

ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA VERSUS ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA NA DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇO EM SEDIMENTOS DE CORRENTE

Pedro de Alcântara RANGEL¹
Joil José CELINO²

¹ Geólogo aposentado da CBPM, mestre em gequímica e meio ambiente pela UFBA.

² Geólogo. Dr. Geologia Regional. Professor Associado. Núcleo de Estudos Ambientais – NEA/IGEO/UFBA. E-mail: joil@ufba.br

RESUMO. Técnicas de estatística multivariada foram aplicadas a um conjunto de dados geoquímicos composto de 634 amostras de sedimentos de corrente, coletados em uma área semi-árida de cerca de 3000km² no Estado da Bahia, Brasil. A Fração menor de 80 mesh de todo o conjunto de dados e 108 amostras da fração de minerais pesada foram analisados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP OES e espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS). A análise de agrupamento hierárquico foi aplicada em busca de associações estatísticas dos elementos.

Palavras-chave: Estatística Multivariada, Metais, Sedimentos, Técnicas Espectrométricas, Qualidade Analítica.

ABSTRACT. Optical Emission Spectrometry versus Absorption Atomic to determinate trace metals in stream sediments. *Multivariate statistical techniques were applied to a set of geochemical data composed by 634 stream sediment samples, collected in a semiarid area of about 3000km² in Bahia State, Brazil. Minus 80# fraction of the entire set of data and 108 heavy mineral fraction were analyzed by inductively coupled plasmaoptical emission spectrometry and flame atomic absorption spectrometry. A hierarchical cluster analysis was applied in search for statistical associations of elements.*

Keywords: *Multivariate Statistics, Metals, Sediments, Spectrometric Techniques, Analytical Quality.*

INTRODUÇÃO

O panorama geoquímico superficial, revelado pelo teor de elementos químicos em sedimento de corrente, solo e outras matrizes, está relacionado a diversos fatores que influenciam a dispersão dos elementos no ambiente secundário, tais como clima, vegetação, regime de chuvas e morfologia do terreno, além de fatores ligados à atividade humana. Anterior a esses fatores, entretanto, há o ambiente primário, representado pelas rochas da região, fonte dos elementos presentes na paisagem superficial (MIRLEAN et al., 2006). É através dos processos supergênicos de alteração das rochas que são liberados os elementos químicos que vão compor a paisagem geoquímica superficial (GUEDES, 2012).

Em muitos casos, a distribuição geoquímica dos elementos na superfície reflete simplesmente a distribuição das unidades litológicas. Essa relação estreita é mais fácil de ser observada nos solos do que nos sedimentos de corrente, já que a dinâmica dos dois materiais é muito diferente (MIRLEAN et al., 2006). Com maior frequência encontram-se solos autóctones, originados de uma única fonte litológica, em relação a uma bacia ou mesmo uma célula de drenagem inteiramente contida em uma única unidade litológica. O que mais comumente ocorre é a

contribuição de diversas litologias para a formação do fundo geoquímico em sedimento de corrente. Portanto, ao estudar o panorama geoquímico dos sedimentos de corrente, há que se levar em conta a contribuição parcial de cada uma das litologias que compõem a geologia da área em estudo (FORMOSO, 2006; MIRLEAN et al., 2006)

O estudo da distribuição dos elementos químicos em sedimento de corrente há muito é considerado uma ferramenta de grande importância na busca de depósitos minerais e com esse objetivo vem sendo largamente empregado em todo o mundo, desde a primeira metade do século passado (LICHT, 1998; RODRIGUES; NALINI, 2009). Nas duas últimas décadas do século XX a geoquímica de sedimento de corrente passou a ser também empregada em estudos ambientais, constituindo-se em um importante meio de monitoramento do meio ambiente. Em diversos países adotou-se a prática de realizar amplos levantamentos geoquímicos de sedimento de corrente cobrindo todo o território nacional, visando obter um panorama geoquímico abrangente com dados que servem a diversos propósitos, entre eles a pesquisa mineral e o monitoramento ambiental. (MATSCHULLAT et al., 2000; RODRIGUES; NALINI, 2009).

Os levantamentos geoquímicos geram grande quantidade de dados. A análise estatística dos dados obtidos nesses levantamentos é uma tarefa complexa que se torna grandemente facilitada pelo emprego da estatística multivariada e modernas técnicas computacionais (ZHANG; SELINUS, 1998; FILIPPINI-ALBA et al., 2001; MOURA et al., 2006).

A espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS) é uma técnica analítica bem estabelecida e suficientemente robusta para ser implantada em laboratórios envolvidos com análises químicas em larga escala, entretanto, as alterações que ocorrem na temperatura da chama, na taxa de aspiração da solução, na composição da amostra, entre outras, podem prejudicar os resultados analíticos (WELZ, 1999; BUTCHER, 1998; FERNANDES et al., 2003).

Com o objetivo de estudar o comportamento geoquímico de diversos metais traço e pesados em sedimento de corrente em uma área da região do semi-árido do Estado da Bahia, técnicas de análise estatística uni e multivariada foram empregadas a conjuntos de dados geoquímicos obtidos por duas diferentes técnicas analíticas, espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS); em dois diferentes períodos de tempo, durante os quais a região em estudo foi alvo de forte incremento de ação antrópica representada principalmente por atividade agropecuária subsequente a intenso desmatamento e atividade minero-industrial representada pela exploração de rochas graníticas em pedreiras. Foram utilizados, para tanto, dados geoquímicos de 634 amostras de sedimento de corrente coletadas no ano de 1993 e 80 amostras coletadas em 2004. Também foram utilizadas, como parâmetro do ambiente primário, amostras de rocha coletadas em cinco afloramentos de tipos litológicos da área, integrantes do acervo de dados geoquímicos da Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM). A escolha da área de estudo deveu-se à existência de dados do primeiro período, que foram gentilmente cedidos pela CBPM.

MATERIAIS E MÉTODOS

A área objeto deste estudo situa-se na região centro oriental do Estado da Bahia, entre as coordenadas geográficas de 12°00' e 12°30'S e 40°30' e 41°00'W (Figura 1), e tem cerca de 3000 km²; está representada na folha cartográfica denominada Folha Lajedinho (SD-24-V-A-III). Nessa folha situa-se a sede do município de Lajedinho e parte dos municípios de Ruy

Barbosa, Boa Vista do Tupim, Mundo Novo, Utinga, Itaberaba e Ibiquera.

O clima na região é predominantemente seco, sub-úmido, com médias anuais de precipitação entre 500 mm e 1200 mm, passando, na parte sul, ao clima seco, semi-árido, com totais pluviométricos anuais na faixa de 500 mm a 800 mm. A temperatura média anual varia entre 22°C, a noroeste, e 23°C, na maior parte da área (SOUZA FILHO, 2003; AMBRIZZI, et al., 2007).

A rede de drenagem é constituída por cursos d'água naturalmente intermitentes, integrantes da bacia hidrográfica do rio Paraguaçu. Os rios Saracura e Riachão, principais, atravessam a área de oeste para leste na parte central. A recente construção de barragens, criando açudes que perenizaram porções importantes de vários cursos d'água, alterou parte do panorama hidrográfico da região. Em alguns trechos da área os cursos d'água evidenciam um nítido controle estrutural que se traduz pelo traçado retilíneo e pelo padrão tipicamente retangular.

Ocorrem, na área cinco tipos principais de solo descritos por SILVA et al. (1981) como Latossolo Vermelho-Amarelo Distrófico, Latossolo Vermelho-Amarelo Álico, Podzol Vermelho-Escuro Eutrófico, Cambissolo Eutrófico e Solos Litólicos Eutróficos.

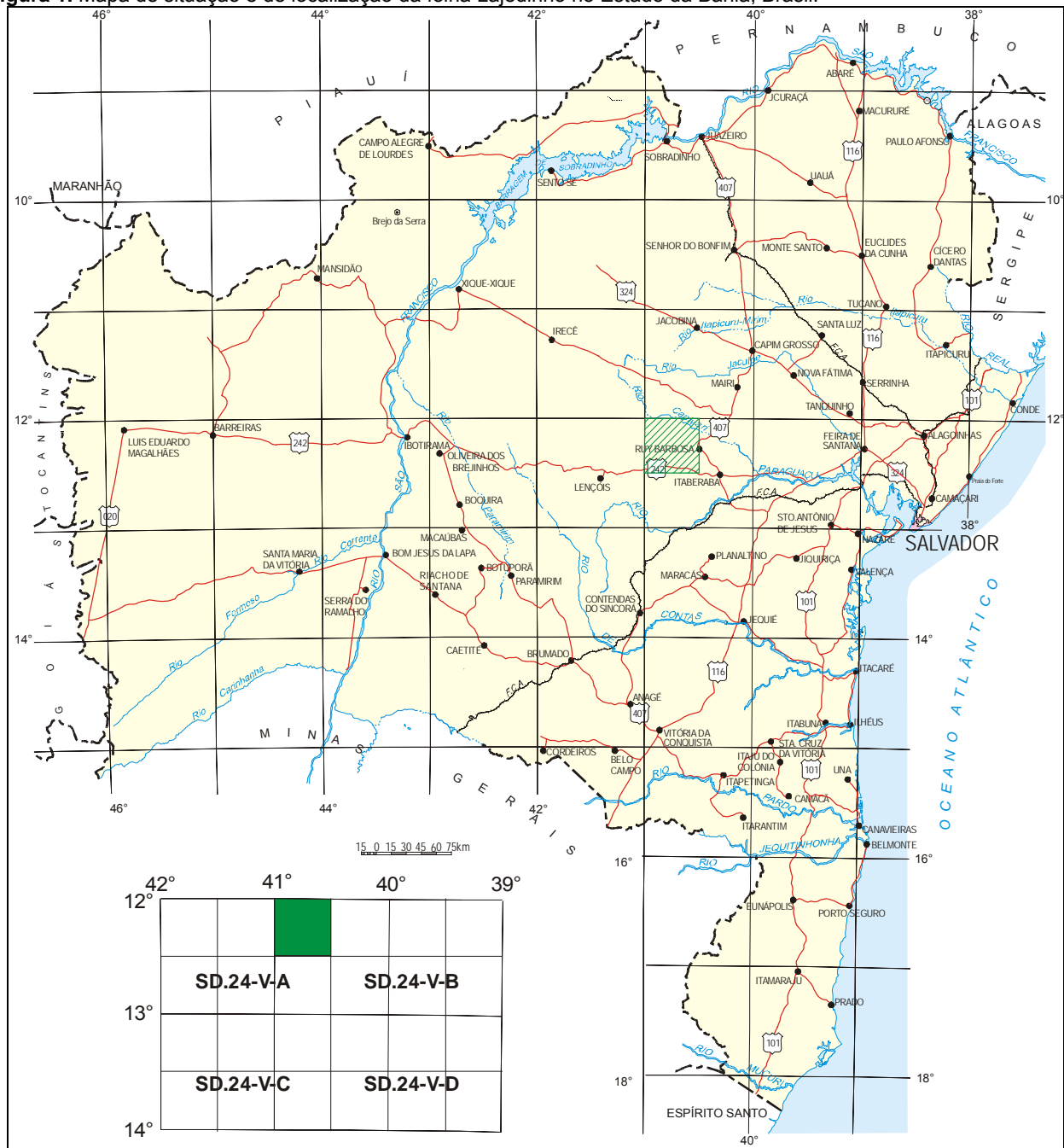
A vegetação natural da área está em grande parte descaracterizada por atividades de extração da madeira e pela implantação de pastagens, além de, em menor escala, pelo cultivo de subsistência de mandioca, milho e feijão. Na parte centro-norte da área desenvolve-se o cultivo do café em função das condições de relevo, altitude (altiplano), clima e solos. A destruição das florestas, as queimadas e a implantação de pastagens têm proporcionado condições para que se estabeleçam, na região, espécies xerófilas, típicas da caatinga (BRAZÃO, J.; ARAÚJO, 1981).

