3. MÉTODOS

Neste capítulo vão ser apresentados os materiais e métodos usados na elaboração deste trabalho. As principais razões da sua escolha foram já apresentadas no capítulo introdutório e pode dizer-se que são essencialmente um reflexo da filosofia de trabalho e das recomendações propostas no relatório final do projecto nº 259 do IGCP (DARNLEY *et al*., 1995). Novas razões serão apresentadas neste capítulo.

A utilização de sedimentos de corrente como meio de amostragem foi considerada prioritária, dadas as recomendações do Projecto nº 259, bem como os bons resultados obtidos em trabalho experimental prévio (FERREIRA, 1993). As razões já foram anteriormente discutidas, não sendo no entanto demais frisar algumas das vantagens deste material:

- normalmente mostra boa representatividade da bacia de drenagem, mesmo com amostras pequenas e em pequeno número;
- a correlação entre a sua composição e a do "bedrock" é boa;
- é um meio de amostragem possível de praticar em quase todo o mundo;
- a experiência na sua utilização como meio de amostragem é muito grande, sendo o meio mais usado hoje em dia;
- a sua colheita é simples, pode ser barata e não requer meios humanos especializados;
- a experiência mostra que os dados geoquímicos relativos a sedimentos de corrente podem ser usados para fazer a cartografia no nosso país, para um grande número de elementos químicos com diferentes comportamentos geoquímicos (ex.: FERREIRA, 1993);

Em contrapartida, este meio de amostragem também apresenta algumas desvantagens:

- a rede de linhas de água pode ser irregular ou mesmo inexistente;

- os sedimentos podem representar só certas áreas de erosão ou representar apenas sedimentos argilosos da bacia;
- as fracções finas, normalmente utilizadas, podem ser difíceis de encontrar;
- são facilmente contamináveis em áreas de utilização humana;
- o material orgânico e os óxidos e hidróxidos de ferro precipitados podem afectar os resultados.

AMOSTRAGEM

A localização e distribuição dos locais de amostragem foram planeadas por forma a se colherem 4 a 5 amostras em cada carta topográfica à escala 1:50 000, por forma a que se obtivesse uma densidade de amostragem entre 1 local por cada 130 a 160 km^2. A rede de drenagem e acessibilidades foram as maiores condicionantes na escolha destes locais. A densidade de amostragem final foi cerca de 1 local / 135 km^2, com os locais de amostragem distribuídos numa rede irregular estratificada em toda a área do país (Fig. 19).

Em cada carta topográfica, que tem uma área de 640 km^2, e com base na informação referida acima, foram escolhidas para amostrar, sempre que possível, pequenas sub-bacias de 30 a 40 km^2, representativas da área da respectiva carta (Fig. 20).

O número de amostras colhidas nas diversas sub-bacias de todo o território continental português foi de 653.

Foram previamente preparados e numerados grandes sacos de plástico para cada local de amostragem. No campo, os sacos eram retirados por ordem numérica, ficando cada local de amostragem identificado à medida que o trabalho de campo avançava. Cada local de colheita previamente estabelecido, era agora numerado na respectiva carta topográfica.

Com a ajuda de uma pá de aço inoxidável colheram-se as amostras que geralmente pesavam entre 3 e 10 kg. Esta grande diferença no peso das amostras deveu-se sobretudo à grande variação das características do sedimento quanto à granulometria, de local para local e sabendo-se à partida que a quantidade de material colhido deveria ser tal que permitisse obter-se pelo menos uns 100 gramas de material fino.

Em cada sub-bacia amostrada tiraram-se notas sobre as características do local e área envolvente numa caderneta de campo. Para além da identificação e localização do local de amostragem e data da colheita, foram apontadas características gerais tais como as condições atmosféricas, o tipo de relevo da área envolvente, densidade e tipo de vegetação, existência ou não de terrenos agrícolas, aglomerados populacionais, indústrias, estradas, caminhos de ferro, linhas de alta tensão; tiraram-se notas também sobre as características da linha d'água propriamente dita, especialmente sobre a água (no caso de a linha d'água não estar completamente seca) designadamente a corrente, odor, coloração, turvação, vida animal e vegetal e sobre os sedimentos tais como as características granulométricas, particularmente sobre a abundância de finos, cor, odor, matéria orgânica e quantidade amostrada.

Foram tomadas todas as medidas possíveis para evitar qualquer tipo de contaminação e para que as amostras não perdessem a sua identificação. Para além da pá de aço inoxidável, dos sacos de plástico, caderno de campo e cartas topográficas 1:50 000, foi também utilizado etiquetas de papel (escritas a lápis) que colocadas dentro de cada um dos sacos, serviu para identificar as amostras; "fio de norte" para fechar os sacos e marcador indelével para referenciar os sacos.

Em cada local de amostragem colheram-se amostras compósitas. A obtenção deste tipo de amostras fez-se por colheita de cinco sub-amostras de material superficial (até 25 cm) tão representativo quanto possível do que constitui o sedimento activo da linha d'água, ao longo de uns 50 a 150 metros da mesma, dependente das condições existentes em cada local de amostragem. Estas sub-amostras foram colocadas num só saco de plástico, conforme indicação em parágrafo anterior. O facto de se terem colhido várias sub-amostras deverá fazer aumentar a representatividade da amostra colhida num dado local de amostragem.

Para efeitos de controlo de qualidade da amostragem foram colhidas amostras duplas de campo, de 10 em 10 locais de amostragem. Cada uma delas foi colhida de forma idêntica à original (Fig. 20) mas com pontos de amostragem alternados com esta e colocada em saco separado, convenientemente identificado.

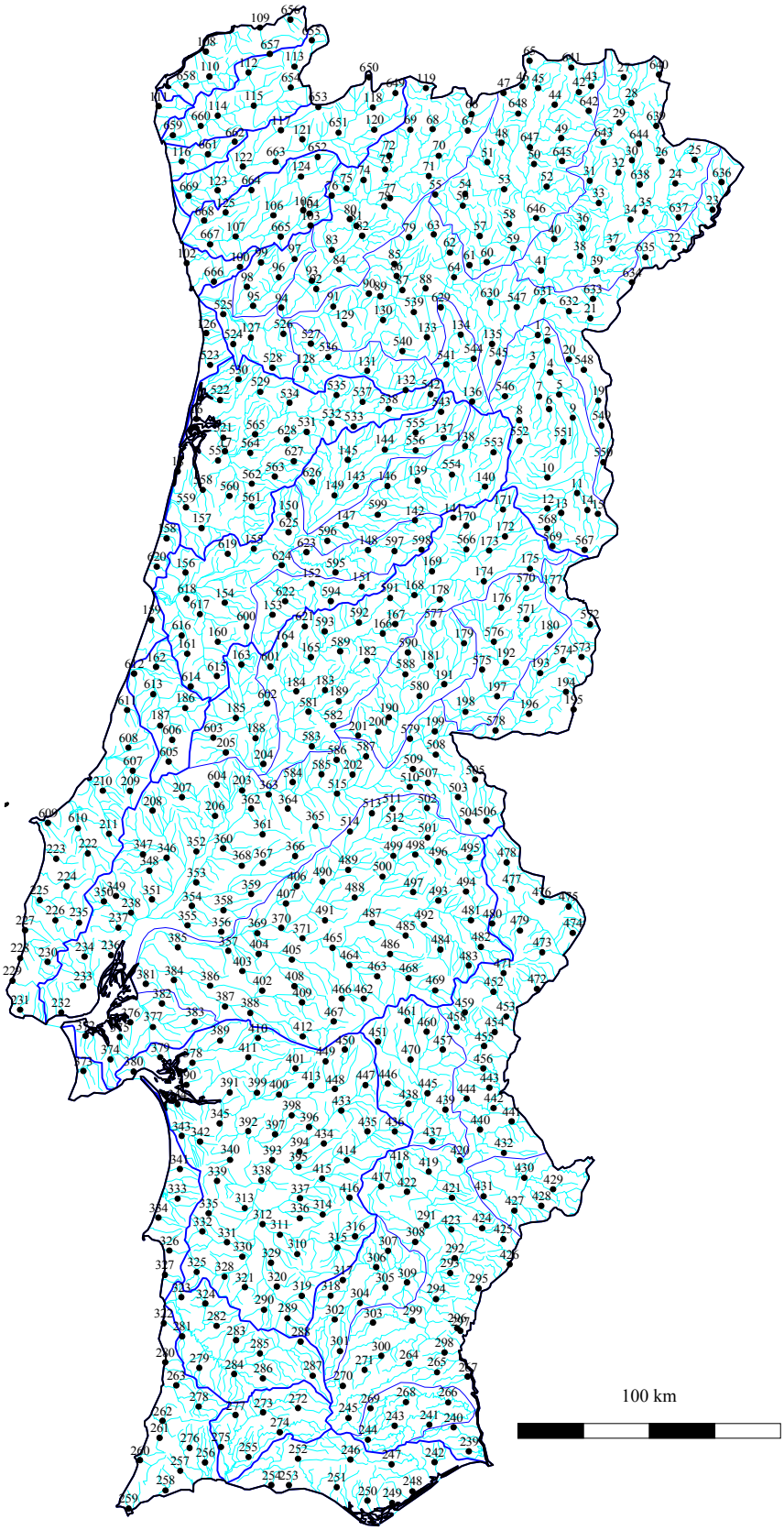

Fig. 19 – Localização e número das amostras

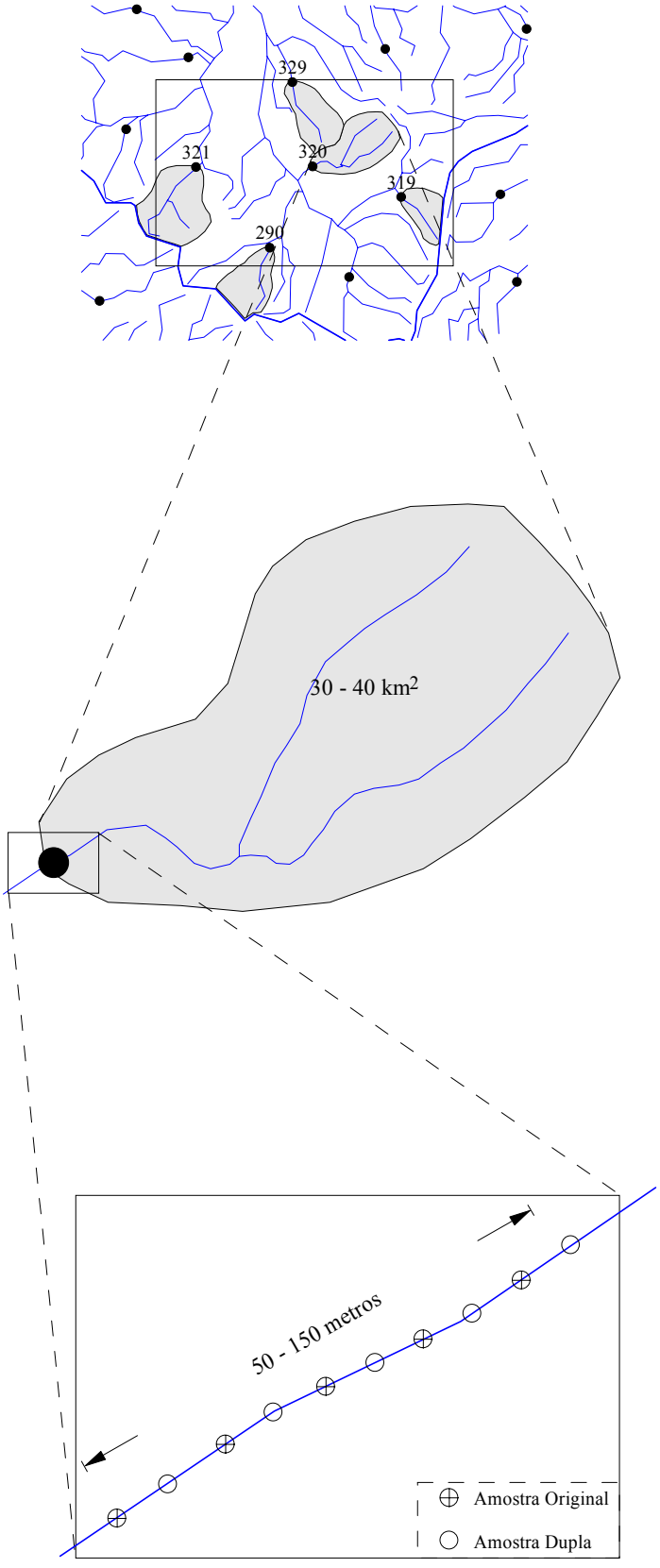

Fig. 20 - Esquema geral da amostragem

A amostragem foi realizada em três fases: A primeira durante 1993-1994, cobrindo a parte Norte de Portugal com uma densidade de amostragem irregular (amostras numeradas de 1 a 100 e 102 a 211); a segunda foi levada a cabo em 1994-1995, cobrindo a área sul de Portugal, com uma rede de amostragem irregular estratificada (amostras 222 a 515) e a terceira foi realizada em 1996, com o intuito de estratificar a amostragem e equilibrar a densidade de amostragem na área Norte de Portugal (amostras 521 a 669).

PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

De acordo com as recomendações do Projecto nº 259 (DARNLEY *et al*., 1995), relativa à fracção granulométrica a usar, e de acordo com os resultados de FERREIRA (1993) foi decidido utilizar-se a fracção <188 μm (<80 mesh). É de notar que esta é a fracção mais utilizada em levantamentos geoquímicos de sedimentos de corrente (e.g. ROSE *et al*., 1979; W.E.G.S. 1990); por outro lado, embora uma fracção mais fina (p.ex.: <63 μm) fosse mais recomendável, a obtenção de quantidades razoáveis desta fracção seria mais problemática, em especial em sub-bacias que se desenvolvem em terrenos arenosos bem calibrados e em zonas graníticas montanhosas, onde as linhas d'água têm percursos de características jovens, apresentando por isso sedimentos mal calibrados mas com predominância de granulometrias mais grosseiras.

Neste projecto de mapeamento geoquímico regional foi decidido fazer-se a preparação física de todas as amostras no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. Foi realizada em três fases, em sequência das mesmas três fases de campo, tendo havido o cuidado de estabelecer previamente os critérios e procedimentos a ter em conta para a execução desta preparação, apresentados de forma esquemática na figura 21.

As amostras, colocadas em tabuleiros de plástico, foram secas em estufa limpa a uma temperatura nunca superior a 40ºC. Numa sala limpa, com mecanismo de extracção de poeiras, efectuou-se a homogeneização e o quarteamento. Dois quartos opostos da amostra foram arquivados em saco de plástico novo. O peneiramento da outra metade da amostra foi levado a efeito com malha de nylon de 80 mesh (188 μm), em recipientes de plástico. A

fracção <188 µm foi acondicionada em frascos de plástico esterilizados e novos, de 100 ml, devidamente referenciados, enquanto que a fracção superior foi rejeitada.

Usaram-se equipamentos, ferramentas e contentores apropriados durante toda a sequência de preparação física das amostras, por forma a evitar contaminação. É de referir em particular que todos os utensílios utilizados foram lavados, secados e limpos com álcool etílico, após o peneiramento de cada amostra.

Todas as amostras de campo, independentemente de serem originais ou duplicados, sofreram o tratamento físico descrito nos parágrafos anteriores.

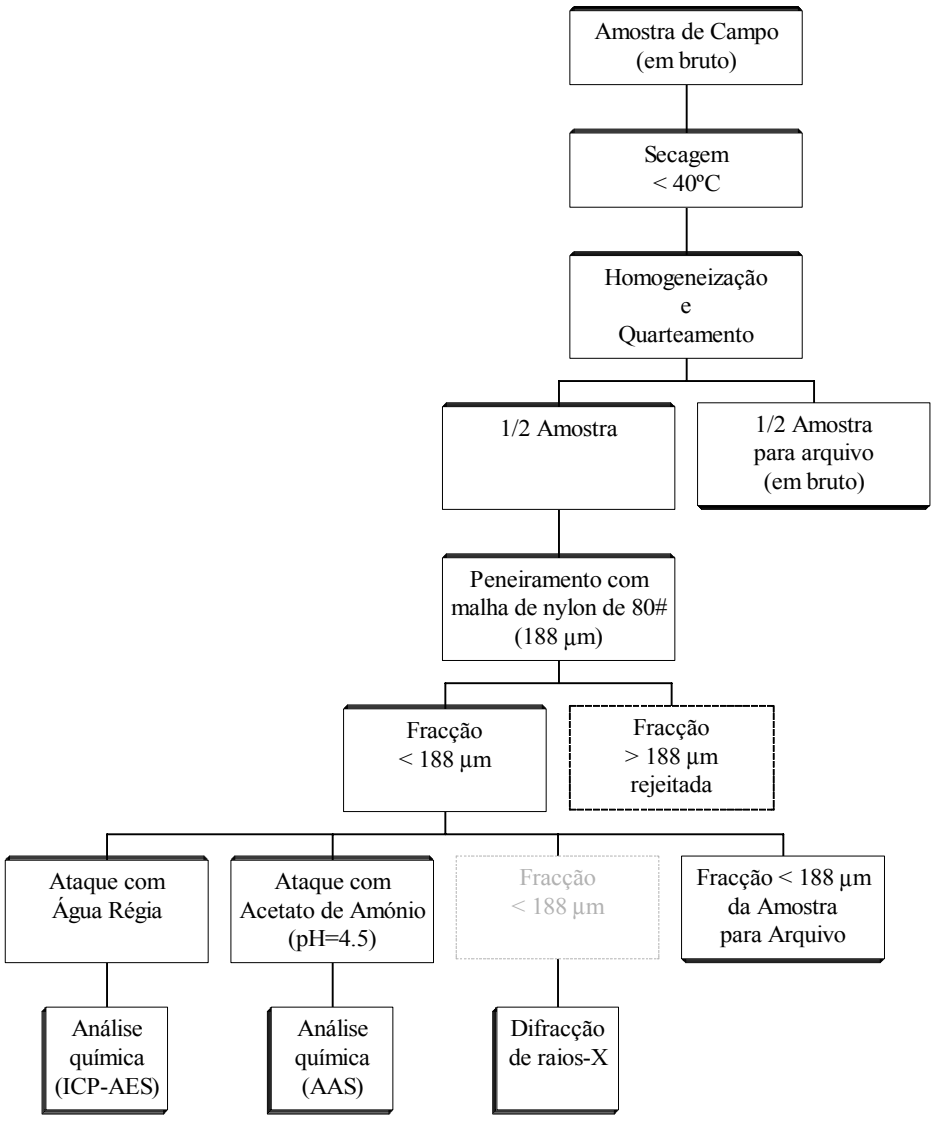

Fig. 21 - Fluxograma da preparação das amostras

ANÁLISE

Utilizaram-se dois métodos de preparação e análise químicas. No primeiro caso as amostras foram decompostas com Água Régia seguido de análise química por "Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry" (ICP-AES); no segundo, fizeram-se análises por "Atomic Absorption Spectrometry" (AAS) depois de se terem atacado as amostras com Acetato de Amónio tamponizado a pH 4.5.

Foi ainda realizada uma terceira análise por Difracção de Raios-X, sobre a fracção <188 μm dos sedimentos de corrente.

A preparação e análise químicas para cada um dos casos mencionados foram realizadas sempre no mesmo laboratório. No primeiro caso o procedimento foi realizado em três fases, tantas quantas as fases de campo, o que representa uma desvantagem, devido a possíveis derivas relacionadas com variações temporais nas variáveis do laboratório. Para minorar este problema foram incluídas na segunda e terceira fases amostras da primeira, o que possibilitou a avaliação e correcção da referida deriva. No segundo caso a preparação e análise químicas foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro, numa única fase.

Além dos habituais processos de rotina de controlo de qualidade levadas a cabo pelo laboratório, o próprio projecto tem procedimentos que seguem as recomendações do projecto nº 259 do IGCP (DARNLEY *et al*., 1995) e que consiste na introdução de duplicados de campo e de duplicados analíticos com uma taxa de 1 em cada 10, bem como na prévia renumeração aleatória das amostras antes do ataque e análise químicos.

Água Régia + ICP-AES

A digestão com Água Régia é o método de ataque químico mais usado em estudos ambientais de metais pesados.

Este não é um ataque total, isto é, não dissolve totalmente todos os minerais presentes em amostras de solo e sedimentos de corrente. A capacidade de digestão varia de

elemento para elemento e depende da mineralogia do material que compõe a amostra. Dissolve totalmente a maioria dos sulfuretos, óxidos, minerais de argila e minerais secundários formados durante os processos de formação dos solos e transporte de sedimentos. São também libertados elementos ligados à matéria orgânica. No entanto, a maioria dos minerais silicatados não são dissolvidos.

Este tipo de digestão pode, pois, ser usado para nos dar uma ideia da amplitude máxima de elementos que pode ser libertada dos solos ou sedimentos em condições de acidez extrema, isto é, permite extrair a "fase móvel" dos elementos, habitualmente associada à fracção fina dos sedimentos de corrente (ROSE *et al*., 1979; THOMPSON, 1983; CHAO & SANZOLONE, 1992).

Apesar de o projecto nº 259 do IGCP (DARNLEY *et al*., 1995) indicar a dissolução "total" como prioritária, no que diz respeito ao ataque químico, optou-se pela dissolução com Água Régia em detrimento daquela, devido à forte componente ambiental que este trabalho apresenta.

Segundo informação do laboratório comercial canadiano (ACME Laboratory) onde foi realizado a dissolução com Água Régia, a preparação química consistiu no ataque de 0.500 gramas de amostra com 3 ml de Água Régia (HCl + HNO_3, nas proporções 3:1) a 95ºC durante 1 hora, seguido de diluição com água destilada até perfazer 10 ml. Ainda segundo o laboratório, este ataque é parcial para Mn, Fe, Sr, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, B, V e W e limitado para Na, K e Al.

As soluções obtidas após dissolução com água régia, foram analisadas por espectrometria de emissão atómica (espectrómetro Jarrel Ash) com plasma de indução acoplado, método vulgarmente conhecido por "espectrometria ICP" ou mais simplesmente por "ICP-AES" e cujos fundamentos e capacidades do método estão descritos por vários autores (e.g. JARVIS & JARVIS, 1992; PINTO, 1977). Tal como o ataque químico, também esta análise química foi, naturalmente, efectuada em três fases.

Os elementos analisados (32) foram os que constam na tabela II, onde se apresentam também os limites de detecção indicados pelo laboratório em cada uma das fases analíticas. É de destacar que alguns dos elementos analisados - Ag, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Tl

e Zn - fazem parte do grupo dos chamados "priority pollutant metals" (GLANZMAN & CLOSS, 1993), e outros aqui não incluídos apresentam interesse económico e/ou de interesse ambiental, nomeadamente Au, Bi, Co, La, Mn, Mo, P, Th, Ti, U e W.

O mercúrio analisado na primeira fase do projecto foi analisado por um método diferente – espectrometria de absorção atómica (AAS) sem chama (VIETS & O'LEARY, 1992), para o qual o limite de detecção (5 ppb) e sensibilidade analítica são completamente diferentes dos mesmos parâmetros das fases seguintes, em que as amostras foram analisadas por "ICP-AES" (limite de detecção 1 ppm).

Devido a estas diferenças os dados da 1ª fase não são comparáveis com os obtidos nas 2ª e 3ª fases. Por este motivo, este elemento não será objecto de avaliação, estudo ou discussão no decorrer deste trabalho.

Tabela II
Limites de Detecção indicados pelo laboratório para 32 elementos em cada uma das três fases de análise

Elemento	Limites de detecção			Elemento	Limites de detecção		
	1ªfase	2ªfase	3ªfase		1ªfase	2ªfase	3ªfase
Ag ppm	0,1	0,3	0,3	**Mg** %	0,01	0,01	0,01
Al %	0,01	0,01	0,01	**Mn** ppm	2	2	2
As ppm	2	2	2	**Mo** ppm	1	1	1
Au ppm	2	2	2	**Na** %	0,01	0,01	0,01
B ppm	2	3	3	**Ni** ppm	1	1	1
Ba ppm	1	1	1	**P** %	0,001	0,001	0,001
Bi ppm	2	2	3	**Pb** ppm	2	2	2
Ca %	0,01	0,01	0,01	**Sb** ppm	2	2	3
Cd ppm	0,2	0,2	0,2	**Sr** ppm	2	2	2
Co ppm	1	1	1	**Th** ppm	2	2	2
Cr ppm	1	1	1	**Ti** %	0,01	0,01	0,01
Cu ppm	1	1	1	**Tl** ppm	5	5	5
Fe %	0,01	0,01	0,01	**U** ppm	5	5	8
Hg *	5 ppb	1 ppm	1 ppm	**V** ppm	2	2	2
K %	0,01	0,01	0,01	**W** ppm	1	2	2
La ppm	1	1	1	**Zn** ppm	1	1	1

* Na 1ª fase o Hg foi analisado por espectrometria de absorção atómica sem chama
As restantes indicações são referentes a análises por espectrometria de emissão atómica-ICP

Acetato de Amónio ($AcNH_4$) + AAS

Adicionalmente à dissolução com Água Régia foi também efectuado a extracção química com Acetato de amónio ($AcNH_4$) 1M tamponizado a pH 4.5. Este ensaio que é mais fraco que o anterior, foi usado para definir o teor dos elementos facilmente extraível, isto é, fundamentalmente os catiões de troca. Segundo CARDOSO FONSECA (1982) a utilização deste reagente em zonas mineralizadas pode levar a resultados diferentes, em função do comportamento das fases minerais presentes nas amostras. Este autor mostrou que para além dos catiões de troca e carbonatos, outras fases minerais podem ser dissolvidas, tais como alguns minerais de cobre (malaquite, cuprite e parcialmente o chrisocolo), de zinco (smithsonite e willemite) e de chumbo (cerusite, anglesite, piromorfite e parcialmente a coronadite).

A dissolução foi efectuada juntando a 1 grama de amostra, 20 ml de $AcNH_4$ 1M a pH 4.5 (ajustado com ácido acético) num tubo de vidro. Depois de fechado com rolha de polietileno, foi a agitar a 140 rpm em posição horizontal, durante 10 horas. Seguiu-se centrifugação a 4000 rpm durante 5 minutos e filtragem. A solução foi colocada num balão volumétrico de 25 ml, onde se perfez até este volume com acetato de amónio a pH 4.5.

