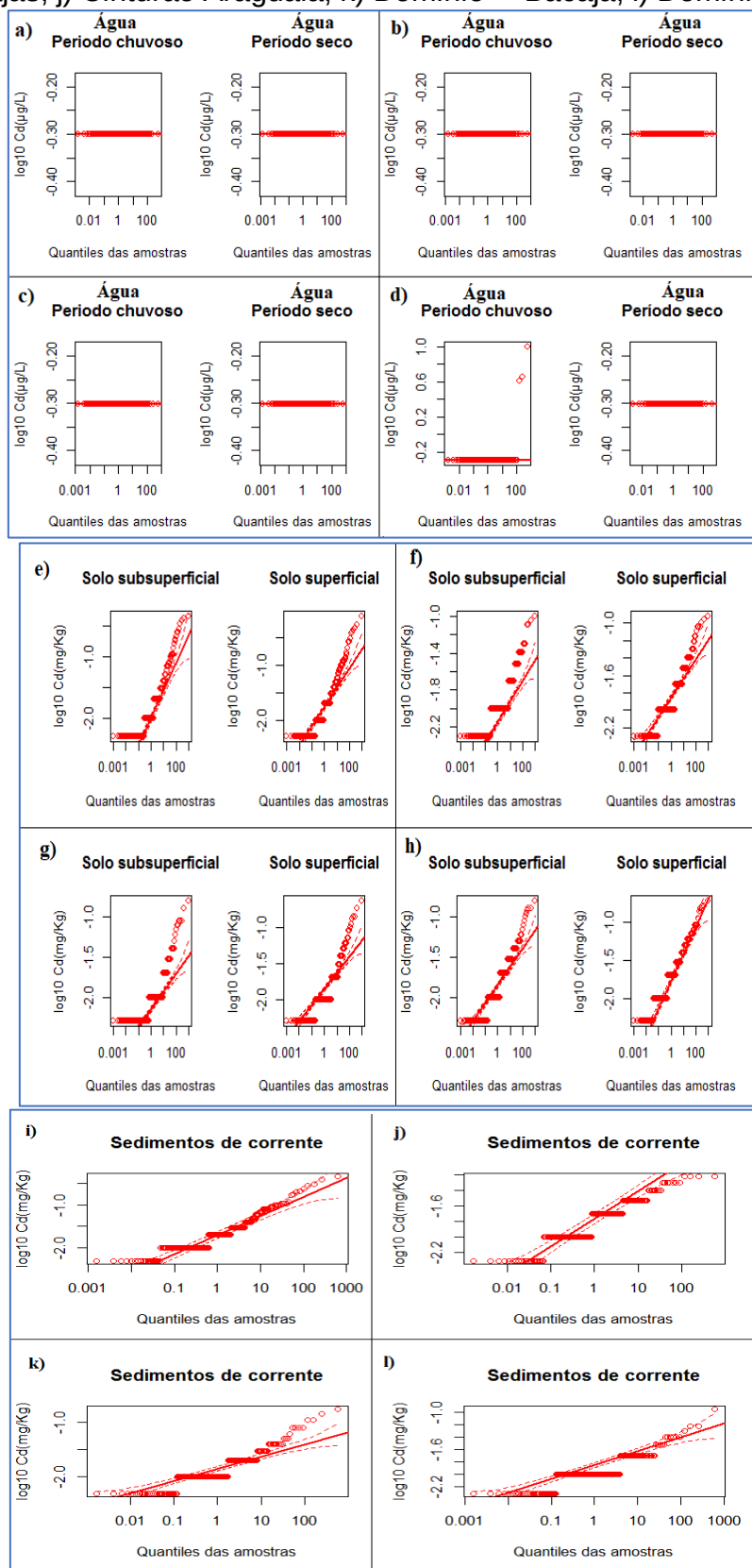


Figura B3 - Q-Q plots do Cobre em águas: a) Bacia Carajás; b) Cinturão Araguaia; c) Domínio Bacajá; d) Domínios RM-S-CC; em solos: e) Bacia Carajás; f) Cinturão Araguaia; g) Domínio Bacajá; h) Domínios RM-S-CC; em sedimentos: i) Bacia Carajás; j) Cinturão Araguaia; k) Domínio Bacajá; l) Domínios RM-S-CC