Na Folha Lajedinho estão presentes duas grandes unidades geomorfológicas, desenvolvidas em diferentes ciclos de erosão.

O *Relevo Plano de Tabuleiro* ocupa quase toda a metade ocidental da área. É formado por resíduos de uma superfície de aplainamento fortemente pedimentada, relacionada ao ciclo de erosão Velhas, do Terciário Superior (KING, 1956), retrabalhada por escoamento difuso e dissecação incipiente.

O *Relevo Colinoso* ocupa quase toda a porção oriental da quadrícula, com uma passagem gradual ao Relevo Plano de Tabuleiro. Corresponde a um modelado ondulado a suavemente ondulado, caracterizado por densa presença de pequenas colinas, outeiros ou morros, em geral de perfil arredondado, com desníveis chegando a 160 m, separados por vales com perfis em "U", compondo uma rede de drenagem bastante uniforme. A maior parte deste modelado encontra-se entre as altitudes de 400 a 600 m.

Figura 1. Mapa de situação e de localização da folha Lajedinho no Estado da Bahia, Brasil.



No limite leste da área ocorrem ainda algumas elevações residuais, formando cristas alinhadas na direção NE-SW, com desníveis da ordem de 550 m, de encostas íngremes, em grande parte encobertas por colúvios.

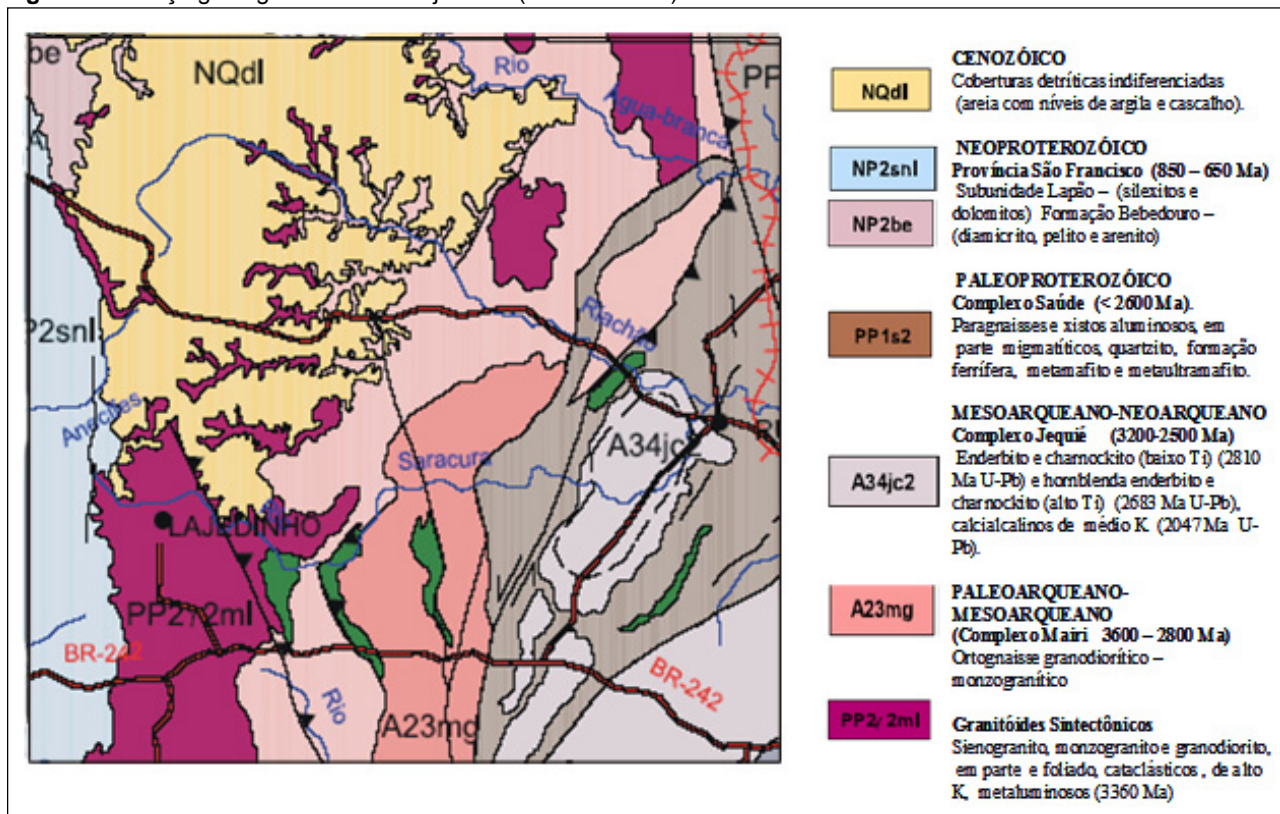
A geologia da Folha Lajedinho (Figura 2) é parte integrante da unidade geotectônica denominada Cráton do S. Francisco (ALMEIDA, 1977). Em seu contexto foram identificados os Complexos Migmatítico-Granulítico e a Unidade Sonhém, relacionados ao Pré-Espinhaço, além das coberturas Pré-Cambrianas (Supergrupo São Francisco-Grupo Una), e depósitos detríticos atribuídos a ciclos de erosão desenvolvidos nos períodos Terciário e Quaternário.

O Complexo Migmatítico-Granulítico é constituído por um conjunto de rochas gnáissicas com estruturas migmatíticas, portadoras de paragéneses minerais das fácies granulito a anfibolito, e subdividido nas Unidades:

- São José (pEsj);
- Amparo (pEa);
- Água Comprida (pEac) e Ruy Barbosa (pErB).

A Unidade São José (Fig. 2) é constituída por ortognaisses correspondentes ao embasamento das seqüências supracrustais, predominantemente sedimentares, constituídas por metapelitos (Unidade Amparo), metarcósios e grauvascas (Unidade Água Comprida).

Figura 2. Esboço geológico da Folha Lajedinho (SD-24-V-A-III).



Os corpos de associações máfico/ultramáficas (m/um), intercalados nas Unidades Amparo e Água Comprida (Fig. 2), são interpretados como *sills* diferenciados intrudidos logo após a deposição destes conjuntos líticos, antes dos eventos de deformação e metamorfismo que os atingiram.

A Unidade Sonhém (Fig. 2) compreende rochas vulcânicas intermediárias a básicas, metamorfisadas à fácies anfíbolito baixo a xisto verde, com feições sugestivas de amígdalas e estruturas de *pillow* lava, além de metassedimentos químicos. Mascarenhas e Silva (1994) incluíram este complexo litológico no que definiram como seqüência *Greenstone Belt de Mundo Novo*. Admite-se que se tenha depositado no intervalo Arqueano Superior a Proterozóico Inferior, em inconformidade sobre o Complexo Migmatítico-Granulítico.

Ocorrem na área importantes corpos graníticos, de colocação pós-tectônica em relação ao Transamazônico, representado pelos granitos Lajedinho (de tendência equigranular), Santa Rita/Samambaia (granito porfirítico) e inúmeros corpos não mapeáveis de granitos e pegmatitos dispostos ao longo de zonas ou corredores de cisalhamento, todos de filiação predominantemente monzogranítica a granodiorítica, ricos em pertita, contornando as rochas das unidades Pré-Espinhaço.

A terminologia empregada nesta seção sobre a geologia da área é a apresentada por Rangel e Soares (1996):

- Qal: coberturas detriticas quaternárias;
- TQd: coberturas detriticas terciárias;
- (pCsa): Formação Salitre;
- (pCbe): Formação Bebedouro;
- (pEmbgr): Granito Lajedinho;
- (pEmbgrp): Granito Santa Rita/ Samambaia;
- (pCs): Unidade Sonhem;
- (pCa): Unidade Amparo;
- (pCsj): Unidade São José;
- (pErb): Granito Ruy Barbosa;
- (pCac): Unidade Água Comprida.