Analisaram-se as soluções obtidas, após dissolução com $AcNH_4$, por Espectrometria de Absorção Atómica com Chama (AAS) com um espectrofotómetro GBC 600 (PARSONS *et al*., 1983). Apesar de não ter sido possível analisar por este método um lote de elementos tão vasto quanto o anterior, foi, no entanto, possível escolher o Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, dos quais os últimos cinco estão incluídos na lista dos já citados "priority pollutant metals".

Difracção de Raios-X (DRX)

Considerou-se conveniente fazer uma caracterização, em termos mineralógicos, da fracção <188 μm (<80 mesh) das amostras de sedimentos de corrente colhidas em todo o país. Para cumprir este objectivo, 140 (cerca de 20 %) do total de 653 amostras foram

analisadas, por difracção de raios-X (DRX). As amostras a analisar foram escolhidas aleatoriamente, mas de forma a que as áreas das unidades geoestrututais bem como dos principais tipos de rocha existentes em Portugal ficassem proporcionalmente representados.

A técnica analítica DRX fornece informações precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos minerais presentes nas amostras, para além de ser rápida, versátil e não destrutiva (GOMES, 1988). Os difractogramas foram obtidos com um equipamento Philips, formado por um gerador PW 1130/90, goniómetro PW 1050/70, unidade de comando PW 1710 e registador PM 8203. A radiação utilizada foi KαCu (λ= 1.5405 Å) obtida a 20 mA e 30 Kv, a velocidade do goniómetro foi de 1º / minuto e a velocidade do papel de registo foi de 1 cm / min.

Este método de análise permite, por um lado, determinar qualitativamente quais os minerais presentes na amostra e, por outro, fazer uma determinação semiquantitativa através da interpretação dos difractogramas. Esta foi realizada seguindo-se os critérios recomendados por SCHULTZ (1964) e THOREZ (1976).

QUALIDADE DOS DADOS

A interpretação de dados geoquímicos regionais é baseada em informação derivada de análises químicas de amostras processadas numa sucessão de estádios. A qualidade da interpretação depende da qualidade da informação produzida nestes estádios para além da perícia do intérprete. Todos os estádios, desde a amostragem até à análise, introduzem variabilidade nos dados finais. O padrão e distribuição natural dos elementos são sempre de alguma forma distorcidos. As variabilidades de amostragem e analítica não podem ser totalmente removidas mas podem ser minimizadas. É essencialmente sobre este tipo de problemas que incidiremos neste sub-capítulo.

O efeito da heterogeneidade local ou erro de amostragem pode ser minorado colhendo-se várias sub-amostras no local de amostragem – Amostragem Compósita (Fig. 20). Uma amostra compósita reflecte melhor o nível médio local dos teores nos elementos do que uma amostra simples, sendo consequentemente mais representativa do local. Este procedimento de amostragem é o mais recomendado, particularmente em levantamentos

regionais, onde se pretende definir padrões geoquímicos de larga escala. Este tipo de amostragem reduz a necessidade de análises sem que haja incremento nos custos da amostragem ou perda de informação significativa, se a compararmos com análises de amostras simples (GARRETT & SINDING-LARSEN, 1984).

O uso de réplicas de amostragem (Fig. 20) e analíticas foi outro dos procedimentos levados a cabo neste trabalho. Estas réplicas permitem estimar e comparar as respectivas componentes de variância, através do modelo de réplica em dois estádios, representado na figura 22 (GARRETT & GOSS, 1979 e 1980).

A renumeração aleatória das amostras antes da análise é um procedimento aconselhável, uma vez que remove eventuais relações sistemáticas entre a ordem de análise e localização geográfica. Através da renumeração aleatória as variações sistemáticas do nível analítico são transformadas em variabilidade analítica, aumentando-a.

Para a avaliação da qualidade dos resultados analíticos, foram usados diversos procedimentos matemáticos, cujas fórmulas matemáticas são apresentadas na tabela III.

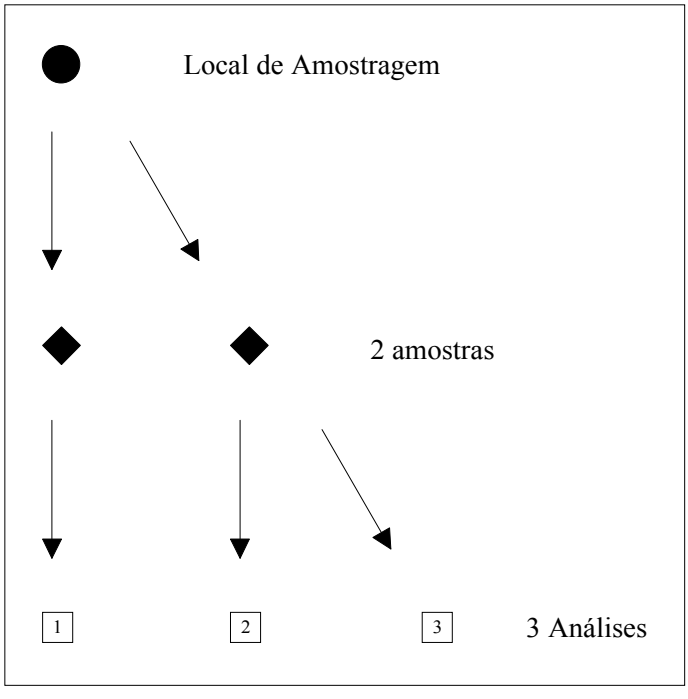

Fig. 22 - Modelo não balanceado de dois níveis
1 - análise da amostra original
2 - análise do duplicado de campo
3 - análise de réplica analítica do duplicado de campo

Tabela III

Lista de fórmulas usadas para a discussão da qualidade dos resultados analíticos

$$\sigma_D^2 = \sigma_N^2 + \sigma_{SA}^2 \quad .....(1)$$

$$\sigma_{SA}^2 = \sigma_S^2 + \sigma_A^2 \quad .....(2)$$

$$\sigma_D^2 = \frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(X_{1i} - \overline{X}_1)^2 \quad .....(3)$$

$$\sigma_{SA}^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{(X_{1i} - X_{2i})^2}{2} \quad .....(4)$$

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\frac{(X_{2i} - X_{3i})^2}{2} \quad .....(5)$$

$$F_1 = \frac{\sigma_D^2}{\sigma_{SA}^2} \quad .....(6)$$

$$F_2 = \frac{\sigma_{SA}^2}{\sigma_A^2} \quad .....(7)$$

$$R_{SA}\% = \frac{1.98\sigma_{SA}}{\overline{X}_1}100 \quad .....(8)$$

$$R_A\% = \frac{1.98\sigma_A}{\overline{X}_3}100 \quad .....(9)$$

$$V_N\% = \frac{\sigma_D^2 - \sigma_{SA}^2}{\sigma_D^2}100 \quad .....(10)$$

$$V_{SA}\% = \frac{\sigma_{SA}^2}{\sigma_D^2}100 \quad .....(11)$$

$$V_A\% = \frac{\sigma_A^2}{\sigma_D^2}100 \quad .....(12)$$

$$V_S\% = \frac{\sigma_{SA}^2 - \sigma_A^2}{\sigma_D^2}100 \quad .....(13)$$

$$d_{m1}\% = \frac{2}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{X_{1i} - X_{2i}}{X_{1i} + X_{2i}}\right|100 \quad .....(14)$$

$$d_{m2}\% = \frac{2}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{X_{2i} - X_{3i}}{X_{2i} + X_{3i}}\right|100 \quad .....(15)$$

$$P_r\% = \left|\frac{\mu - \overline{X}}{\mu}\right|100 \quad .....(16)$$

$$R_a\% = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}}{\overline{X}}100 \quad .....(17)$$

σ_D^2 = Variância total dos dados

σ_N^2 = Variância natural ou geoquímica dos dados

σ_{SA}^2 = Variância de amostragem e analítica

σ_S^2 = Variância de amostragem

σ_A^2 = Variância analítica

F_1 e F_2 = Análise de variâncias (serve para testar se o denominador é significativamente inferior ao numerador, para um determinado nível de significância) (KRUMBEIN & GRAYBILL, 1965)

N = Número de duplicados de campo (equações 3 e 4) ou de duplicados analíticos (equação 5)

$\overline{X}_1$ = Média das N amostras de rotina

$\overline{X}_2$ = Média dos N duplicados de campo

$\overline{X}_3$ = Média dos N duplicados analíticos

X_{1i} = Teor na amostra de rotina i

X_{2i} = Teor no duplicado de campo i

X_{3i} = Teor no duplicado analítico i

R_{SA}% = Reprodutibilidade de amostragem e analítica, para um nível de 95 %

R_A% = Reprodutibilidade analítica, para um nível de 95 %

V_N% = Variância relativa natural ou geoquímica dos dados

V_{SA}% = Variância relativa de amostragem e analítica

V_A% = Variância relativa analítica

V_S% = Variância relativa de amostragem

d_{m1} = Diferença média relativa entre amostras e duplicados de amostragem

d_{m2} = Diferença média relativa entre duplicados de amostragem e duplicados analíticos

GL = Graus de Liberdade (N-1 na equação 3 e N na equação 4 e 5)

P_r% = Medida da Precisão analítica (com base no padrão de laboratório)

R_a% = Reprodutibilidade analítica (com base no padrão de laboratório)

μ = valor verdadeiro do padrão de laboratório (equação 16)

X_i = Teor "lido" em cada uma das determinações i do padrão de laboratório (equação 17)

$\overline{X}$ = média aritmética das n determinações do padrão de laboratório (equações 16 e 17)

n = Número de determinações do padrão de laboratório (equação 17)

Nota Foram utilizados os logaritmos dos dados em todas as fórmulas excepto nas equações 14, 15 e 16, nas quais se usaram os dados naturais.

Dados obtidos por Água Régia + ICP-AES

A estimativa da precisão analítica (P_r%), calculada através da equação 16 (Tabela III), e da reprodutibilidade analítica (R_a%), calculada através da equação 17 (Tabela III), foram possíveis graças a três padrões de laboratório - padrão C, padrão C2 e padrão C3 – analisados respectivamente nas fases 1ª, 2ª e 3ª. O número de determinações destes padrões foi de 7 para o padrão C, 11 para o C2 e 6 para o C3 (Tabela IVa). Na tabela IVb são apresentados valores médios da precisão analítica (P_r%m) e reprodutibilidade analítica (R_a%m), que não são mais do que a média dos respectivos valores da tabela IVa, ponderados pelo número de determinações efectuado para cada um dos padrões.

Por iniciativa do laboratório, 24 amostras (7 da 1ª fase, 11 da 2ª e 6 da 3ª) foram reanalisadas, permitindo o cálculo de uma outra medida de reprodutibilidade analítica (R_{RE}%), calculada através das equações 5 e 9 (Tabela III).

Foram colhidas e analisadas amostras duplas em 66 locais de amostragem (cerca de 10 % do total), das quais 22, 29 e 15 correspondem respectivamente às 1ª, 2ª e 3ª fases anteriormenente referidas; de 44 dos 66 duplicados de campo foram enviadas duas porções para análise dando origem a 44 réplicas analíticas. Este último procedimento só foi efectuado nas 2ª e 3ª fases. Com estes duplicados amostrais e analíticos construiu-se a tabela V, onde são apresentados alguns estatísticos que serviram essencialmente para verificar o peso que a variância de amostragem e analítica têm na variância total.

Para a correcção de eventuais diferenças do nível analítico entre os dados das três fases, foi decidido incluir 20 amostras da primeira nas fases seguintes. Esta correcção foi efectuada através de um nivelamento paramétrico (DARNLEY *et al.*, 1995) relativo aos dados da 2ª fase. Com as vinte amostras acima referidas, calculou-se a recta de regressão (y=ax+b) entre os resultados analíticos da 2ª fase (y) e os dados analíticos de cada uma das outras duas fases (x), (ver exemplo do Zn, na figura 23). Na recta calculada para cada elemento e para cada uma das fases a corrigir foi introduzido no "x" cada um dos teores observados obtendo-se o respectivo valor corrigido (y). Os dados de alguns elementos foram previamente logaritmizados, por forma a se obter uma maior homogeneidade da variância.

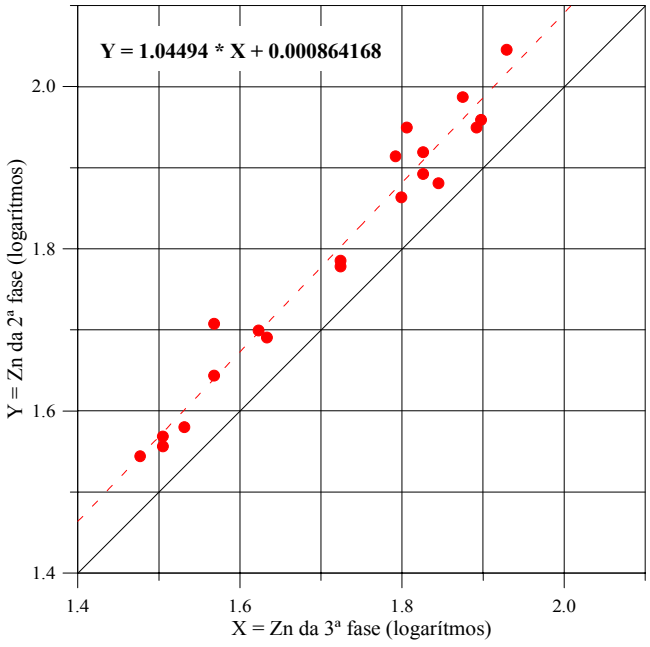

Fig. 23 - Nivelamento paramétrico de resultados analíticis obtidos em fases diferentes. Exemplo da normalização dos dados da 3ª fase relativamente aos da 2ª fase, para o caso do Zn

Como se pode observar na tabela II, os elementos Ag, B, Bi, Sb, U e W apresentam diferenças quanto ao limite de detecção entre as várias fases separadas temporalmente. Para se corrigir esta diferença optou-se por se normalizar todos os dados através de uma simples

subtracção do nível dos teores igual à diferença dos limites de detecção de cada elemento. Esta foi a única correcção efectuada para os elementos em questão uma vez que, como se pode verificar na tabela IVb, qualquer deles apresenta menos de 25 % de amostras com teores superiores ao limite de detecção.