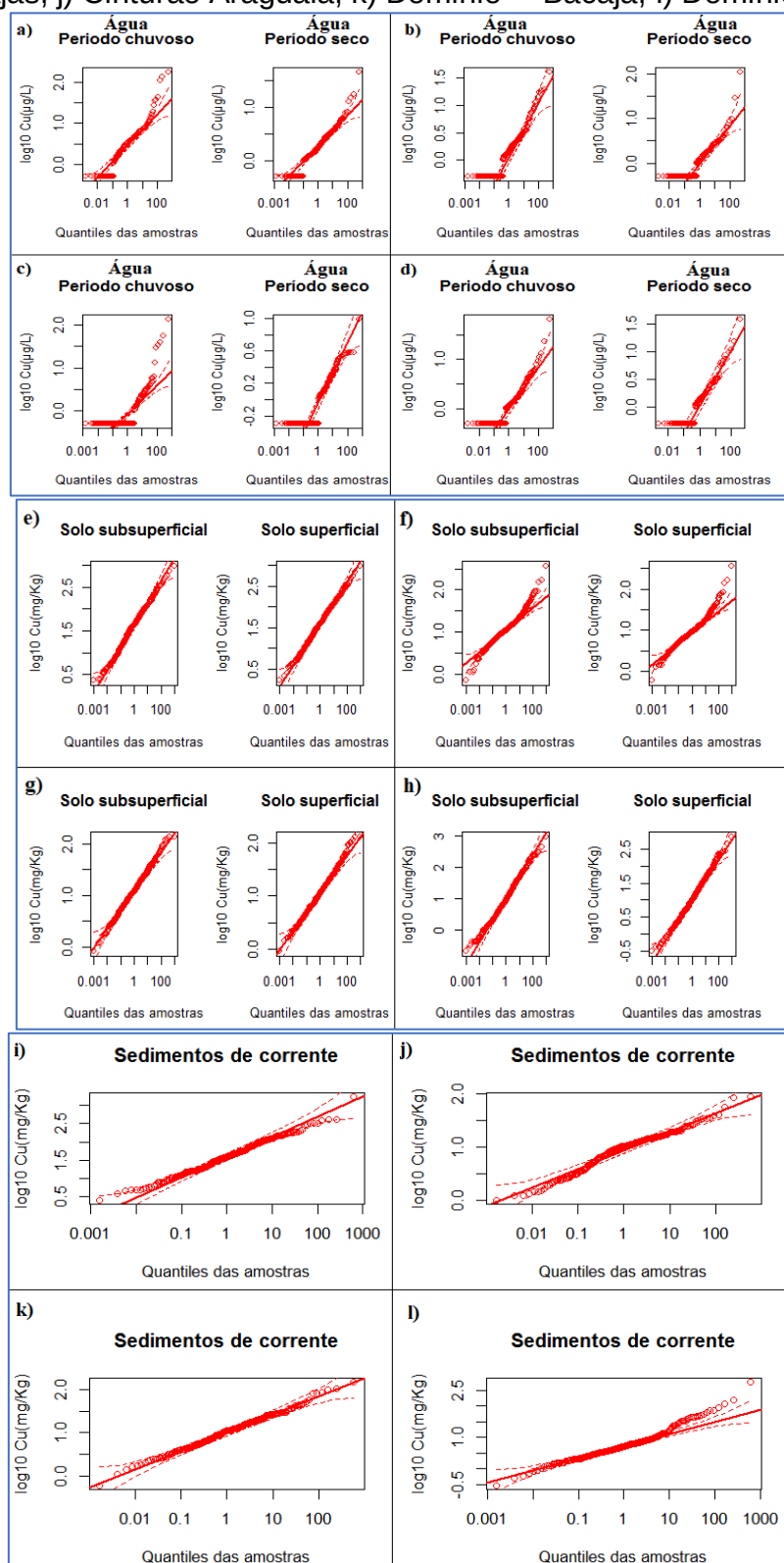


Figura B4 - Q-Q plots do Cromo em águas: a) Bacia Carajás; b) Cinturão Araguaia; c) Domínio Bacajá; d) Domínios RM-S-CC; em solos: e) Bacia Carajás; f) Cinturão Araguaia; g) Domínio Bacajá; h) Domínios RM-S-CC; em sedimentos: e) Bacia Carajás; f) Cinturão Araguaia; g) Domínio Bacajá; h) Domínios RM-S-CC