Para fins de interpretação geoquímica dos resultados de análise química das amostras de sedimento de corrente, as rochas da área foram agrupadas segundo o esquema abaixo:

- Grupo 01 – Qal, pCbe
- Grupo 02 – pEmbgr, pEmbgrp
- Grupo 03 - pCa, pCsj, pErb
- Grupo 04 - pCac

O presente estudo vale-se de dados do levantamento e análises geoquímicas de sedimento de corrente realizado pela Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM) em 1993, com a supervisão de um dos autores, na região abrangida pela Folha Lajedinho (SD.24-V-A-III), cobrindo uma área de aproximadamente 3000 km². Nessa área foram coletadas 634 amostras de sedimento de corrente, no leito ativo de drenos com área de captação variando de 12 a 141 km².

As amostras foram coletadas obedecendo a seguinte sistemática:

- a) utilização de um mapa de drenagem da área, no qual foram previamente plotados os pontos a serem amostrados;
- b) amostragem de 4 a 5 pontos ao longo de cerca de 20 m no leito ativo do dreno, constituindo uma amostra composta;
- c) coleta do sedimento superficial, até cerca de 5 centímetros de profundidade;
- d) em 108 estações de amostragem foi tomada uma amostra de cerca de 10 litros de sedimento em maior profundidade, até alcançar o nível de cascalho, para concentração de minerais pesados por bateamento.

As amostras foram postas a secar em estufa a 105°C e peneiradas com peneira de nylon, utilizando-se para análise a fração menor que 150#, que ainda sofre cominuição para <80#.

As amostras de sedimento fração de 80 mesh e fração de minerais pesados foram analisadas pelo laboratório GEOLAB, de Belo Horizonte, por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), em que foram determinados 30 elementos: Ag, B, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, In, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, Sn, Ti, V, W, Y, Zn e Zr. O equipamento empregado foi um ICP OES de marca Spectro Analytical Instrumental GmbH, modelo Spectroflame FVM03, equipado com monocromador com rede holográfica de 2400 estrias/mm e policromadores no vácuo e no ar.

A fração de 80 mesh foi também analisada por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), marca Perkin Elmer, modelo 603, após digestão com ácidos nítrico (HNO₃) e clorídrico (HCl), para determinação de Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Fe, Mn e Mo segundo Boaventura (1991), além de F com eletrodo íon-específico e As com geração de hidretos.

A exatidão do método foi confirmada mediante análise de um material de referência certificado de sedimento estuarino (NIST 1646-A) sob as mesmas condições das amostras.

As análises estatísticas univariadas, correlação e análise de agrupamentos foram feitas através do software STATISTICA 7.0 da Statsoft Inc.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os elementos que tiveram teores determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama constam nas tabelas 1 e

2, respectivamente. Essas tabelas também exibem os parâmetros estatísticos básicos resultantes do tratamento preliminar dos dados com estatística univariada.

A análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado não detectou os elementos Ag, Be, Bi, Ge, Hf, In, Sb, Sn, W e Zn. Todos são reportados abaixo do limite de detecção. La é reportado com teor acima do limite de detecção em apenas 2 amostras e o Nb em 5. Entre os elementos determinados por espectrometria de absorção atômica, apenas o Mo não foi reportado acima do limite de detecção.

O escândio (Tab. 1) foi detectado em apenas 86 amostras, o que corresponde a 13,96% do conjunto. O cobre apresenta na análise por absorção atômica (Tab. 2), grau de detecção de 79% contra 74,60 na análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Tab. 1). Não passa no teste de K-S para lognormalidade em nenhum dos dois métodos analíticos. Os dados da absorção atômica apresentam 55,24% da distribuição com valor abaixo da média geométrica (Tab. 2).

O ferro apresenta distribuição ajustada ao padrão de lognormalidade, como se vê pelo teste de K-S, aos níveis de significância de 5% e de 1% e também pela curva cumulativa de probabilidade no histograma (Fig. 3), enquanto na análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, a distribuição tem forte assimetria para a esquerda e a moda apresentada é a do limite de detecção (100 mg kg⁻¹).

Gálio tem grau de detecção de 59,66%, distribuição bi-modal, com a moda secundária centrada no primeiro intervalo, entre 5,00 e 7,65 mg kg⁻¹ e a principal centrada em 18,00 mg kg⁻¹, entre 52,65% e 82% da densidade da distribuição (Fig. 3).

Manganês tem distribuição ajustada à lognormalidade nas análises por absorção atômica, nas quais apresenta também um grau de detecção de 100% enquanto na espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado a detecção é um pouco mais baixa: 91%.

O chumbo tem grau de detecção de 89,74% na absorção atômica e 36,59% na espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. Os dados da absorção atômica apresentam distribuição quase log-normal (não passa no teste de K-S) com mediana (16 mg kg⁻¹) muito próxima da média geométrica (17%).

O zinco não foi determinado acima do limite de detecção que é de 100 mg kg⁻¹.

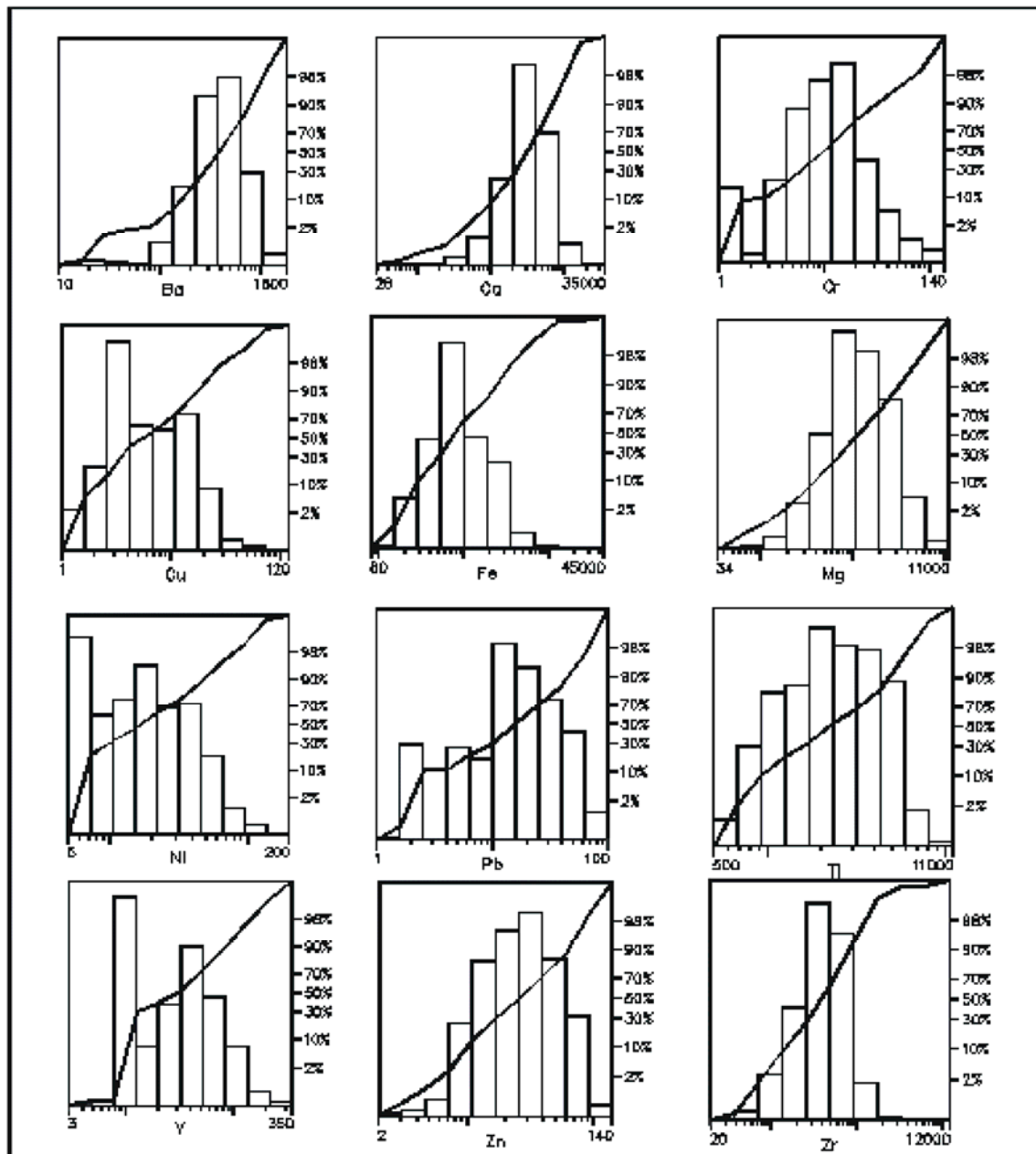
Tabela 1. Parâmetros estatísticos básicos dos dados analíticos (mg kg^{-1}) de sedimento de corrente para a análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. **TD** = teor determinado; **ND** = Não determinado, **GD** = Grau de detecção $(\text{TD}/\text{N}) \times 100$, **Min** = Teor mínimo, **Max** = Teor máximo, **Int** = Intervalo (Max-Min), **MA** = Média aritmética, **DP** = Desvio padrão, **MG** = Média geométrica, **DPG** = Desvio padrão geométrico, **MDN** = Mediana, **MODA** = Moda, **EP** = Erro padrão da média, **ASM** = Assimetria, **CURT** = Curtose, **CV** = Coeficiente de variação.