Para efeitos de cálculo de estatísticos, aos teores inferiores ao limite de detecção atribuíram-se valores definidos por LD/2.

Na Tabela IVb são apresentados os 31 elementos analisados, o limite de detecção (LD) já corrigido, o número de amostras com teores inferiores, iguais e superiores ao limite de detecção; a precisão (P_r%m) e a reprodutibilidade (R_a%m) analíticas médias e a reprodutibilidade analítica (R_{RE}%) e o coeficiente F, que serviu para comparar a variância total com a variância de análise das amostras com réplicas. A precisão e as reprodutibilidades foram calculadas para um nível de significância de 5 %.

Para o Tl não foi possível fazer qualquer estimativa de controlo de qualidade através dos padrões pois estes apresentam teores inferiores ao próprio limite de detecção (Tabela IVa). Também não foi possível o cálculo do valor de R_{RE}% para este elemento e para o Au pelo mesmo tipo de problema com as réplicas analíticas.

Observando a tabela IVb constata-se que os elementos Au, Tl, Mo, U, Ag, Sb, W, Bi, Cd, B e Na apresentam teores acima do limite de detecção (LD) em menos de 40 % das amostras e o Ti não ultrapassa os 64 %. Os casos mais graves são os dois primeiros com menos de 1 %; os dois seguintes não apresentam mais de 10 % e dos restantes apenas o Na (38 %) apresenta teores acima do LD em mais de 25 % das amostras. Este facto condiciona a interpretação de qualquer tipo de parâmetro calculado a partir dos teores nas amostras, sendo um indicador negativo da qualidade dos dados analíticos. De referir ainda que o Th (18,8 %) e As (16,5 %) também apresentam algumas amostras com teor igual ou inferior ao LD e Co (3,7 %) e Ni (2,9 %) algumas amostras com teor igual ao LD.

Da tabela IVb pode verificar-se que a precisão analítica média (P_r%m) é, em geral, razoável. De todos os elementos, 21 apresentam um valor de P_r%m inferior a 10 %. Os elementos que apresentam mais fraca precisão (P_r%m superior a 10 %) são W, U, Au, Ti, Na, Sb, K, As e Bi, particularmente os dois primeiros, que apresentam um valor de P_r%m superior a 20 %.

Tabela IVa

Parâmetros analíticos das 7, 11 e 6 determinações respectivamente dos padrões de laboratório C, C2 e C3, analisados durante as determinações de 31 elementos em 653 amostras de sedimentos de corrente em laboratório Canadiano

	Padrão C (1ª fase)					Padrão C2 (2ª fase)					Padrão C3 (3ª fase)				
Elemento	**μ**	**Xm**	**s**	**R_a%**	**P_r%**	**μ**	**Xm**	**s**	**R_a%**	**P_r%**	**μ**	**Xm**	**s**	**R_a%**	**P_r%**
Ag (ppm)	**7,1**	6,9	0,3	7,8	4,3	**6,4**	6,6	0,2	5,0	6,4	**5,8**	5,7	0,2	6,5	5,1
Al (%)	**1,93**	1,88	0,00	0,0	5,1	**2,05**	2,15	0,04	4,0	9,7	**1,90**	1,99	0,06	6,3	8,9
As (ppm)	**40**	41	2	9,9	3,5	**41**	39	2	10,4	9,1	**51**	57	2	6,2	23,1
Au (ppm)	**7**	7	1	16,2	0,0	**8**	7	1	13,7	13,4	**2**	3	1	65,6	49,0
B (ppm)	**36**	33	1	5,6	14,8	**28**	28	2	16,0	1,3	**19**	20	1	10,5	5,2
Ba (ppm)	**177**	184	5	5,0	8,2	**204**	207	7	6,4	3,1	**155**	149	4	4,8	7,4
Bi (ppm)	**20**	19	2	19,1	14,0	**18**	19	2	21,3	12,9	**24**	24	1	8,0	1,4
Ca (%)	**0,48**	0,50	0,01	4,9	9,3	**0,55**	0,56	0,02	6,2	4,5	**0,60**	0,60	0,02	6,0	0,5
Cd (ppm)	**18,0**	17,5	0,8	8,7	5,3	**20,0**	20,6	0,5	4,3	6,3	**23,5**	23,9	0,7	5,9	3,1
Co (ppm)	**30**	31	1	5,7	5,6	**37**	35	1	4,3	10,6	**12**	13	1	8,6	8,2
Cr (ppm)	**58**	59	2	7,1	4,3	**67**	68	1	3,0	3,2	**170**	167	6	7,5	3,5
Cu (ppm)	**60**	58	2	5,7	7,0	**61**	61	1	2,3	0,3	**66**	64	2	6,4	6,9
Fe (%)	**3,96**	3,96	0,00	0,0	0,0	**3,95**	4,01	0,07	3,2	3,2	**3,40**	3,49	0,11	6,1	5,1
K (%)	**0,15**	0,15	0,00	6,3	3,7	**0,14**	0,16	0,01	7,5	25,5	**0,17**	0,16	0,01	6,2	7,7
La (ppm)	**38**	40	1	5,5	12,5	**41**	42	1	3,7	6,5	**19**	18	1	6,9	10,3
Mg (%)	**0,88**	0,92	0,01	1,6	8,3	**1,02**	1,02	0,03	4,9	0,9	**0,64**	0,65	0,02	7,5	3,6
Mn (ppm)	**1040**	1048	8	1,5	1,5	**1196**	1189	28	4,6	1,1	**781**	741	27	7,1	10,0
Mo (ppm)	**19**	18	1	13,5	5,9	**22**	21	0	2,8	9,7	**26**	26	1	9,5	0,0
Na (%)	**0,07**	0,06	0,00	15,2	20,0	**0,06**	0,07	0,00	13,6	23,8	**0,04**	0,04	0,00	0,0	0,0
Ni (ppm)	**70**	70	3	7,5	0,4	**75**	76	3	7,0	2,1	**37**	36	2	9,3	4,4
P (%)	**0,090**	0,090	0,002	4,3	0,6	**0,100**	0,098	0,002	4,9	3,6	**0,090**	0,085	0,002	5,3	10,5
Pb (ppm)	**40**	39	2	10,8	6,3	**40**	40	3	12,4	2,2	**34**	32	3	18,6	10,6
Sb (ppm)	**17**	14	1	7,3	29,6	**17**	17	2	17,9	0,0	**17**	15	2	21,8	26,9
Sr (ppm)	**50**	51	2	5,9	2,2	**52**	54	1	2,2	6,9	**30**	30	1	3,3	2,2
Th (ppm)	**38**	36	2	11,6	11,1	**37**	37	1	5,3	0,0	**19**	18	1	9,1	13,8
Ti (%)	**0,09**	0,08	0,00	9,1	18,7	**0,08**	0,09	0,00	6,6	22,3	**0,10**	0,10	0,01	9,8	6,5
Tl (ppm)	**<5**	-	-	-	-	**<5**	-	-	-	-	**1**	-	-	-	-
U (ppm)	**20**	18	3	35,4	22,4	**21**	20	2	19,6	9,3	**22**	18	2	26,9	38,6
V (ppm)	**58**	60	0	1,2	7,2	**75**	76	1	2,7	1,7	**82**	82	3	6,7	0,8
W (ppm)	**12**	11	1	12,5	18,7	**12**	11	0	5,4	17,8	**20**	25	1	5,0	49,0
Zn (ppm)	**132**	127	3	5,3	7,0	**141**	139	5	6,5	2,3	**165**	165	2	2,8	0,2

μ Valor verdadeiro do respectivo padrão
Xm Média aritmética das determinações de cada um dos padrões
s Desvio padrão das determinações de cada um dos padrões
R_a% Reprodutibilidade analítica de cada um dos padrões (equação 17)
P_r% Precisão analítica de cada um dos padrões (equação 16)

Tabela IVb

Parâmetros analíticos das determinações de 31 elementos em 653 amostras de sedimentos de corrente em laboratório Canadiano

Elemento	LD	Nº Amostras com teor <LD	Nº Amostras com teor =LD	Nº Amostras com teor >LD	P_r%m (p=0.05)	R_a%m	R_{RE}% (p=0.05)	F (p=0.05)
Ag (ppm)	**0,1**	504	78	71	5,5	6,2	**28,2**	**3,4**
Al (%)	**0,01**	-	-	653	8,2	3,4	2,1	205,6
As (ppm)	**2**	67	41	545	11,0	9,2	11,1	33,9
Au (ppm)	**2**	651	1	1	18,4	27,4	-	**-**
B (ppm)	**2**	378	110	165	6,2	11,6	**28,0**	**3,1**
Ba (ppm)	**1**	-	-	653	5,7	5,6	2,3	139,2
Bi (ppm)	**2**	421	102	130	10,3	17,4	**34,0**	**1,0**
Ca (%)	**0,01**	-	1	652	4,9	5,8	2,1	1486,1
Cd (ppm)	**0,2**	405	98	150	5,2	6,0	**30,0**	**2,6**
Co (ppm)	**1**	-	24	629	8,5	5,8	7,8	39,2
Cr (ppm)	**1**	-	-	653	3,6	5,3	3,2	116,2
Cu (ppm)	**1**	-	1	652	3,9	4,3	7,1	40,4
Fe (%)	**0,01**	-	-	653	2,7	3,0	1,4	680,0
K (%)	**0,01**	-	1	652	14,7	6,8	2,3	335,5
La (ppm)	**1**	-	-	652	9,2	5,0	2,9	135,3
Mg (%)	**0,01**	-	2	651	3,7	4,6	1,7	344,8
Mn (ppm)	**2**	-	-	653	3,5	4,3	1,1	492,8
Mo (ppm)	**1**	473	149	31	6,2	7,6	**19,0**	**2,6**
Na (%)	**0,01**	58	345	250	16,7	10,7	7,7	25,9
Ni (ppm)	**1**	-	19	634	2,2	7,7	7,6	50,6
P (%)	**0,001**	-	-	653	4,4	4,8	1,5	319,1
Pb (ppm)	**2**	-	-	653	5,5	13,5	9,9	8,3
Sb (ppm)	**2**	489	90	74	15,4	15,8	**22,7**	**2,9**
Sr (ppm)	**2**	-	1	652	4,3	3,5	3,1	204,2
Th (ppm)	**2**	47	76	530	6,7	8,1	8,8	52,8
Ti (%)	**0,01**	78	160	415	17,3	8,1	2,7	700,2
Tl (ppm)	**5**	645	3	5	-	-	-	**-**
U (ppm)	**5**	601	10	42	20,5	26,0	**16,8**	7,6
V (ppm)	**2**	-	-	653	3,1	3,3	2,4	182,7
W (ppm)	**1**	452	94	107	25,9	7,4	**20,3**	15,3
Zn (ppm)	**1**	-	-	653	3,1	5,2	1,2	360,5

LD Limite de detecção
P_r%m Medida da Precisão analítica média, com base nos três padrões de laboratório (equação 16)
R_a%m Reprodutibilidade analítica média, com base nos três padrões de laboratório (equação 17)
R_{RE}% Reprodutibilidade analítica, com base nas 24 réplicas enviadas pelo laboratório (equação 5)
F Variância total das réplicas/Variância analítica das réplicas; F crítico = 2.0

Os elementos também apresentam razoável reprodutibilidade analítica média (R_a%m), verificando-se, pela tabela IVb, que apenas o Au, U, Bi, Sb, Pb, B e Na têm valores superiores a 10 %, sendo que os três últimos não ultrapassam o valor de 15 %.

Se considerarmos a reprodutibilidade analítica R_{RE}%, esta calculada através de réplicas analíticas de amostras que compõem este trabalho, observa-se que Bi, Cd, Ag, B, Sb, W, Mo, U e As são os elementos com pior reprodutibilidade, embora este último não ultrapasse o valor de 12 %.

Repare-se que os valores de R_{RE}% são em geral inferiores ou iguais aos de R_a%m (Tabela IVb). As excepções mais marcantes são Cd, Ag, W, Mo, B e Bi. É provável que os valores elevados de R_{RE}% apresentados por estes elementos possam ser explicados pelo facto de as amostras que compõem este trabalho apresentarem teores médios próximos do limite de detecção, ao contrário do que acontece com os padrões do laboratório, que apresentam teores claramente acima do limite de detecção. De facto, verifica-se que muitos métodos analíticos têm fraca sensibilidade para distinguir teores perto do LD em certos elementos, mas apresentam boa reprodutibilidade para teores mais elevados (ver como exemplo o caso do As, na figura 24a).