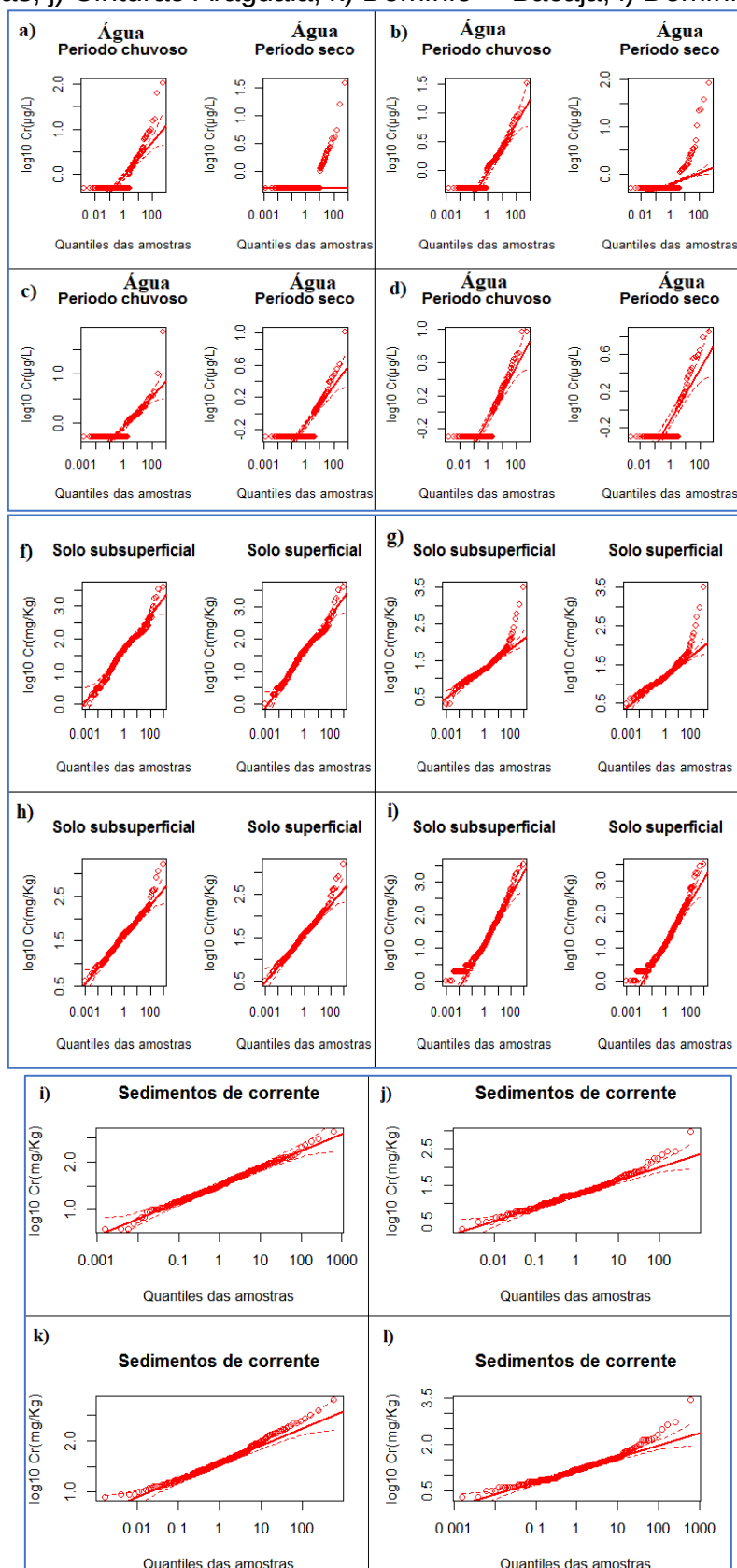