Elemento	TD	ND	GD	Min	Max	Int	MA	DP	MG	DPG	MDN	MODA	EP	ASM	CURT	CV
B	458	176	72,24	10	230	220	35,57	27,05	29,09	1,84	28,08	18,93	1,12	2,75	11,14	76,05
Ba	633	1	99,84	18	1740	1722	427,84	247,48	359,17	1,90	380,71	259,68	3,14	1,44	3,67	57,84
Ca	634	0	100,00	28	34010	33982	3625,22	2515,46	2881,39	2,11	3220,05	4001,43	10,00	3,43	32,84	10,67
Co	223	411	35,17	5	85	80	16,62	13,96	13,02	1,94	38,27	21,64	0,97	2,35	6,66	84,00
Cr	590	44	93,00	5	230	225	34,84	26,88	26,27	2,18	28,12	7,09	1,05	1,86	6,18	76,92
Cu	473	161	74,60	5	114	109	15,42	11,87	12,60	1,83	12,05	6,98	0,74	3,10	16,04	76,98
Fe	634	0	100,00	1000	10000	9000	8982,00	2032,00	8620,00	1,39	10045,00	6023,00	8,98	-1,92	2,39	22,62
Ga	378	256	59,66	5	336	331	18,00	18,78	15,00	1,83	17,00	18,00	0,98	12,83	213,50	104,30
Mg	634	0	100,00	34	10000	9966	1525,18	1320,61	1106,08	2,31	1126,16	877,50	7,24	2,35	8,48	86,59
Mo	58	576	13,12	5	5000	4995	596,22	731,59	392,69	2,65	386,41	161,48	9,8	4,11	20,70	122,70
Mn	577	57	91,00	14	10000	9986	615,12	852,03	392,86	2,50	386,41	195,71	5,96	5,42	41,13	138,50
Ni	580	54	91,40	5	180	175	24,45	19,85	18,64	2,09	18,01	10,05	0,91	2,25	8,68	81,35
Pb	232	402	36,59	10	90	80	36,78	17,34	32,63	1,67	32,05	30,09	1,07	0,71	0,28	47,15
Sc	86	548	13,56	3	79	76	10,99	9,17	9,23	1,72	9,02	4,97	0,99	4,91	32,62	83,44
Ti	634	0	100,00	500	10000	9500	2637,73	1577,24	2202,14	1,85	2247,55	2600,78	7,91	1,02	0,98	58,80
V	631	3	99,52	10	1583	1573	79,39	72,98	66,67	1,79	78,42	44,21	1,7	14,04	283,05	91,93
Y	492	142	77,60	3	320	317	49,74	38,28	39,03	2,02	41,15	12,15	1,31	2,41	9,21	76,96
Zr	634	0	100,00	20	10230	10210	470,47	487,60	371,03	2,00	399,63	224,80	4,4	12,96	251,07	103,60

Tabela 2. Parâmetros estatísticos básicos dos dados analíticos (mg kg^{-1}) de sedimento de corrente. Análise por absorção atômica com atomização em chama (**FAAS**). **TD** = teor determinado; **ND** = Não determinado, **GD** = Grau de detecção $(\text{TD}/\text{N}) \times 100$, **Min** = Teor mínimo, **Max** = Teor máximo, **Int** = Intervalo (Max-Min), **MA** = Média, **DP** = Desvio padrão, **MG** = Média geométrica, **DPG** = Desvio padrão geométrico, **MDN** = Mediana, **MODA** = Moda, **EP** = Erro padrão da média, **ASM** = Assimetria, **CURT** = Curtose, **CV** = Coeficiente de variação.

Elemento	TD	ND	GD	Min	Max	INT	MA	DP	MG	DPG	MDN	MODA	EP	ASM	CURT	CV
Cr	580	54	91,48	2	137	135	16,24	16,76	11,52	2,23	12,01	7,00	0,83	3,08	12,39	103,20
Cu	601	33	94,79	2	118	116	8,91	8,89	6,55	2,13	6,09	4,05	0,60	4,72	42,08	99,78
Ni	598	36	94,32	2	90	88	11,02	11,27	7,40	2,40	6,09	3,99	0,68	2,39	7,85	102,27
Pb	569	65	89,74	1	93	92	22,17	16,49	17,12	2,08	16,03	9,01	0,83	1,41	1,94	74,38
Zn	634	0	100,00	2	125	123	31,89	21,61	25,34	2,02	26,12	18,05	0,93	1,15	0,91	67,76
Fe	634	0	100,00	8	4100	4092	122,58	188,26	86,08	2,22	86,21	100,24	2,73	15,21	312,15	153,58
Mn	634	0	100,00	3	33453	33450	513,92	1781,85	168,62	3,79	166,65	52,09	8,41	12,45	200,48	346,72
F	634	0	100,00	35	864	829	205,50	105,00	181,58	1,66	199,38	150,28	2,04	1,30	2,87	51,09
As	430	204	67,80	1	24	23	1,64	1,99	1,32	1,68	1,84	1,42	0,31	6,88	58,7	160,48

Figura 3. Histogramas de Ba, Ca, , Mg, Ni, Ti, Y , Zr ,Cr, Cu, Fe, Pb, Zn para as 634 amostras de sedimento de corrente de toda a área.

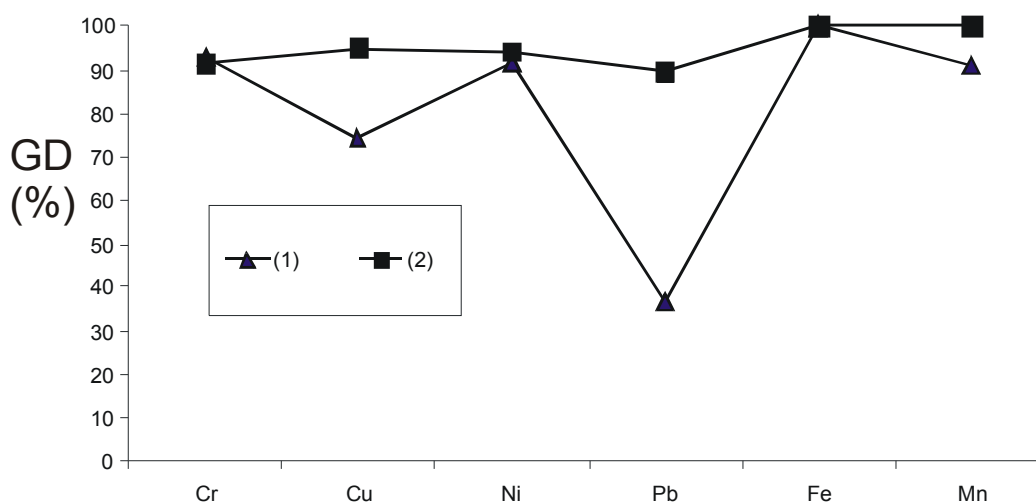


Todos os elementos analisados apresentam assimetria positiva (Fig. 3, Tab. 1). As medianas são mais próximas da média geométrica do que da média aritmética. Nos resultados da análise com espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, apenas cobalto, ferro, gálio e vanádio apresentam medianas mais próximas da média aritmética. Estes dois aspectos evidenciam a tendência à lognormalidade da distribuição (Fig. 3).

A observação dos dados de elementos determinados pelos dois métodos (tabelas 1 e 2) revela que apesar de proporcionar teores mais baixos do que a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de absorção atômica com

atomização em chama, com digestão das amostras com HNO_3 e HCl , proporciona maior variabilidade dos teores, como fica evidente pela comparação dos coeficiente de variação nas duas tabelas. Para os elementos determinados pelo método da absorção atômica em chama verifica-se que os coeficientes de variação são mais elevados, o que se explica pela presença de teores bastante afastados do valor médio, especialmente o do ferro e o do manganês (153% e 347%, respectivamente). Observe-se ainda que o método que faz uso da emissão atômica apresenta maior grau de detecção, em função dos limites de detecção mais baixos e, consequentemente, maior sensibilidade analítica (Fig. 4).

Figura 4. Graus de Detecção (GD) de metais (%) para os elementos traço analisados por (1) espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e por (2) espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS).



As 80 amostras de sedimento de corrente coletadas no levantamento geoquímico realizado em julho de 2004, na área da folha Lajedinho, foram preparadas usando os mesmos procedimentos anteriormente citados e analisadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), com dois procedimentos de tratamento: *a* – digestão com HNO₃+HCl e *b* – digestão total com 4 ácidos (HCl, HClO₄, HNO₃, HF). Foram determinados os elementos Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn e Zr. As tabelas 3 e 4 mostram, respectivamente, os parâmetros estatísticos dos dois conjuntos de dados analíticos.

No conjunto de dados analíticos oriundos da abertura com HNO₃+HCl (Tab. 3): Ag, Bi, Sn e W apresentaram-se abaixo do limite de detecção do método analítico. Berílio foi detectado em 20% das amostras, boro em 70% e cobre em 64%. Os demais elementos foram detectados em mais de 75% do conjunto das amostras (Tab. 3).

A digestão realizada com 4 ácidos (Tab. 4) também não propiciou a detecção de Ag, Bi, Sn e W. Outros elementos tiveram sua detecção piorada com este tratamento (Tab. 4), embora não tão drasticamente como o berílio. Cádmio caiu de 99,75% (79 amostras) no primeiro método de abertura para 68,75% (55 amostras), molibdênio caiu de 88,75% (71 amostras) para 23,75% (19 amostras), cobalto caiu ligeiramente de 92,50% (74 amostras) para 88,75% (71 amostras), escândio caiu de 86,25% (69 amostras) para 67,50 (54 amostras), manganês caiu ligeiramente, de 100% (80 amostras) para 98,75% (79 amostras). Os demais elementos tiveram o mesmo grau de detecção nos dois métodos ou melhoraram ligeiramente com a abertura total (4 ácidos) (Fig. 5).

A tabela 5 exhibe os parâmetros estatísticos básicos, média aritmética, média geométrica, mediana e coeficiente de variação para as 634 amostras de toda a área (1993) e amostras classificadas por grupos litológicos.

Foram processadas matrizes de correlação do conjunto de dados analíticos das 634 amostras de sedimento de corrente coletadas na campanha de 1993 (fração <80 mesh), analisadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (B, Ba, Ca, Ga, Mg, Ni, Ti, V, Y e Zr) e espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (Cr, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn, F e As). Os elementos foram selecionados pelos critérios de grau de detecção e coeficiente de variação (Tab. 6).