O teste das variâncias (F), mostra que o peso da variância analítica no total da variância das réplicas é baixo para a generalidade dos elementos. As excepções são Ag, B, Sb, Mo e Cd e especialmente o Bi que é o único elemento a apresentar um valor de F inferior ao F crítico.

Com base nos dados referentes aos padrões e réplicas analíticas fornecidas pelo laboratório, podemos dividir os elementos em dois grupos, quanto aos problemas de reprodutibilidade analítica. O primeiro grupo constituído pelos elementos que apresentam baixa reprodutibilidade - Au, U, Bi, Sb, Pb, B e Na e o segundo grupo no qual estão incluídos os elementos com baixa reprodutibilidade analítica mas fundamentalmente para baixos teores - Cd, Ag, Mo e W podendo também ser incluído neste grupo o As. Os restantes elementos Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Sr, Th, Ti, V e Zn apresentam boa reprodutibilidade analítica.

Para avaliar a representatividade dos erros cometidos desde a amostragem até à obtenção dos resultados analíticos seguiu-se fundamentalmente o método proposto por GARRETT (1969 e 1973) recorrendo às equações 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 (Tabela III).

Calcularam-se estimativas para as variâncias dos dados (σ_D^2), de amostragem e análise (σ_{SA}^2) e analítica (σ_A^2), após o que se compararam as duas primeiras (F_1) e as duas últimas (F_2), para verificar respectivamente a importância dos erros no conjunto dos dados e a importância dos erros analíticos no conjunto dos erros considerados. As reprodutibilidades de amostragem e de análise (R_{SA}%) e analítica (R_A%) foram calculadas para um nível de significância de 5 % (equações 8 e 9). Recorrendo às equações 1 e 2 (RAMSEY, 1993) da tabela III fez-se uma estimativa da variância de amostragem (σ_S^2) e da variância natural (σ_N^2). Pelas equações 10, 11, 12 e 13 (Tabela III) calcularam-se as diferentes variâncias relativas. Todos estes estatísticos são apresentados na tabela V.

Os coeficientes F_1 e F_2 foram comparados com os valores extraídos das tabelas de distribuição F (SPIEGEL, 1977 e DAVIS, 1986), em função dos graus de liberdade (GL) e para um nível de significância (p) de 5 %. Os valores de F inferiores ou iguais aos do F crítico (F_{crit}) indicam que a variância do numerador e do denominador são estatisticamente equivalentes (hipótese nula). No caso de F ser superior ao F_{crit} a variância do denominador é estatisticamente menor que a do numerador.

Calcularam-se ainda as diferenças médias relativas entre as amostras e os duplicados de amostragem (equação 14, tabela III) e os duplicados de amostragem e os respectivos duplicados analíticos (equação 15, tabela III). Estas diferenças, apresentadas em percentagem relativamente à média de cada par, são outra forma de "medir" os erros associados à amostragem e análise (d_{m1}) e à análise (d_{m2}).

O Au que não apresenta uma única determinação >LD entre as 176 análises usadas para o calculo das variâncias (66 amostras de campo, 66 duplicados de campo e 44 duplicados analíticos), impossibilitando o cálculo de qualquer estimativa dos erros associados a este elemento, com base nestas amostras. Estimativas das reprodutibilidades e variâncias relativas dos elementos com problemas ao nível do LD são muito condicionadas, especialmente para Tl e Ag, para os quais todas as réplicas analíticas e seus pares apresentam teores inferiores ao LD, excepto dois casos (ver figuras 24 e 25).

Tabela V

Alguns parâmetros estatísticos resultantes da análise de variância

Elemento	Amplitude[1]	F_1[2]	F_2[3]	R_{SA}%	R_A%	R_S%	V_N%	V_{SA}%	V_A%	V_S%	d_{m1}	d_{m2}
Ag (ppm)	0,05*-0,5	*4,4*	39,1	**29,1**	4,6	**28,7**	*77,3*	22,7	0,6	**22,1**	5,7	0,3
Al (%)	0,18-3,02	19,9	3,2	9,7	5,4	8,1	95,0	5,0	1,6	3,5	11,6	6,5
As (ppm)	1*-98	17,4	**1,2**	**19,8**	**18,2**	7,8	94,3	5,7	4,8	0,9	13,0	11,9
Au (ppm)	1*-1*	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B (ppm)	1*-29	*2,4*	1,7	**32,6**	**25,0**	**20,8**	**57,7**	42,3	**25,0**	**17,3**	34,9	21,9
Ba (ppm)	11-308	15,0	5,4	6,9	3,0	6,3	93,3	6,7	1,2	5,4	15,0	6,1
Bi (ppm)	1*-9	**1,2**	**1,0**	**39,1**	**39,1**	2,1	**15,5**	84,5	**84,2**	0,2	44,9	45,2
Ca (%)	0,03-9,70	30,7	4,3	13,9	6,7	**12,1**	96,7	3,3	0,8	2,5	20,7	9,3
Cd (ppm)	0,1*-1,0	*1,8*	**1,2**	**30,8**	**28,5**	**11,6**	**43,5**	56,5	**48,4**	8,1	13,9	12,3
Co (ppm)	1-36	20,4	4,8	11,5	5,3	**10,2**	95,1	4,9	1,0	3,9	14,9	5,9
Cr (ppm)	4-92	17,6	4,1	10,2	5,0	8,8	94,3	5,7	1,4	4,3	16,1	7,3
Cu (ppm)	1-178	21,6	3,4	10,5	5,7	8,9	95,4	4,6	1,4	3,3	15,6	7,4
Fe (%)	0,37-7,45	31,8	3,7	6,6	3,4	5,6	96,9	3,1	0,9	2,3	9,0	5,2
K (%)	0,03-0,78	26,3	4,9	10,1	4,6	9,0	96,2	3,8	0,8	3,0	14,3	5,8
La (ppm)	9-134	13,9	2,6	7,5	4,6	5,9	92,8	7,2	2,7	4,4	13,2	6,9
Mg (%)	0,03-1,83	39,3	4,3	7,2	3,5	6,3	97,5	2,5	0,6	2,0	11,3	5,6
Mn (ppm)	25-4206	33,0	3,1	5,1	2,9	4,2	97,0	3,0	1,0	2,1	15,7	5,8
Mo (ppm)	0,5*-2	*2,5*	4,7	**17,8**	8,2	**15,7**	**59,7**	40,3	8,6	**31,7**	5,4	1,1
Na (%)	0,005*-0,28	*7,4*	**1,0**	**16,9**	**16,5**	3,6	*86,6*	13,4	**12,8**	0,6	15,9	12,0
Ni (ppm)	1-67	17,1	**1,0**	**16,5**	**16,3**	2,6	94,2	5,8	5,7	0,1	18,8	12,7
P (%)	0,005-0,326	44,3	3,6	5,5	2,9	4,7	97,7	2,3	0,6	1,6	11,0	5,5
Pb (ppm)	7-98	*4,8*	**1,1**	14,7	**13,9**	4,6	*79,1*	20,9	**18,9**	2,0	24,0	19,5
Sb (ppm)	1*-24	*5,6*	3,6	**18,8**	**10,0**	**16,0**	*82,1*	17,9	5,0	**12,9**	14,7	4,5
Sr (ppm)	2-90	19,6	2,1	9,8	6,8	7,1	94,9	5,1	2,4	2,6	13,6	6,8
Th (ppm)	1*-67	15,4	**1,3**	**15,7**	**13,8**	7,4	93,5	6,5	5,1	1,4	19,6	14,8
Ti (%)	0,005*-0,20	40,4	**1,3**	10,3	9,1	4,7	97,5	2,5	2,0	0,5	11,2	7,2
Tl (ppm)	2,5*-9	*2,0*	**1,0**	**18,4**	**18,4**	0,0	**49,0**	51,0	**51,0**	0,0	2,7	4,1
U (ppm)	2,5*-21	*3,4*	5,2	**33,0**	**14,5**	**29,6**	*70,9*	29,1	5,6	**23,5**	7,8	2,4
V (ppm)	6-188	22,3	5,4	7,6	3,3	6,9	95,5	4,5	0,8	3,6	11,0	5,3
W (ppm)	0,5*-13	*5,8*	1,9	**32,8**	**23,6**	**22,7**	*82,6*	17,4	9,0	8,3	12,6	9,3
Zn (ppm)	7-164	29,0	3,5	5,7	3,1	4,8	96,5	3,5	1,0	2,5	11,7	6,2

* =Limite de Detecção/2

[1] Amplitude analítica de 176 análises (66 amostras + 66 duplicados + 44 réplicas analíticas)

[2] GL=65 e 66 respectivamente para o numerador e para o denominador; F_{crit}, 5% = 1,53

[3] GL=66 e 44 respectivamente para o numerador e para o denominador; F_{crit}, 5% = 1,64

Pela observação da tabela V, verifica-se que o Bi apresenta um valor de F_1 inferior ao F_{crit}, indicando que a variância originada pelos erros de amostragem e análise é semelhante à variância total. Os elementos Cd, Tl, B, Mo, U, Ag, Pb, Sb, W e Na apresentam um valor de F_1 pouco superior ao F_{crit}, e mostram uma variância relativa de amostragem e análise (V_{SA}%) elevada (>10 %), superior a 40 % para os quatro primeiros e inferior a 20 % para os três últimos, indicando também um peso elevado que os erros têm na variância dos dados.

Os valores de F_2 inferiores ao F_{crit} apresentados pelos elementos Bi, Tl, Na, Pb e Cd, e baixos para o caso de B e W, todos eles presentes na lista anterior, indicam que a contribuição dos erro analíticos para o valor elevado de V_{SA}% que apresentam é decisiva para os primeiros cinco e importante para os outros dois. A variância analítica também é superior à variância de amostragem para Ni, As, Th e Ti. A contribuição da variância de amostragem para um valor de V_{AS}% elevado é aparentemente forte para o Mo, U, Ag, B e Sb.

Pelos valores de R_{SA}% verifica-se que os elementos Bi, U, W, B, Cd, Ag, As, Sb, Tl, Mo, Na, Ni, Th, Pb e Ca são os menos reprodutíveis; o As, Ni, Th e Pb essencialmente por problemas analíticos (R_A% elevado) e Ca devido a problemas de amostragem (R_S% elevado); destes últimos cinco elementos, o Pb (79,1 %) é o único que apresenta uma variância natural (V_N%) inferior a 90 %, indicando que para os outros quatro, apesar do R_A% elevado, o peso dos erros na variância total não é elevado. Os valores elevados de R_{SA}% para os restantes 10 elementos, confirma os que deles já se disse.

Em consequência do exposto anteriormente, podemos dividir os elementos em vários grupos quanto à origem dos problemas e/ou erros:

a) Au, Tl, Mo, U, Ag, Sb, W, Bi, Cd, B, Na e Ti e também Th e As apresentam um limite de detecção demasiado elevado, problema particularmente crítico para os primeiros elementos da lista, para os quais será impossível calcular parâmetros que definam valores de fundo;

b) Au, U, Bi, Sb, Na e provavelmente Tl, que apresentam baixa precisão (juntamente com W, Ti, K e As) e baixa reprodutibilidade;

c) Pb, As, Th e Ni com problemas de reprodutibilidade analítica, em particular para baixos teores. Neste grupo podem incluir-se Cd, Ag, W, Mo e B; a fraca sensibilidade do método analítico na distinção de teores próximos do LD faz com que teores desta natureza sejam pouco reprodutíveis (ver figura 23, gráficos do As, Th, Ni);

d) U, Ag, W, B, Sb, Mo, Ca, Cd, Co apresentam reprodutibilidade de amostragem fraca, que poderá ser explicada por eventuais erros cometidos na colheita e/ou preparação das amostras ou por fenómenos do tipo "efeito de pepita" não controláveis. Outra justificação possível, excepto para Ca e Co, é que o valor da reprodutibilidade analítica (R_A%) esteja subestimado, como consequência do elevado número de determinações que não ultrapassam o limite de detecção, dando origem a um valor de R_S% (ver equações 2 e 8) sobrestimado.

Os elementos As, Ca, Co, K, Ni, Pb, Th e Ti apesar de apresentarem alguns problemas enunciados nas alíneas anteriores foram incluídos em estudos posteriores, uma vez que o valor de F_1 mostra que esses erros são significativamente inferiores à variância dos dados ao mesmo tempo que apresentam uma variância natural (V_N%) superior a 75 %. Com o Na, W, Sb e Ag sucede o mesmo, mas o número de amostras acima do LD é demasiado pequeno para serem incluídos naquele lote de elementos.

Em conclusão deste estudo, consideramos que os elementos a incluir em estudos estatísticos posteriores são vinte: Al, As, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Th, Ti, V e Zn.

Optámos, no entanto, por deixar em aberto a possibilidade de, sempre que considerarmos conveniente ou oportuno, nos referirmos aos restantes elementos Ag, Au, B, Bi, Cd, Na, Sb, Tl, U e W. Uma vez que a falta de qualidade analítica destes elementos se deve essencialmente a um limite de detecção elevado e problemas derivados deste, consideramos importante apresentar a cartografia dos teores acima dos respectivos LDs, apesar destes não traduzirem os valores de fundo geoquímico de Portugal Continental. Será particularmente interessante observar a cartografia daqueles elementos que apresentam valor económico e/ou ambiental.