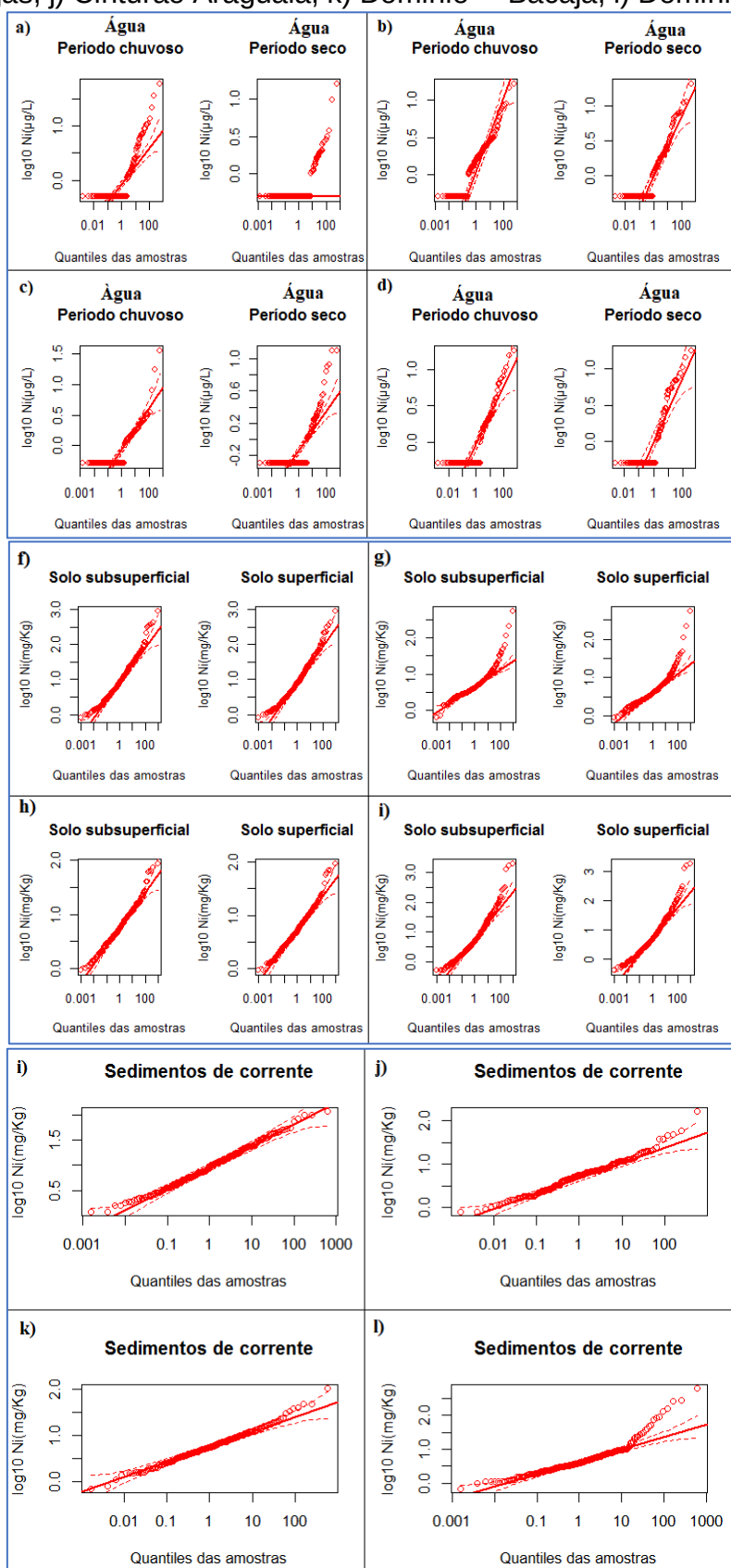