As correlações mais importantes são as listadas abaixo: Ba/Ca – 0,54, Ca/Mg – 0,66, Ca/Cr – 0,51, Mg/Ti – 0,56, Mg/Cr – 0,67, Mg/Fe – 0,51, Ti/Y – 0,52, Ti/Zr – 0,63, Ti/Cu – 0,52, Ti/Pb – 0,54, Ti/Zn – 0,55, Cr/Fe – 0,52, Cu/Pb – 0,63, Cu/Zn – 0,61, Pb/Zn – 0,66, Zn/Fe – 0,63, Fe/Mn – 0,51.

Em seguida foram geradas matrizes de correlação para os grupos litológicos (Tab. 7, 8, 9 e 10), com 15 elementos. Desprezaram-se os elementos As e Ga por terem baixo grau de detecção e o V pela correlação pobre.

Entre os pares de elementos correlacionados no conjunto de todas as amostras da área (634), destacam-se Ca/Mg, Mg/Ti, Mg/Cr, Ti/Zn, Cu/Pb, Pb/Zn, com coeficientes acima de 0,50 e abaixo de 0,70. São associações que devem-se justificar pelos processos de adsorção em argilas (Cu/Pb, Pb/Zn) e pela presença de minerais ferromagnesianos derivados dos conjuntos líticos máfico/ultramáfico presentes principalmente nas unidades Água Comprida (pEac) - gnaisses derivados de metarcósios e grauvacas- e Amparo (pCa), derivada de metapelitos.

Tabela 3. Estatística da concentração (mg kg^{-1}) dos elementos traço em 80 amostras de sedimento de corrente, amostragem de 2004. Análise por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (abertura com HNO_3+HCl). **TD** = Teor determinado; **ND** = Não determinado, **GD** = Grau de detecção $((\text{TD}/\text{N}) \cdot 100)$, **Min** = Teor mínimo, **Max** = Teor máximo, **Int** = Intervalo (Max-Min), **MA** = Média, **DP** = Desvio padrão, **MG** = Média geométrica, **DPG** = Desvio padrão geométrico, **MDN** = Mediana, **MODA** = Moda, **EP** = Erro padrão da média, **ASM** = Assimetria, **CURT** = Curtose, **CV** = Coeficiente de variação.

Elemento	DT	ND	GD	Min	Max	Int	MA	DP	MG	DPG	MDN	MDA	EP	ASM	CURT	CV
F_1	80	0	100,00	30,00	260,00	230,00	107,65	57,85	91,83	1,79	110,12	40,01	2,54	0,48	0,71	53,74
Al_1	80	0	100,00	0,58	3,40	2,82	1,71	0,57	1,61	1,42	1,70	1,25	0,25	0,34	0,40	33,33
B_1	56	24	70,00	10,00	33,00	23,00	15,00	3,86	14,59	1,26	14,03	13,00	0,72	1,91	6,34	25,73
Ba_1	80	0	100,00	1,60	550,00	548,40	109,41	98,79	77,75	2,46	85,31	88,26	3,32	2,24	5,85	90,29
Be_1	16	64	20,00	1,00	8,30	7,30	2,21	1,79	1,84	1,75	2,07	1,27	0,67	2,43	5,54	81,00
Ca_1	80	0	100,00	0,02	1,60	1,58	0,25	0,29	0,17	2,46	0,16	0,16	0,18	2,86	8,79	116,00
Cd_1	79	1	98,80	1,40	11,00	9,60	3,88	1,57	3,58	1,51	3,80	4,10	0,42	1,06	3,34	40,46
Co_1	74	6	92,50	3,20	74,00	70,80	17,41	15,65	12,96	2,11	13,05	16,00	1,35	2,04	3,94	89,89
Cr_1	80	0	100,00	5,30	384,00	378,70	54,96	61,31	35,52	2,50	33,01	18,48	2,62	2,72	9,74	111,55
Cu_1	51	29	63,80	1,40	30,00	28,60	7,99	5,78	6,33	2,02	6,64	11,51	0,9	1,61	3,00	72,34
Fe_1	80	0	100,00	0,32	6,30	5,98	2,30	0,94	2,10	1,58	2,32	3,09	0,32	0,78	2,39	40,87
K_1	80	0	100,00	0,03	0,32	0,29	0,13	0,06	0,12	1,59	0,12	0,10	0,08	0,74	0,44	46,15
La_1	76	4	95,00	12,00	377,00	365,00	57,61	45,93	48,26	1,76	49,09	59,97	2,30	4,52	28,13	79,73
Li_1	74	6	92,50	1,10	17,00	15,90	5,40	3,30	4,61	1,76	5,15	3,12	0,62	1,62	2,80	61,11
Mg_1	77	3	96,30	0,01	0,59	0,58	0,16	0,12	0,12	2,37	0,14	0,03	0,12	1,12	1,02	75,00
Mn_1	80	0	100,00	0,01	0,97	0,96	0,19	0,24	0,1	3,31	0,09	0,02	0,16	1,74	2,14	126,32
Mo_1	71	9	87,50	1,00	22,00	21,00	2,73	2,85	2,17	1,80	1,90	1,40	0,58	4,69	27,19	104,40
Na_1	77	3	96,30	0,01	0,58	0,57	0,10	0,09	0,07	2,36	0,07	0,04	0,10	2,40	7,96	90,00
Ni_1	80	0	100,00	1,00	80,00	79,00	20,58	14,85	16,11	2,15	17,07	16,02	1,29	1,89	4,42	72,16
P_1	77	3	96,30	0,01	0,09	0,08	0,03	0,02	0,03	1,67	0,09	0,05	0,04	1,14	0,91	66,67
Pb_1	80	0	100,00	6,30	48,00	41,7	18,69	7,17	17,42	1,46	18,04	16,98	0,90	1,17	2,59	38,36
Sc_1	69	11	86,30	1,10	6,60	5,50	2,70	1,33	2,41	1,61	2,43	2,41	0,40	0,94	0,29	49,26
Sr_1	80	0	100,00	6,70	96,00	89,30	25,81	16,01	21,79	1,80	23,04	14,96	1,34	1,57	3,46	62,38
Ti_1	62	18	77,50	0,01	0,50	0,49	0,04	0,07	0,03	2,16	0,10	0,06	0,09	5,66	35,73	175,00
V_1	80	0	100,00	5,70	59,00	53,30	19,53	9,91	17,25	1,67	18,02	21,97	1,05	1,12	1,78	50,74
Y_1	79	1	98,80	1,10	50,00	48,90	13,98	8,88	11,23	2,06	13,01	20,00	1,00	1,27	2,67	63,52
Zn_1	80	0	100,00	6,50	78,00	71,50	33,88	15,85	30,19	1,65	32,03	21,00	1,33	0,64	0,26	46,78
Zr_1	80	0	100,00	1,10	84,00	82,90	5,78	10,28	3,77	2,14	3,53	2,76	1,07	6,01	40,57	177,85

Tabela 4. Estatística da concentração (mg kg^{-1}) dos elementos maiores e traços em 80 amostras de sedimento de corrente, amostragem de 2004. Análise por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com abertura com 4 ácidos. **TD** = Teor determinado; **ND** = Não determinado, **GD** = Grau de detecção ((TD/N)*100), **Min** = Teor mínimo, **Max** = Teor máximo, **Int** = Intervalo (Max-Min), **MA** = Média, **DP** = Desvio padrão, **MG** = Média geométrica, **DPG** = Desvio padrão geométrico, **MDN** = Mediana, **MODA** = Moda, **EP** = Erro padrão da média, **ASM** = Assimetria, **CURT** = Curtose, **CV** = Coeficiente de variação.

Elemento	DT	ND	GD	MIN	MAX	INT	MA	DP	MG	MDN	MDA	EP	ASM	CURT	CV
Al ₂	80	0	100,00	3,20	6,00	2,80	4,75	0,55	4,72	4,70	4,70	0,25	0,10	0,46	11,58
B ₂	56	24	70,00	10,00	33,00	23,00	15,00	3,86	14,59	14,02	13,01	0,72	1,91	6,34	25,75
Ba ₂	80	0	100,00	31,00	652,00	621,00	332,95	134,94	300,72	311,53	282,63	3,88	0,36	0,25	40,53
Ca ₂	80	0	100,00	0,08	2,40	2,32	0,58	0,47	0,45	0,45	0,33	0,23	2,18	5,54	97,92
Cd ₂	55	25	68,75	3,10	12,00	8,90	4,90	1,44	4,73	5,00	4,50	0,44	2,13	8,61	29,39
Co ₂	71	9	88,75	8,40	93,00	84,60	25,94	18,52	21,48	20,08	16,47	1,48	1,86	3,20	71,40
Cr ₂	80	0	100,00	17,00	604,00	587,00	96,89	97,26	68,65	68,43	48,90	3,30	2,69	9,42	100,38
Cu ₂	80	0	100,00	11,00	85,00	74,00	25,14	11,03	23,31	24,35	19,99	1,11	2,29	9,10	43,87
Fe ₂	80	0	100,00	0,91	7,40	6,49	3,14	1,10	2,96	3,13	3,09	0,35	1,11	2,85	35,03
K ₂	80	0	100,00	0,14	4,60	4,46	1,93	0,73	1,75	1,80	1,80	0,29	0,43	1,35	37,82
La ₂	77	3	96,25	28,00	398,00	370,00	77,99	47,58	69,67	66,32	61,84	2,33	4,05	24,03	61,01
Li ₂	78	2	97,50	3,20	30,00	26,80	10,76	5,97	9,44	9,38	8,42	0,82	1,34	1,30	55,48
Mg ₂	80	0	100,00	0,03	0,98	0,95	0,27	0,17	0,22	0,24	0,22	0,14	1,39	2,58	62,96
Mn ₂	79	1	98,75	0,01	1,10	1,09	0,19	0,24	0,10	0,08	0,03	0,17	1,84	2,75	126,32
Mo ₂	19	61	23,75	3,00	29,00	26,00	6,74	6,00	5,47	4,80	7,14	1,17	2,65	7,05	89,02
Na ₂	80	0	100,00	0,02	1,40	1,38	0,56	0,31	0,44	0,50	0,46	0,19	0,39	0,25	55,36
Ni ₂	80	0	100,00	9,30	94,00	84,70	29,62	18,13	25,57	26,04	16,99	1,42	1,85	3,62	61,21
P ₂	80	0	100,00	0,01	0,12	0,11	0,05	0,02	0,05	0,10	0,06	0,05	0,71	0,38	40,00
Pb ₂	80	0	100,00	21,00	124,00	103,00	64,68	18,00	61,97	62,01	48,96	1,44	0,51	0,48	28,76
Sc ₂	54	26	67,50	3,40	19,00	15,60	7,73	2,82	7,28	8,00	5,70	0,62	1,23	2,77	36,48
Sr ₂	80	0	100,00	17,00	173,00	156,00	78,54	33,66	71,20	73,02	50,96	1,94	0,65	0,08	42,86
Ti ₂	80	0	100,00	0,06	5,40	5,34	0,45	0,61	0,35	0,40	0,31	0,26	6,83	52,07	135,56
V ₂	80	0	100,00	10,00	162,00	152,00	39,48	21,59	35,02	37,14	47,99	1,55	2,53	11,34	54,69
Y ₂	80	0	100,00	7,90	73,00	65,10	30,67	14,30	27,68	28,03	28,00	1,26	1,13	1,31	46,63
Zn ₂	80	0	100,00	22,00	197,00	175,00	63,83	26,92	59,08	62,11	49,99	1,73	1,76	5,96	42,17
Zr ₂	80	0	100,00	88,00	2655,00	2567,00	440,53	365,55	354,09	354,35	295,09	6,39	3,28	15,24	82,98