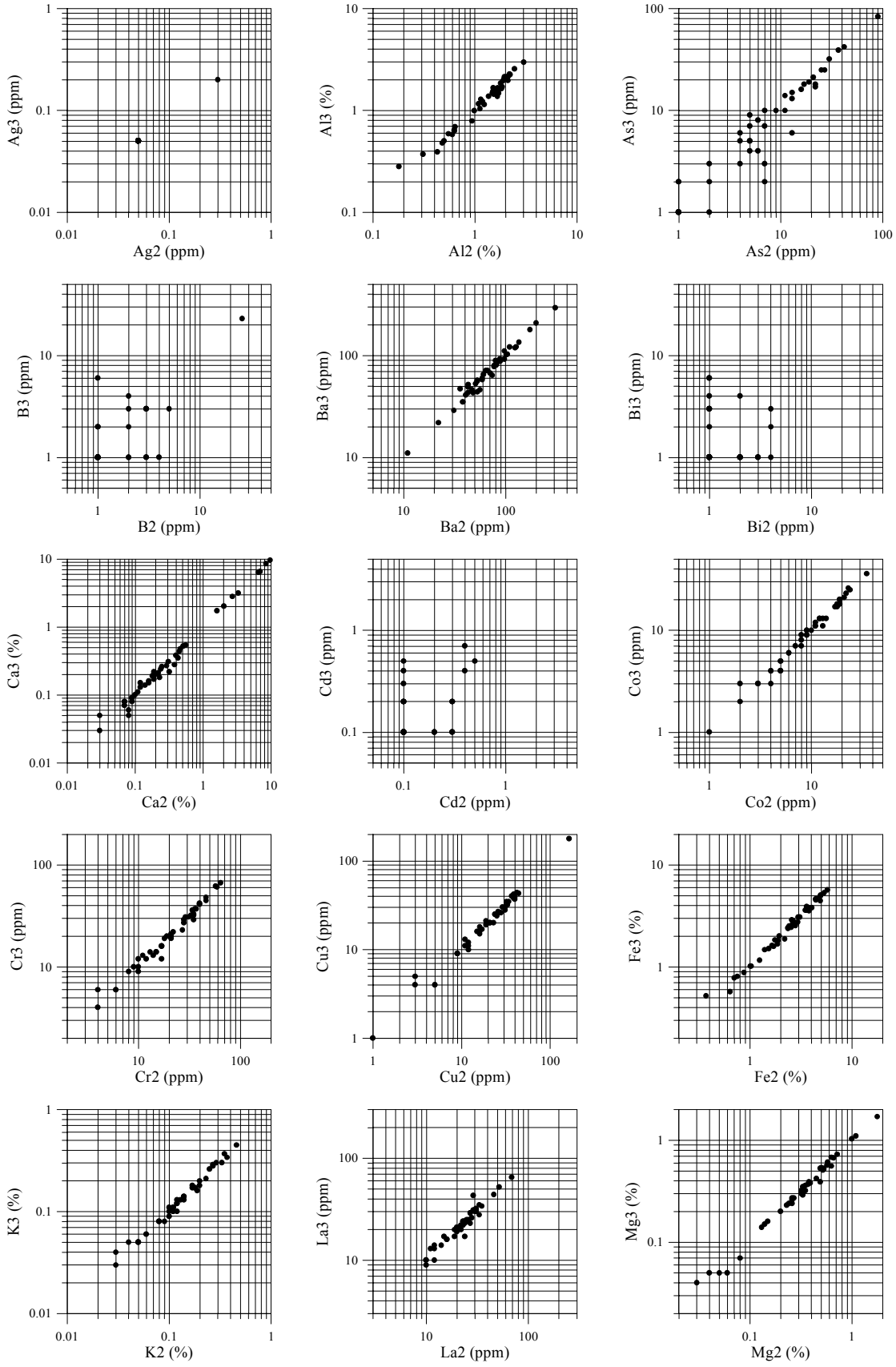

Fig. 24a – Diagramas de dispersão dos duplicados de análise para Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La e Mg.

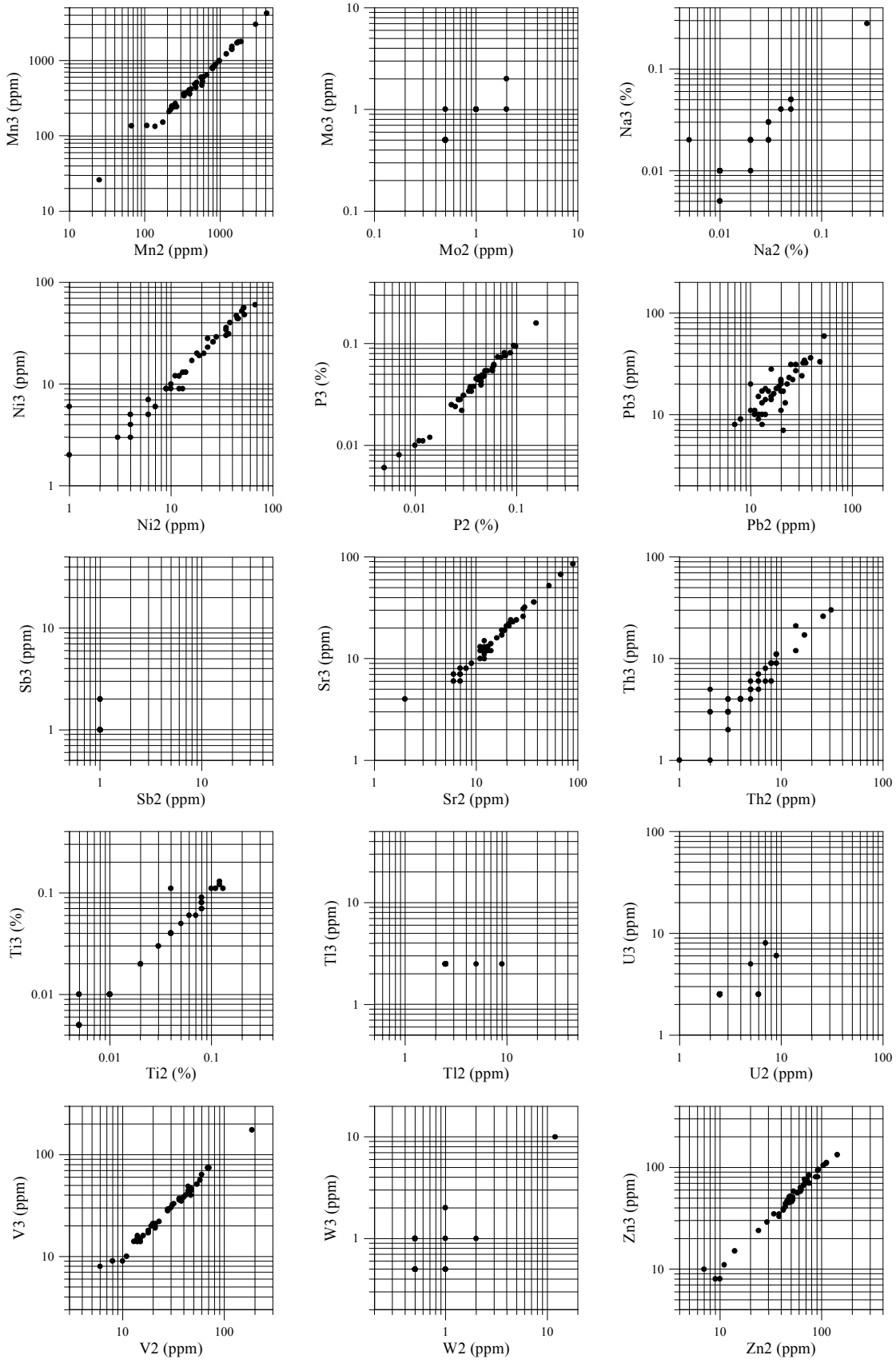

Fig. 24b – Diagramas de dispersão dos duplicados de análise para Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn

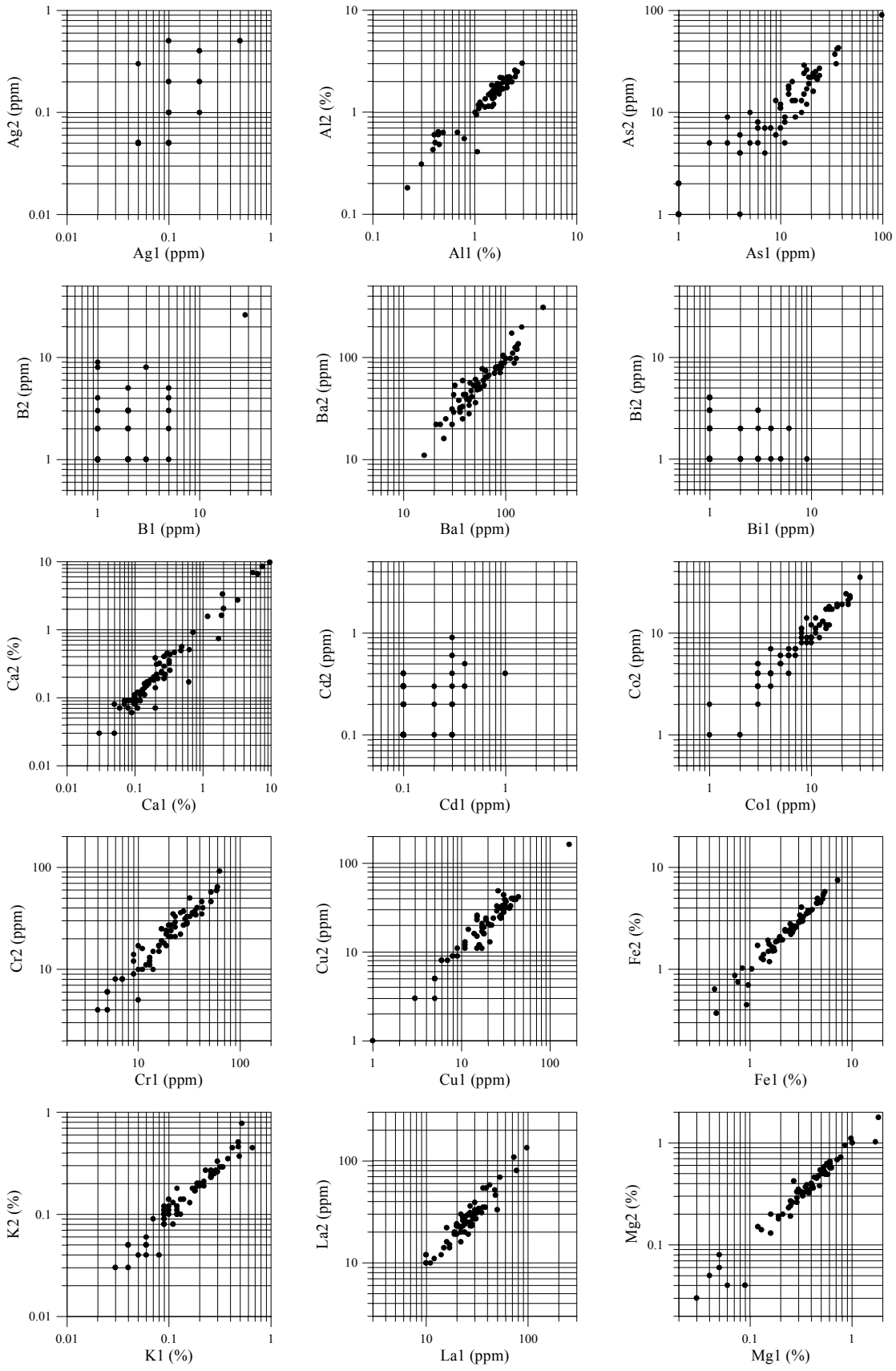

Fig. 25a – Diagramas de dispersão dos duplicados de campo para Ag, Al, As, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La e Mg.