Figura B5 - Q-Q plots do Níquel em águas: a) Bacia Carajás; b) Cinturão Araguaia; c) Domínio Bacajá; d) Domínios RM-S-CC; em solos: e) Bacia Carajás; f) Cinturão Araguaia; g) Domínio Bacajá; h) Domínios RM-S-CC; em sedimentos: e) Bacia Carajás; j) Cinturão Araguaia; k) Domínio Bacajá; l) Domínios RM-S-CC



APÊNDICE C - Estimativa de valores de background e Baselines para para toda BHRI, além do número de amostras acima dos valores de Background.

Tabela C1. Estimativa de valores de *Background* e *Baselines* calculados por diferentes métodos: Tukey Inner Fence (TIF), Median ± 2*Median Absolute Deviation (mMAD), e percentils 98, 95, 90 e 75 para três meios amostrais em toda BHRI e os números de amostras que excederam os respectivos valores de *background*.

Valores de Background												Nº amostras > Valores de Background					
Domínio	Elemento	Unidade	Nº amostras	Tipo de amostra	Campanha	mMAD	TIF	P98	P95	P90	P75	mMAD	TIF	P98	P95	P90	P75
Geotectônico					Período												
BHRI	As	µg/L	720	Água superficial	chuvoso	0,50	0,50	1,77	0,51	-	0,50	36	36	13	36	-	36
BHRI	As	µg/L	638	Água superficial	Período seco	0,50	0,50	1,93	0,50	-	0,50	32	32	13	32	-	32
			761	Sedimentos de corrente	-	7,57	30,81	11,38	7,40	4,30	1,50	37	1	16	38	76	184
BHRI	As	mg.kg-1	1479	solo	Subsuperficial	9,77	28,18	14,13	8,13	5,25	2,19	52	15	29	69	145	378
BHRI	As	mg.kg-1	1479	solo	Superficial	10,47	30,20	11,48	6,46	4,37	1,91	33	11	30	73	154	354
					Período												
BHRI	Cd	µg/L	720	Água superficial	chuvoso	0,50	0,50	0,50	0,50	-	0,50	3	3	3	3	-	3
BHRI	Cd	µg/L	638	Água superficial	Período seco	0,50	0,50	0,50	0,50	-	0,50	0	0	0	0	-	0
			761	Sedimentos de corrente	-	0,08	0,06	0,11	0,08	0,04	0,02	27	42	12	27	70	169
BHRI	Cd	mg.kg-1	1479	solo	Subsuperficial	0,08	0,16	0,09	0,05	0,03	0,02	36	10	29	66	141	235
BHRI	Cd	mg.kg-1	1479	solo	Superficial	0,08	0,06	0,12	0,08	0,05	0,02	64	93	29	64	123	369
					Período												
BHRI	Cu	µg/L	720	Água superficial	chuvoso	21,38	35,48	28,63	8,51	-	2,75	15	10	13	35	-	179
BHRI	Cu	µg/L	638	Água superficial	Período seco	19,95	19,95	8,82	4,57	-	2,19	4	4	12	34	-	158
			761	Sedimentos de corrente	-	138,15	320,30	178,70	118,50	69,40	26,40	31	6	16	38	76	188
BHRI	Cu	mg.kg-1	1479	solo	Subsuperficial	141,25	402,72	229,09	128,82	81,28	34,67	62	8	31	75	150	373
BHRI	Cu	mg.kg-1	1479	solo	Superficial	112,20	334,97	213,80	120,23	72,44	30,90	82	11	30	71	147	370
					Período												
BHRI	Cr	µg/L	720	Água superficial	chuvoso	0,50	7,08	8,88	3,98	-	1,45	299	19	13	34	-	176
BHRI	Cr	µg/L	638	Água superficial	Período seco	0,50	0,50	4,50	2,69	-	0,50	152	152	12	32	-	152
			761	Sedimentos de corrente	-	154,78	323,10	224,40	140,00	90,00	47,00	30	7	16	37	76	185
BHRI	Cr	mg.kg-1	1479	solo	Subsuperficial	257,04	638,26	407,38	165,96	117,49	58,88	42	19	31	76	150	371
BHRI	Cr	mg.kg-1	1479	solo	Superficial	229,09	595,66	371,54	154,88	107,15	51,29	43	20	30	74	151	364
					Período												
BHRI	Ni	µg/L	720	Água superficial	chuvoso	0,50	12,59	10,46	6,03	-	1,82	335	10	13	36	-	172

BHRI	Ni	µg/L	638	Água superficial	Período seco	0,50	4,73	8,10	5,25	-	1,23	209	38	12	32	-	160
BHRI	Ni	mg.kg-1	761	Sedimentos de	-	33,91	60,93	59,04	36,00	21,40	10,40	42	15	16	38	75	187
BHRI	Ni	mg.kg-1	1479	corrente	Subsuperficial	27,54	67,61	83,18	41,69	25,12	10,47	127	39	30	76	147	369
BHRI	Ni	mg.kg-1	1479	solo	Superficial	26,92	63,10	81,28	38,90	23,99	9,77	123	43	30	75	147	368

Fonte: Adaptado de Sahoo *et al.*, 2020. Nota: Valores em negrito excedem o valor máximo do elemento no referido meio.