Figura 5. Graus de Detecção - GD (%) - de elementos traço determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com digestão com HNO_3+HCl (GD-1) e digestão com 4 ácidos (GD-2) ($\text{HCl}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3+\text{HF}$). Os demais elementos determinados tiveram detecção de 100% nas duas aberturas.

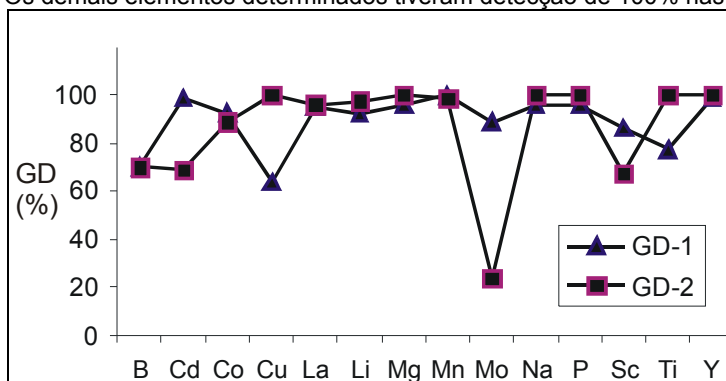


Tabela 5. Médias aritméticas (MA), médias geométricas (MG), medianas (MDN) e coeficientes de variação (CV) para o conjunto das 634 amostras de toda a área (1993) e para as amostras classificadas por grupos litológicos .

Litologia	Total				Grupo 1				Grupo 2				Grupo 3				Grupo 4			
	Elemento	MA	MG	MDN	CV	MA	MG	MDN	CV	MA	MG	MDN	CV	MA	MG	MDN	CV	MA	MG	MDN
Ba	428	359	381	58	525	434	500	62	326	260	280	62	549	465	480	62	440	392	410	48
Ca	3625	2881	3220	69	2056	1622	1820	75	2600	1984	2220	70	4168	3701	3600	52	4231	3529	3700	66
Cr	15	9	10	106	13	8	11	85	10	6	7	30	22	15	14	109	16	11	11	94
Cu	8	6	6	100	14	10	15	120	10	7	7	90	8	5	6	88	7	5	5	129
Fe	1226	861	10044	135	1448	959	1025	85	1253	764	770	242	1350	983	1000	83	1146	878	820	85
Mg	1525	1106	1126	87	2037	1308	1300	95	1055	791	845	100	1824	1299	1360	90	1673	1275	1260	78
Mn	514	169	165	347	1033	310	340	184	273	112	105	100	859	186	203	430	501	199	176	229
Ni	24	19	18	83	35	25	23	86	21	16	17	81	21	14	15	86	23	17	16	87
Pb	37	33	32	73	29	22	25	72	25	18	22	68	16	12	12	94	18	12	12	89
Ti	2638	2202	2248	60	3280	2685	3100	56	2514	2156	2290	54	3227	2640	3000	59	2456	2060	2000	61
Y	50	39	41	76	35	32	34	43	40	31	35	75	43	27	28	114	41	28	29	95
Zn	32	25	26	69	38	30	34	63	34	27	28	65	30	23	24	70	31	25	26	68
Zr	470	371	400	104	272	218	252	63	384	317	335	64	530	440	480	59	523	406	440	122

Tabela 6. Matriz de correlação de Pearson de teores (mg kg^{-1}) dos elementos maiores e traço em sedimento de corrente. B, Ba, Ca, Ga, Mg, Ni, Ti, V, Y e Zr determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, e Cr, Cu, Pb, Zn, Mn, F, As, determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama. As correlações mais importantes estão assinaladas em negrito.

	B	Ba	Ca	Ga	Mg	Ni	Ti	V	Y	Zr	Cr	Cu	Pb	Zn	Fe	Mn	F	As
B	1,00																	
Ba	-0,10	1,00																
Ca	-0,15	0,54	1,00															
Ga	0,17	0,18	0,09	1,00														
Mg	0,06	0,46	0,66	0,32	1,00													
Ni	0,31	0,15	0,26	0,29	0,43	1,00												
Ti	0,25	0,29	0,36	0,46	0,56	0,46	1,00											
V	0,18	0,15	0,17	0,36	0,36	0,37	0,41	1,00										
Y	0,15	0,08	0,12	0,42	0,30	0,40	0,52	0,33	1,00									
Zr	0,07	0,20	0,30	0,13	0,37	0,32	0,63	0,17	0,42	1,00								
Cr	-0,16	0,34	0,51	0,27	0,67	0,33	0,47	0,27	0,17	0,26	1,00							
Cu	0,27	0,06	0,21	0,31	0,49	0,42	0,52	0,30	0,31	0,25	0,40	1,00						
Pb	0,32	0,04	0,13	0,21	0,29	0,33	0,54	0,20	0,29	0,28	0,14	0,63	1,00					
Zn	0,19	0,14	0,25	0,35	0,47	0,38	0,55	0,27	0,38	0,36	0,32	0,61	0,66	1,00				
Fe	0,05	0,23	0,33	0,29	0,51	0,36	0,49	0,29	0,40	0,33	0,52	0,48	0,48	0,63	1,00			
Mn	0,07	0,32	0,38	0,06	0,43	0,28	0,30	0,19	0,17	0,23	0,39	0,27	0,23	0,37	0,51	1,00		
F	0,17	0,04	0,07	0,09	0,30	0,12	0,22	0,10	0,11	0,08	0,13	0,24	0,19	0,19	0,18	0,17	1,00	
As	0,01	0,04	-0,03	0,12	0,12	0,13	0,17	0,16	0,16	-0,04	0,18	0,17	0,22	0,18	0,29	0,14	0,10	1,00

O subconjunto de amostras classificadas no Grupo1, constituído por sedimentos detríticos quaternários (Qal), terciários (TQD) e conglomerados da Formação Bebedouro (pÇbe), apresenta um grande número de fortes correlações (Tab. 7), especialmente as do ferro, que exhibe coeficientes de correlação elevados com quase todos os demais elementos. Isto

provavelmente se deve à presença na fração fina do sedimento de corrente de hidróxidos de ferro e minerais resistatos provenientes das rochas sedimentares. Outros elementos que apresentam correlações significativas são: B com Mg, Ni, Cr, F e Fe; Mg com Ni, Ti, Cr, Zn, F e Fe; Ni com Ti, Cr, Mn, Cu, F e Fe; e Ti com Zr, Cu, Pb, Zn e Fe.

Tabela 7. Matriz de correlação de Pearson para as amostras de sedimento de corrente sobre as litologias do Grupo 01: sedimentos detríticos Quaternários (QAL), Terciários (TQD) e metaconglomerados da Formação Bebedouro (pCbe).

	B	Ba	Ca	Mg	Ni	Ti	Y	Zr	Cr	Mn	Cu	Pb	Zn	F	Fe
B	1,00														
Ba	0,47	1,00													
Ca	0,14	0,02	1,00												
Mg	0,83	0,36	0,46	1,00											
Ni	0,65	0,36	0,34	0,75	1,00										
Ti	0,34	0,12	0,61	0,56	0,61	1,00									
Y	0,37	0,36	0,50	0,40	0,39	0,23	1,00								
Zr	0,04	0,22	0,65	0,33	0,44	0,91	0,16	1,00							
Cr	0,62	0,48	0,50	0,79	0,72	0,49	0,48	0,39	1,00						
Mn	0,48	0,76	0,03	0,28	0,52	0,07	0,36	-0,03	0,45	1,00					
Cu	0,27	0,13	0,20	0,39	0,58	0,64	-0,05	0,52	0,39	0,26	1,00				
Pb	0,13	0,07	0,46	0,20	0,47	0,73	0,20	0,69	0,47	0,18	0,59	1,00			
Zn	0,36	0,29	0,77	0,51	0,49	0,65	0,50	0,60	0,66	0,40	0,28	0,69	1,00		
F	0,72	0,08	0,30	0,75	0,55	0,39	0,24	0,08	0,46	0,03	0,35	0,18	0,24	1,00	
Fe	0,66	0,53	0,41	0,77	0,71	0,53	0,54	0,37	0,92	0,55	0,47	0,49	0,66	0,46	1,00

O grupo 2, amostras coletadas em drenagens situadas sobre os grannitos Lajedinho (pEmbgr) e Santa Rita/Samambaia (pEmbgrp), apresenta em geral correlações (Tab. 8) de coeficientes moderados ($0,40 < r < 0,60$). Os coeficientes mais elevados são os do Mg com Ca, Ni, Ti e Cr. As fracas correlações do ferro e do manganês levam

a supor que essas correlações se devem, principalmente, a processos de adsorção em argilas do sedimento. Nesse grupo observa-se ainda as correlações de Ti com Zr e Zn, que possivelmente, se devem à presença de minerais pesados, como ilmenita e zircão, na fração siltico-argilosa do sedimento.