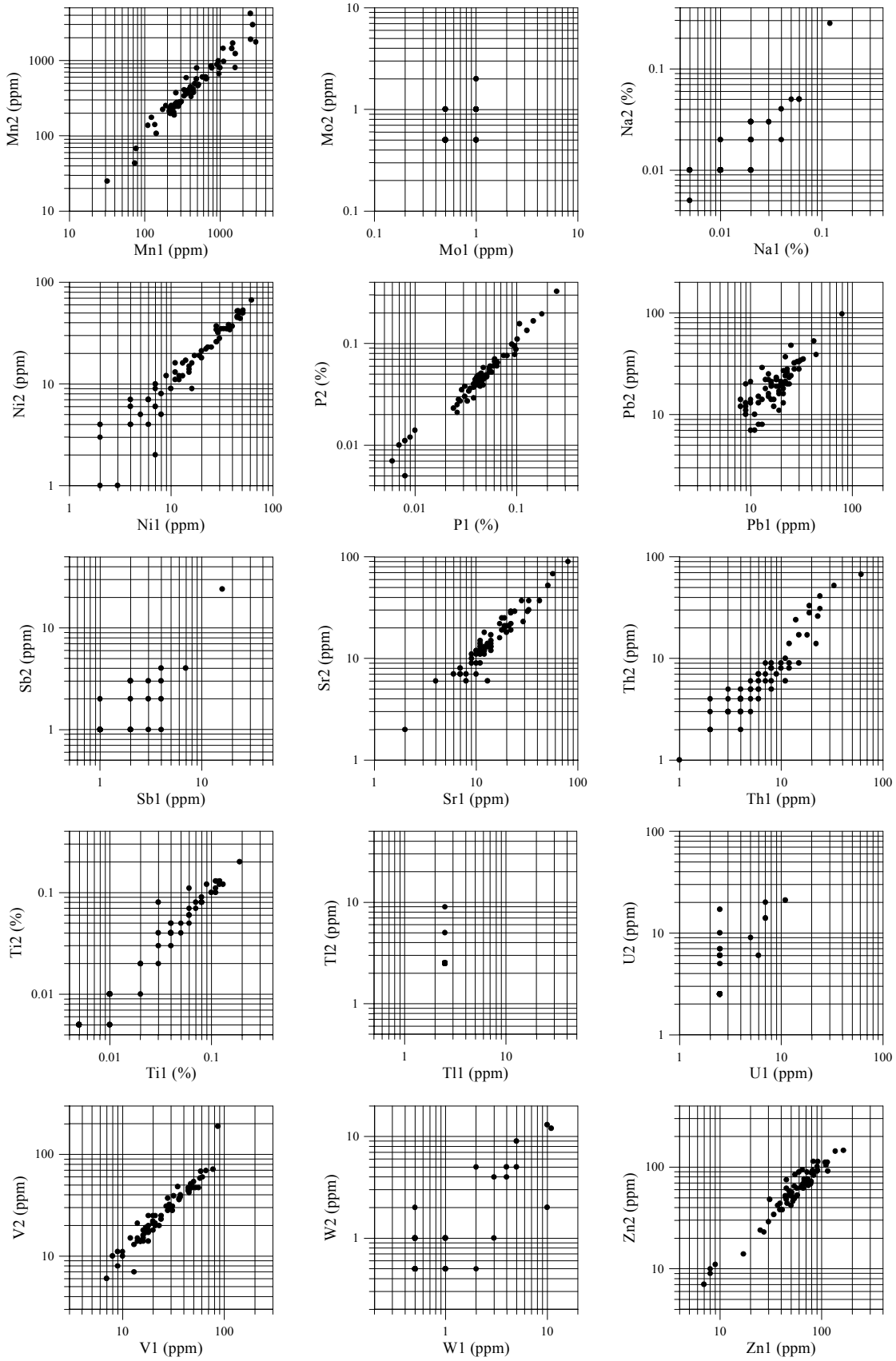

Fig. 25b – Diagramas de dispersão dos duplicados de campo para Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Th, Ti, Tl, U, V, W e Zn.

Dados obtidos por $AcNH_4$ + AAS

Para testar a qualidade dos dados obtidos por absorção atómica após ataque com acetato de amónio, foram reanalisadas 127 amostras (cerca de 20 % do total de 653 amostras). Estes duplicados analíticos permitiram o cálculo da reprodutibilidade analítica (R_A%) através das equações 5 e 9 (Tabela III). Também foi calculada a variância analítica relativa (V_A%) e realizado o teste das variâncias (F), que permitem avaliar o peso da variância analítica no total da variância das réplicas.

Tabela VI
Alguns parâmetros de verificação da qualidade na determinação dos teores em 6 elementos por AAS após ataque com Acetato de Amónio de 653 amostras de sedimentos de corrente, com base em 127 réplicas analíticas

Elemento	Dados tal qual					Dados "corrigidos"				
	LD	<=LD	R_A%	V_A%	F	LD_C	<=LD	R_A%	V_A%	F
Co ppm	0,10	97	21,4	8,2	12,2	0,50	194	11,4	4,1	24,5
Cr %	0,10	457	20,6	6,8	14,8	0,50	521	13,4	2,2	45,3
Cu ppm	0,10	44	9,5	0,6	173,7	-	-	-	-	-
Ni ppm	0,10	150	31,7	13,0	7,7	1,00	366	10,5	3,5	28,9
Pb ppm	0,10	158	36,2	8,2	12,2	1,00	237	14,3	1,8	55,1
Zn ppm	0,10	1	9,5	0,7	150,6	-	-	-	-	-

LD	Limite de detecção
<=LD	Número de amostras com teor inferior ou igual ao Limite de detecção
LD_C	Limite de detecção corrigido
R_A%	Reprodutibilidade analítica (equações 5 e 17 da tabela III)
V_A%	Variância analítica relativa (equações 3, 5 e 12 da tabela III)
F	(equações 3, 5 e 6 da tabela III); F crítico = 1,5 para p=0,05

Sendo este um ataque químico fraco, seria de esperar que muitas amostras apresentassem teores iguais ou inferiores a 0,10 ppm, o que se veio a verificar de forma particularmente vincada para o Cr e também para o Pb e Ni.

Os valores claramente elevados de R_A% para Pb, Ni, Co e Cr indicam uma fraca reprodutibilidade para estes elementos. Como se pode verificar pela figura 26, apesar de essa reprodutibilidade ser baixa para teores baixos ela é melhor para teores mais elevados. O teste do F (Tabela VI) indica, no entanto, que a variância de análise é significativamente inferior à variância total das réplicas. Em consequência destes resultados, para a elaboração

dos mapas correspondentes optou-se por se fazer alguns ajustes que têm a haver com a baixa reprodutibilidade que estes elementos apresentam para os baixos teores. Assim, para o Pb e Ni o teor máximo considerado para o diâmetro mínimo foi de 1.00 ppm e para o Cr e Co esse valor é de 0.50 ppm; repare-se que com estes valores a reprodutibilidade e variância analíticas melhoram razoavelmente (segunda parte da Tabela VI) para os elementos em causa. Já para o Cu e Zn o procedimento foi semelhante ao utilizado para os dados após ataque com água régia, uma vez que, como se pode ver pelos gráficos correspondentes da figura 24, não apresentam problemas evidentes para os baixos teores e apresentam um valor de R_A% inferior a 10 % (Tabela VI).

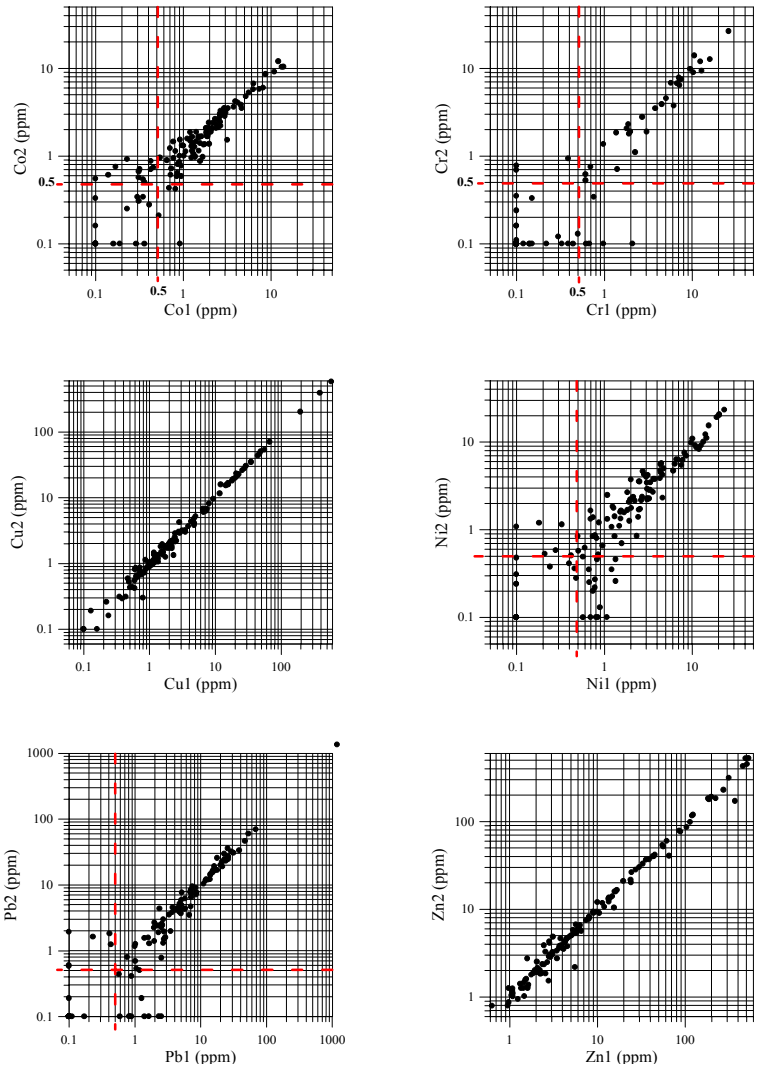

Fig. 26 – Diagramas de dispersão das 127 réplicas analíticas para Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn (dados obtidos por AAS após ataque com acetato de amónio)

CONSTRUCÇÃO DE MAPAS GEOQUÍMICOS

As recomendações de DARNLEY *et al*. (1995) sobre a elaboração de mapas são no sentido de tornar os mapas geoquímicos visualmente legíveis e consistentes. Os métodos de interpolação, suavização ("smoothing") e apresentação devem ser os mesmos para toda a área considerada. Os métodos de interpolação e suavização aconselhados são a *média móvel pesada*, a *mediana móvel pesada* e a *krigagem*, uma vez que estão entre os métodos mais conhecidos e aceites internacionalmente.

A escala de cores deve crescer, partindo das cores mais "frias" – os azuis– para as cores mais "quentes" – os vermelhos. Os limites das classes devem basear-se num dos seguintes esquemas:

(a) divisão por percentis;

(b) uma escala baseada no "Clark" (por ex.: c/(c+"Clark"), onde c é o teor);

(c) escala logarítmica.

O esquema (b) é recomendado em situações especiais (BEUS & GRIGORIAN, 1977; FORTESCUE, 1992), nomeadamente quando se pretende valores independentes da escala de medida. No esquema (c) a amplitude das classes de cor vão aumentando de forma geométrica à medida que os teores também aumentam.

Se os dados forem apresentados com símbolos, o tamanho destes, mas não a forma, combinados ou não com cor, deve indicar o teor.

A legenda anexa a cada mapa deve conter para além da área, escala e direcção do Norte, informação que se julgue relevante, sobre a amostragem, métodos de preparação e análise e qualidade dos dados. Um gráfico de frequência cumulada dos teores também deve ser incluído.

Os tipos de visualização da distribuição espacial dos teores unielementares usados neste trabalho foram os mapas de símbolos e os mapas com superfícies coloridas. Pontualmente também são apresentados mapas multi-elementares, especialmente algumas somas de elementos, razões entre elementos e teores residuais. Foram todos produzidos com uso do programa de computador SURFER 6.04.

Mapas de Símbolos

A apresentação de dados geoquímicos sob a forma de mapas de símbolos é o "descendente directo" do tipo de mapas antigo em que se escrevia o valor do teor junto ao respectivo local de amostragem no mapa. Estes mapas eram, no entanto, difíceis de ler. O passo seguinte desta evolução foi a associação de classes de teor a símbolos diferentes. Os mapas tornaram-se mais legíveis mas muito dependentes dos símbolos escolhidos e da escolha dos limites das classes.

A última fase da evolução deste tipo de mapas consistiu na utilização de apenas um tipo de símbolo, geralmente pontos, que aumentam continuamente de tamanho de acordo com o teor de um determinado elemento (BJÖRKLUND & GUSTAVSSON, 1987). Este tipo de modelo é mais realista mas não está isento de problemas. O escalonamento dos tamanhos dos símbolos pode não ser fácil, especialmente quando alguns dos teores são muito elevados e / ou muito baixos, havendo necessidade de utilizar critérios empíricos para estabelecer a que teor mínimo vai corresponder o tamanho máximo do símbolo e a que teor máximo vai corresponder o tamanho mínimo do símbolo. Em qualquer dos casos este último modelo é o que melhor se adapta à acuidade visual humana.

Uma variante deste último modelo foi desenvolvida nos Serviços Geológicos da Finlândia (GUSTAVSSON *et al*., 1997). É um modelo em que o *tamanho do símbolo* é uma função exponencial, apresentando um gráfico com um declive baixo junto ao limite de detecção, indo aumentando à medida que se aproxima dos valores mais elevados (Fig. 27). É empiricamente ajustado a dois percentis da curva de frequências cumuladas dos teores observados. A função determina-se da seguinte forma:

(1) Escolhem-se os diâmetros maior (S) e menor(s) do símbolo. Estes diâmetros devem ser estabelecidos de acordo com a densidade de amostragem e a escala (p. ex.: para um mapa geoquímico à escala 1:150000 e uma densidade de amostragem 1/4km^2, pode escolher-se valores de S = 9.0 mm e s = 0.9 mm).

(2) Seleccionam-se dois percentis a partir da curva de frequências cumuladas (Fig. 27). Por defeito podem usar-se os percentis 10 % e 99 %). Os percentis seleccionados p_1 e p_2 ($p_1 < p_2$), dividem a escala de teores em três segmentos:

A=[z_{min}, p_1], B=(p_1, p_2] e C=(p_2, z_{max}], onde z_{min} e z_{max} são os teores mínimo e máximo observados, respectivamente.

(3) Atribuem-se pesos a cada um dos segmentos A, B e C. O peso de cada segmento w_A, w_B e w_C, pode variar entre 0 % e 100 % desde que a soma deles não ultrapasse 100 %. Habitualmente atribui-se um valor de 0 a w_A, por isso, a todos os teores inferiores a p_1 vai corresponder um símbolo com o tamanho mínimo. Por defeito, os pesos são w_A=0 %, w_B=95 % e w_C=5 %.