Tabela 8. Matriz de correlação de Pearson para as amostras de sedimento de corrente sobre as litologias do Grupo 02 (granitos Lajedinho, Santa Rita/Samabaia).

	B	Ba	Ca	Mg	Ni	Ti	Y	Zr	Cr	Mn	Cu	Pb	Zn	F	Fe
B	1,00														
Ba	0,00	1,00													
Ca	-0,08	0,49	1,00												
Mg	0,20	0,31	0,53	1,00											
Ni	0,09	0,18	0,28	0,51	1,00										
Ti	0,24	0,24	0,38	0,59	0,37	1,00									
Y	0,04	0,22	0,26	0,22	0,23	0,42	1,00								
Zr	0,01	0,33	0,34	0,24	0,18	0,58	0,43	1,00							
Cr	-0,03	0,11	0,38	0,67	0,53	0,40	0,04	0,10	1,00						
Mn	-0,04	0,26	0,36	0,22	0,09	0,07	0,03	0,03	0,18	1,00					
Cu	0,09	-0,07	0,09	0,45	0,33	0,40	0,10	0,12	0,32	-0,06	1,00				
Pb	-0,01	-0,01	0,21	0,30	0,23	0,44	0,13	0,17	0,18	-0,01	0,47	1,00			
Zn	-0,01	0,17	0,39	0,52	0,34	0,50	0,18	0,18	0,43	0,25	0,41	0,61	1,00		
F	0,41	-0,02	-0,06	0,16	0,02	0,12	0,08	0,00	-0,04	-0,06	0,06	0,02	0,03	1,00	
Fe	0,00	0,20	0,34	0,25	0,22	0,05	0,25	-0,05	0,18	0,17	0,02	0,14	0,34	0,05	1,00

O grupo 3, amostras coletadas sobre rochas das unidades Amparo (pEa), São José (pEsj) e granito Ruy Barbosa (pErb), apresenta correlações (Tab. 9) que devem se originar das ligações químicas dos hidróxidos de ferro com outros metais, como as de Fe/Cu, Fe/Pb, Fe/Zn,

Pb/Zn, Pb/Cu e Cu/Zn. Também ocorre correlação de Ca/Mg que pode estar associada à adsorção desses metais em argilas e ainda Ti/Zr e Y/Zr, que podem se relacionar à presença de minerais pesados como zircão e ilmenita na fração fina do sedimento de corrente.

Tabela 9. Matriz de correlação de Pearson para as amostras de sedimento de corrente sobre as litologias do Grupo 03 (litologias das unidades Amparo, (pCa), São José (pCsj) e granito Ruy Barbosa (pCrb).

	B	Ba	Ca	Mg	Ni	Ti	Y	Zr	Cr	Mn	Cu	Pb	Zn	F	Fe
B	1,00														
Ba	0,02	1,00													
Ca	-0,02	0,34	1,00												
Mg	-0,01	0,19	0,71	1,00											
Ni	0,24	0,17	0,31	0,39	1,00										
Ti	0,10	0,37	0,28	0,29	0,34	1,00									
Y	0,14	0,14	0,28	0,32	0,53	0,44	1,00								
Zr	0,10	0,35	0,21	0,20	0,33	0,72	0,58	1,00							
Cr	-0,08	0,04	0,18	0,42	0,28	0,30	0,18	0,10	1,00						
Mn	-0,01	0,35	0,28	0,25	0,33	0,07	0,31	0,17	0,06	1,00					
Cu	0,14	0,10	0,39	0,46	0,37	0,39	0,38	0,25	0,39	0,14	1,00				
Pb	0,28	0,27	0,34	0,26	0,25	0,43	0,16	0,19	0,14	0,09	0,67	1,00			
Zn	0,15	0,32	0,30	0,44	0,48	0,45	0,43	0,38	0,31	0,30	0,52	0,52	1,00		
F	0,01	0,04	0,26	0,35	0,07	0,13	0,03	0,01	0,12	0,01	0,34	0,22	0,28	1,00	
Fe	0,13	0,32	0,33	0,42	0,44	0,42	0,45	0,27	0,47	0,26	0,65	0,60	0,67	0,28	1,00

O grupo 4 contém as amostras de sedimento de corrente coletadas sobre as rochas da unidade Água Comprida (pCac). O grupo apresenta as seguintes correlações (Tab. 10) significativas: Ca/Mg, Mg/Ti, Mg/Cr, Ti/Zn, Cu/Pb, Pb/Zn, Fe/Zn; Também exibe fracas ($0,40 < r < 0,50$) correlações de Mg com Ni, Zn, F e Fe; e de Fe com Ti, Mn, Cu

e Pb. Essas correlações, possivelmente, se devem aos processos de adsorção em argilas e hidróxidos de ferro e manganês, além da presença de minerais ferro-magnesianos derivados das rochas máficas e ultramáficas presentes nesta unidade.

Tabela 10. Matriz de correlação de Pearson para as amostras de sedimento de corrente sobre as litologias do Grupo 04 (gnaisses da Unidade Água Comprida).

	B	Ba	Ca	Mg	Ni	Ti	Y	Zr	Cr	Mn	Cu	Pb	Zn	F	Fe
B	1,00														
Ba	0,06	1,00													
Ca	0,08	0,36	1,00												
Mg	0,29	0,39	0,50	1,00											
Ni	0,25	0,18	0,26	0,46	1,00										
Ti	0,32	0,36	0,25	0,64	0,40	1,00									
Y	0,10	0,25	0,06	0,31	0,25	0,47	1,00								
Zr	0,19	0,10	0,04	0,20	0,21	0,32	0,27	1,00							
Cr	0,15	0,26	0,27	0,61	0,37	0,45	0,20	0,05	1,00						
Mn	0,04	0,27	0,26	0,37	0,37	0,25	0,13	0,05	0,24	1,00					
Cu	0,18	0,06	0,14	0,32	0,30	0,40	0,22	0,08	0,31	0,13	1,00				
Pb	0,23	0,02	0,10	0,21	0,17	0,45	0,13	0,05	0,15	0,17	0,63	1,00			
Zn	0,25	0,16	0,11	0,46	0,28	0,55	0,40	0,23	0,32	0,31	0,39	0,53	1,00		
F	0,05	0,09	0,19	0,41	0,12	0,28	0,11	0,09	0,24	0,14	0,15	0,15	0,21	1,00	
Fe	0,18	0,28	0,15	0,45	0,25	0,48	0,39	0,12	0,35	0,46	0,40	0,46	0,63	0,21	1,00

Visando detectar as associações de elementos na matriz de sedimento de corrente, executou-se a análise de agrupamento hierárquico com 15 elementos, dados provenientes da análise química das 634 amostras coletadas em 1993: B, Ba, Ca, Mg, Ni, Ti, Y e Zr, determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma

indutivamente acoplado ICP OES e Cr, Mn, Cu, Pb, Zn, F e Fe, determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, utilizando o método aglomerativo e a regra de agrupamento de Ward (1963). Para a medida da distância de amalgamação foi usado o 1-Pearson-r. O método aglomerativo começa considerando

cada observação como um agrupamento separado e prossegue combinando-as até que todas as observações pertençam a um agrupamento.

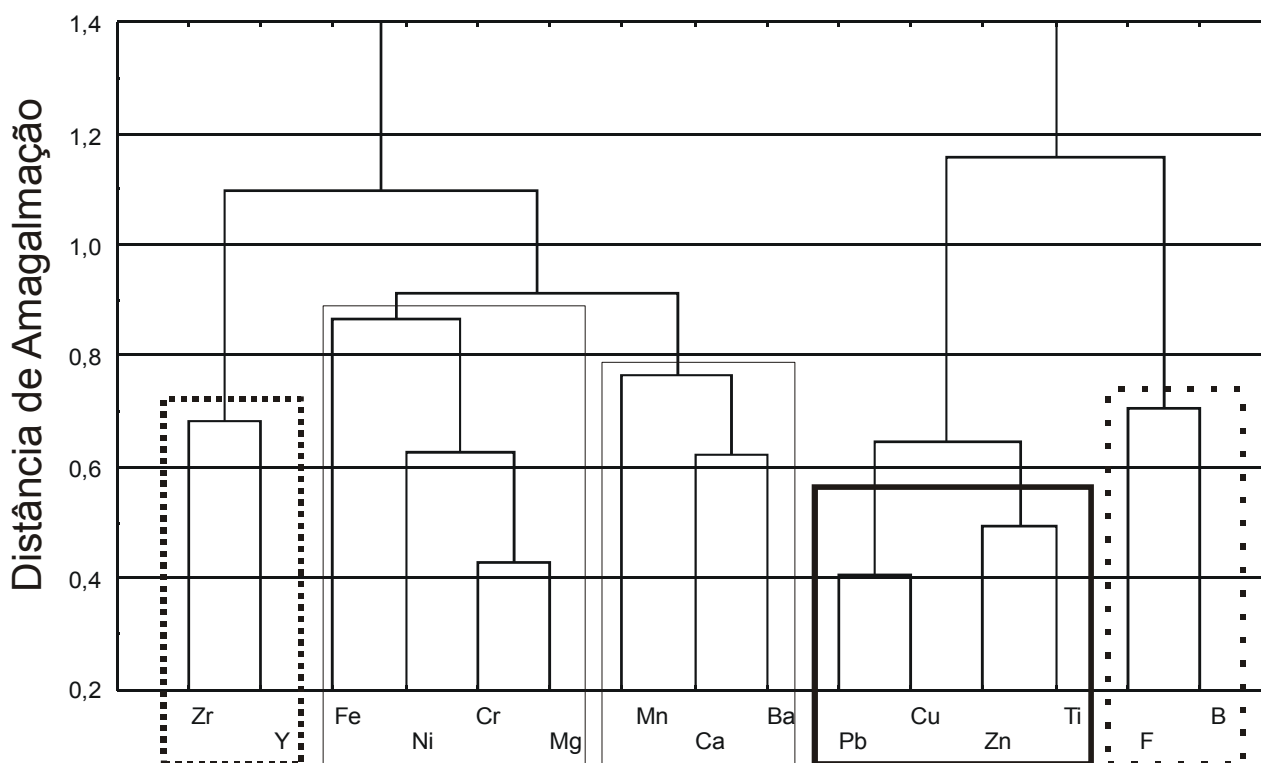
A regra ou método de agrupamento de Ward (1963) se distingue de outros por utilizar análise de variância para avaliar a distância entre os agrupamentos. O método tenta minimizar a soma dos quadrados (SS) de quaisquer dois agrupamentos hipotéticos que possam ser formados em cada passo do processo. É um método considerado como muito eficiente embora

com tendência a criar agrupamentos de pequeno tamanho (ENDERS, 1998).

O resultado da análise de agrupamento hierárquico está representado na figura 6. Para a distância de amalgamação de 1 observam-se 4 grupos de elementos:

- 1) Pb-Cu-Zn-Ti
- 2) Mg-Cr-Ni-Fe-Ba-Ca-Mn: (2a) – Mg-Cr-Ni;
(2b) – Ba-Ca-Mn
- 3) F-B
- 4) Y-Zr

Figura 6. Diagrama de agrupamento hierárquico calculado para os resultados analíticos de 15 elementos em 634 amostras de sedimento de corrente. B, Ba, Ca, Mg, Ni, Ti, Y e Zr, determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e Cr, Mn, Cu, Pb, Zn, F e Fe, determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, Método de Ward (1963) para agrupamento e 1-Pearson-r como medida de distância.



O grupo 1, Pb-Cu-Zn-Ti pode ser atribuído a processos de adsorção em minerais de argila da fração fina do sedimento. A uma distância de amalgamação de 1.2 este grupo se liga ao grupo 3, formado por F e B, que também pode resultar do mesmo processo de adsorção em argilas.

O grupo 2, com a presença de Fe e Mn, pode ser facilmente atribuído à ligação com hidróxidos de Fe e Mn no sedimento. Mas pode-se também, observando uma distância de amalgamação menor – 0,8, subdividi-lo em 2 subgrupos: Mg-Cr-Ni e Ba-Ca-Mn. O primeiro sugere fortemente a fonte primária para esses elementos: minerais ferromagnesianos nas rochas máficas e ultramá-

ficas da área; e o segundo subgrupo, além da já citada ligação com hidróxidos de Fe-Mn, tem a associação mais estreita entre Ba e Ca, elementos que se substituem na rede cristalina de alguns minerais.

Com a distância de amalgamação incrementada para 1,2 tem-se a ligação do grupo 4 com o grupo 2. Mas considerado isoladamente, o par Zr-Y pode também resultar da presença, no sedimento, de minerais em que os dois elementos ocorrem, como o zircão, que tem uma relação isoestrutural com xenotímio (fosfato de Ítrio - YPO_4), (DEER, HOWIE; ZUSSMANN, 1969).

CONCLUSÕES

Nas dosagens de Fe, Ni e Cr, os métodos que empregaram as técnicas ICP OES e FAAS foram precisos e reproduzíveis para os extratores utilizados. Nas dosagens de Mn, Pb e Cu, a ICP OES mostrou ser mais precisa e reproduzível, principalmente quando os teores dos elementos apresentaram-se baixos. Esse fato pode ser explicado pelo menor limite de detecção da ICP OES em relação à FAAS.

O método que empregou a ICP OES para a dosagem de Cd, Cu, Ti, Mo e Sc, extraídos por 4 ácidos (HCl+HClO₄+HNO₃+HF) foi estatisticamente diferente em relação ao que fez uso de HNO₃+HCl. Essa constatação compromete a interpretação dos resultados gerados por ICP OES, com base nos níveis críticos gerados a partir da FAAS.

O uso do método da padronização interna para melhorar a precisão e exatidão em espectrometria de absorção atômica com atomização em chama, apesar de pouco explorado na literatura, permite minimizar os erros resultantes de alterações nas variáveis instrumentais e/ou operacionais, que modificam as condições de atomização e absorção da radiação: temperatura da chama, composição da chama, composição da amostra, taxa de aspiração e nebulização, potência da fonte de radiação etc., melhorando o desempenho analítico (FERNANDES et al., 2003).

As concentrações dos elementos e a presença das frações finas podem estar relacionadas com o período da amostragem, principalmente seco, uma vez que a redução do volume de água promove uma concentração dos elementos e a mobilidade de alguns é reduzida.

Os elementos Mg, Cr, Ni, Ba, Ca são fortemente correlacionados com o Fe e Mn. Desta maneira, as formas oxi-hidróxidos de Fe/Mn podem ser um dos mecanismos de adsorção desses elementos nas frações mais finas dos sedimentos de corrente.

A boa correlação entre Y e Zr comprova o fato de que eles estão associados à geologia da área.

A análise de agrupamento hierárquico (*cluster analysis*) mostrou-se muito eficiente ao permitir a visão dos níveis de relação entre conjuntos de elementos.

REFERÊNCIAS

- AMBRIZZI, T. et al. **Cenários regionalizados de clima no Brasil para o século XXI**: projeções de clima usando três modelos regionais: relatório 3. Brasília: MMA, 2007.
- ALMEIDA, F.F.M. O Cráton do São Francisco. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 7, n. 4, p.349 - 364, 1977.
- BOAVENTURA, G. R. Performance do Espectrômetro de Emissão com Plasma (ICP), Spectroflame FVM03, para determinação de 20 elementos químicos nas amostras de referência geoquímica DNC-1, W-2, UNB-B1, UNB-G2. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, São Paulo, 1991. **Resumos**, São Paulo: SBGq, v.2, p. 423-426, 1991.
- BRAZÃO, J.; ARAÚJO, A. P. Vegetação. In: BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Projeto RADAMBRASIL**: Folha SD. 24 Salvador. Rio de Janeiro, p. 405-464, 1981. (Levantamento de Recursos Naturais, 24).
- BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **An Introduction to Rock Forming Minerals**. Londres: Longmans, 1969.
- ENDERS, P. **Multivariate Analysis: hierarchical Cluster Analysis**. UCLA Department of Education. 1998. Disponível em: <http://www.gseis.ucla.edu/courses/ed231a1/notes/2/cluster.html>. Acesso em: 15 mar. 2005.
- FERNANDES, K. G. et al. Padronização Interna em Espectrometria de Absorção Atômica. **Quim. Nova**, v. 26, n.2, p.249-252, 2003.
- FILLIPPINI-ALBA, J. M., CRÓSTA, A. P. E OLIVEIRA, S. M. B. Interpretation of Surface Geochemical Data and Integration with Geochemical Maps and Landsat-TM Images for Mineral Exploration from a Portion of the Precambrian of Uruguay. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 31, n. 2, p. 123-130, 2001.
- FORMOSO, M. L. L. Some topics on geochemistry weathering: a review. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.78, n.4, p.809-820, 2006.
- GUEDES, J. de A. Geoquímica e meio Ambiente. **GEOTemas**, Pau dos Ferros, Rio Grande do Norte, Brasil, v 2, n. 1, p. 145-151, jan/jun., 2012.
- KING, L. C. Geomorfologia do Brasil Oriental. **Revista Brasileira de Geografia**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 2, p. 147 - 273, 1956 .
- LICHT, O. A. B. **Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos**. Rio de Janeiro: CPRM, 1998.
- MATSCHULLAT, J; OTTENSTEIN, R.; REIMANN, C. Geochemical background - can we calculate it?. **Environmental Geology**, v.39, n.9, p.990-1000, 2000.
- MASCARENHAS, J. de F. ; SILVA, E.F.A., **Greenstone Belt de Mundo Novo**:

caracterização e implicações metalogenéticas e geotectônicas do Craton do São Francisco. Salvador: CBPM. (Série Arquivos Abertos, 5). 1994.

MIRLEAN, N.; TELLES, R. M.; DUARTE, G. M. O que é geoquímica de paisagem? **Geosul**, v.21, n.41, 30-37, 2006.

MOURA, M. C. S.; LOPES, A. N. C.; MOITA, G. C.; MOITA NETO, J. M. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Química Nova**, v.29, n.3, p.429-435, 2006.

RANGEL, P. A.; SOARES, J. V. Prospecção Geoquímica Regional por Sedimento de Corrente na Folha Lajedinho-Bahia. In: CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOLOGIA, 39, 1996. Salvador. **Anais**, v. 3, 1996.

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

SILVA, G. B. et al. Pedologia. In: BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Projeto RADAMBRASIL**: Folha SD. 24 Salvador. Rio de Janeiro: DNPM, 1981. (Levantamento de Recursos Naturais, 24).

SOARES, J. V. **Projeto Lajedinho-Ipirá**: Folha Lajedinho. Salvador: CBPM. 1999.

SOUZA FILHO, F. Variabilidade e mudança climática nos semi-áridos brasileiros. In: TUCCI, C. E.; BRAGA, B. **Clima e recursos hídricos no Brasil**. Porto Alegre: Associação Brasileira de Recursos Hídricos FBMC/ANA, 2003. V. 9, p. 117-161.

WARD, J. H. Hierarchical grouping to optimize an objective function. **J. American Stat. Assoc.**, v. 58, p. 236-245, 1963.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3th ed. Weinheim: VHC, 1999.

ZHANG, C. e SELINUS, O. Statistics and GIS in environmental geochemistry – some problems and solutions. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 64, p. 339-354. 1998.