(4) O teor mais baixo (C) com o tamanho do símbolo máximo e o teor mais elevado (c) com o tamanho do símbolo mínimo podem ser expressos em termos de pesos e percentis da seguinte forma:

$$C = \frac{p_2}{(p_1/p_2)^{w_C/w_B}} \qquad c = \frac{p_1}{(p_2/p_1)^{w_A/w_B}}$$

Finalmente a expressão matemática do tamanho do símbolo é:

$$d(z_i) = s \times \left(\frac{S}{s}\right)^{\frac{\log(\xi_i/c)}{\log(C/c)}}$$

onde d é o diâmetro do símbolo calculado; S é o diâmetro do símbolo maior; s é o diâmetro do símbolo menor; z_i é o teor do elemento apresentado na amostra i e ξ_i é o max[min(z_i,C), c]. A base do logaritmo é arbitrária, mas por defeito usa-se o 10. Esta função foi modelada propositadamente para variáveis geoquímicas com valores positivos e que apresenta uma distribuição lognormal ou com assimetria positiva.

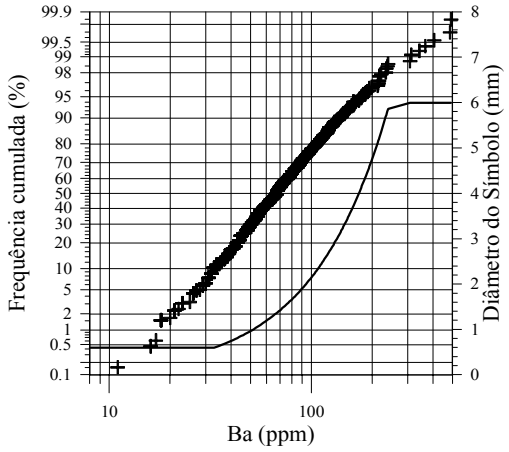

Fig. 27 - Gráfico da curva de frequências cumuladas (+) e do diâmetro do símbolo (linha) para o Ba

Os mapas de símbolos produzidos para este trabalho foram todos elaborados tendo por base o procedimento apresentado por GUSTAVSSON *et al*. (1997). Por limitações do programa de computador SURFER (versão 6.04 de 24 de Junho de 1996), após o cálculo do tamanho do símbolo que iria corresponder a cada amostra (realizado no programa MICROSOFT®EXCEL 97 SR-2), os dados tiveram que ser classificados ("classed post") até um máximo de 20 classes. Apesar desta contrariedade, parece-nos que a perda de informação não foi significativa.

Mapas de Superfícies Coloridas

A apresentação de dados geoquímicos recorrendo a um mapa de superfície colorida é geralmente preferida à de um mapa de símbolos, em especial no caso de cartografia geoquímica regional, quando se pretende dar ênfase aos padrões de ordem de grandeza regional. Uma vez que os levantamentos geoquímicos são, em geral, baseados numa malha irregular, torna-se necessário recorrer a uma interpolação para obter uma malha regular que permita a construção de uma superfície colorida.

Os métodos de interpolação podem dividir-se em dois grupos: (a) os interpoladores exactos e (b) os interpoladores suavizantes. Os exactos podem incorporar opções que os tornam suavizantes. Quando os dados coincidem com nós da malha, os dados estimados são iguais aos originais, isto no caso dos interpoladores exactos. Já no caso dos interpoladores ou opções suavizantes tal não acontece. No entanto este tipo de interpoladores faz reduzir o efeito da variabilidade de pequena escala entre pontos vizinhos.

Dos métodos de interpolação aconselhados no início deste sub-capítulo, o SURFER 6.04 apenas possibilita o uso de um – a *krigagem* ("*kriging*"). Este é um método geoestatístico que permite reforçar as tendências sugeridas pelos dados, permitindo por exemplo, melhorar a imagem de um eventual alinhamento que os dados apresentem. É um método exaustivamente estudado e aplicado conjuntamente com a teoria das variáveis regionalizadas – KRIGE, 1951; MATHERON, 1965, 1970, 1982; MUGE, 1979; SOUSA, 1988, 1989; SANDJIVY, 1984; VAIRINHO *et al*., 1991; WACKERNAGEL &

BUTENUTH, 1989; entre muitos outros trabalhos – com particular destaque na estimação de reservas minerais e prospecção.

A *krigagem* permite a aplicação da teoria das variáveis regionalizadas. Esta teoria usa uma propriedade chamada "*variância*" para expressar o grau de afinidade entre pontos numa superfície. Esta propriedade não é mais do que a variância das diferenças entre todos os pontos possíveis espacialmente separados por uma determinada distância. A função que expressa a relação entre *distâncias* e *variância* chama-se "*variograma*", para o qual existem vários modelos (esférico, exponencial, linear, gaussiano, "hole-effect", quadrático e quadrático racional) como opção no SURFER 6.04. Além do modelo de variograma, registe-se ainda outros factores que fazem parte do menu de opções do método de *krigagem* deste programa de computador, nomeadamente o "tipo de deriva", o "efeito de pepita" e a "anisotropia".

No caso deste trabalho, para a elaboração dos mapas coloridos foi criada uma malha regular com uma distância entre os nodos da rede de 2 km, através do método de interpolação *krigagem* simples, para o qual se usou um raio de procura de 50 km. Para todas as restantes opções relacionadas com o método de *krigagem* dadas pelo SURFER 6.04, aceitámos o "default" proposto pelo próprio programa. Esta interpolação não foi, pois, precedida de um estudo variográfico, devido essencialmente à complexidade dos alinhamentos geoestruturais que se observam no território nacional.

Depois de criada uma malha interpolada com base nos dados originais foi possível gerar no SURFER 6.04 uma superfície colorida de Portugal Continental. Com um ficheiro apropriado (ficheiro "bln") eliminaram-se os pontos da malha criados fora dos limites geográficos de Portugal.

Abrimos aqui um parêntesis para abordarmos de forma muito breve os "erros de interpolação" referentes aos mapas deste trabalho.

A *krigagem* é um interpolador exacto. No entanto, verifica-se um erro de estimação do teor observado devido à não coincidência entre a localização de algumas amostras e os nodos da rede. Quando tal acontece, este método sobrestima os teores baixos e subestima os teores elevados.

Para cada elemento, o erro de interpolação (E_I) em cada amostra, foi calculado aplicando a seguinte fórmula:

$$E_I = \frac{T_O - T_E}{T_O} x100$$

onde T_O é o valor observado e T_E é o valor estimado no nó da rede mais próximo da amostra considerada.

O erro de interpolação médio (E_{Im}) para um dado elemento foi obtido através do cálculo da média aritmética dos valores obtidos para cada amostra.

No caso deste trabalho, apesar de considerarmos dispensável a apresentação dos erros de interpolação para cada elemento de forma discriminada, não deixamos de referir que o erro médio varia entre 3,4 % (La) e 8,8 % (As). São ainda apresentados sob forma gráfica (Fig. 28) dois casos exemplificativos do erro decorrente da interpolação efectuada: um deles semelhante à generalidade dos elementos – o Vanádio, que apresenta um erro de 4,5 %; e outro atípico – o Arsénio, que apresenta dois valores muito mal estimados. Esta má estimação deveu-se ao facto de estas duas amostras estarem espacialmente muito próximas mas apresentarem teores drasticamente (uma na ordem de milhares de ppm e outra na ordem das unidades) diferentes. Apenas mais 3 elementos (Mg, Ca, Ni) apresentam um erro de interpolação médio superior a 6 %, mas inferior a 8 %.

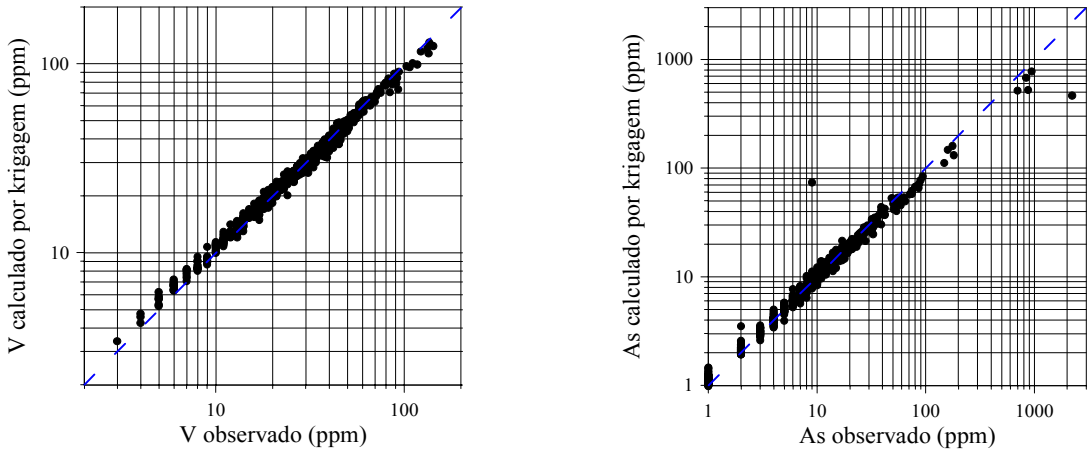

Fig. 28 – Comparação gráfica entre teores observados de V e As e respectivos teores calculados pelo método de interpolação *krigagem* com base numa rede quadrada de distância entre os nós de 2 km.

As cores escolhidas foram dos teores mais baixos para os mais elevados os azuis, verdes, amarelos, laranja, e vermelhos.

Os limites das classes de cor podem ser definidos de várias formas. Por exemplo, GUSTAVSSON *et al*. (1997) apresenta uma forma de definir os limites superiores das classes de cor dada pela seguinte fórmula:

$$c_i = \max(Q_2, D)(i-1)/(n_c - 2) + \max(Q_1, D)(n_c - 1 - i)/(n_c - 2)$$

onde c_i é o logaritmo do limite superior da classe i, Q_2 é o logaritmo do percentil superior (e.g. 99 %), Q_1 é o logaritmo do percentil inferior (e.g. 10 %), n_c é o número de classes e D é o logaritmo do limite de detecção. Se algum destes parâmetros tiver um valor negativo, deve somar-se uma constante positiva antes de se logaritmizarem os dados.

A fórmula acima descrita, apesar de aparentemente complexa, vai originar uma escala logarítmica de cores - uma de três hipóteses recomendadas por DARNLEY *et al*. (1995). A escolha do teor máximo (no nosso caso o teor do percentil 10 %) correspondente à cor mais fria (no nosso caso o azul) e do teor mínimo (no nosso caso o teor do percentil 99 %) correspondente à cor mais quente (no nosso caso o vermelho) é empírica. No entanto, segundo GUSTAVSSON *et al*. (1997), a aplicação destes dois percentis àquela fórmula é uma boa solução para apresentação de mapas de distribuição de metais traço, uma vez que os 10 % dos valores mais baixos da distribuição apresentam, em geral, pouco interesse, ao contrário do que acontece com os 1 % de valores mais elevados.

Existem outras formas de selecção dos limites das classes de cor aceites internacionalmente e recomendadas por DARNLEY *et al*. (1995), como já foi referido antes. Refira-se aqui apenas uma delas, por ser muito usada em cartografia geoquímica regional, que é a simples escolha de determinados percentis. Neste caso, os percentis mais usados são os 5 %, 25 %, 50 %, 75 %, 90 %, 95 % e 98 %. Outra possibilidade bastante comum é a utilização de uma escala logarítmica simples, isto é, a amplitude das classes de cor vão aumentando de forma geométrica à medida que os teores também aumentam. Uma escala baseada no "Clark" (e. g.: c/(c+"Clark"), onde c é o teor do elemento estudado) também é por vezes usada (BEUS & GRIGORIAN, 1977; FORTESCUE, 1992).

O procedimento usado para a apresentação dos mapas dos Anexos I e II (Apresentação dos Dados) foi o desenvolvido por GUSTAVSSON *et al*. (1997). Para a representação espacial dos dados mineralógicos não foram usados os logaritmos mas sim os dados reais.

Em conclusão podemos dizer que com o uso de mapas de símbolos é possível observar uma distribuição de teores tal qual, permitindo visualizar valores extremos e padrões anómalos localizados. Os mapas coloridos, construídos com base em dados interpolados e suavizados, pode ajudar a visualizar e revelar padrões de escala regional. A combinação de mapas de cor e de símbolos, permite uma visualização integrada de dados geoquímicos, geológicos e geofísicos.

GRÁFICOS

Utilizaram-se "box-plots" (Fig. 29), elaborados com o programa GRAPHER (versão 1.30 de 16 de Janeiro de 1996) e com base no modelo desenvolvido por TUKEY (1977), para se observar a estrutura dos dados e para se compararem os dados referentes a zonas geoestruturais ou grupos litológicos diferentes, de uma forma simples e directa.

Este tipo de representação gráfica baseia-se exclusivamente na estrutura inerente dos dados, não partindo, pois, de qualquer tipo de assumpção que se possa fazer a cerca da normalidade da distribuição dos dados.

Basicamente, depois de ordenados os teores do menor para o maior, estes ficam separados em quatro grandes grupos, cada um dos quais com ¼ das amostras. 50 % dos dados (entre o 1º e o 3º quartil) estão incluídos numa caixa (caixa preta da Fig. 29), estando a mediana definida por um pequeno quadrado vermelho; dos limites da caixa

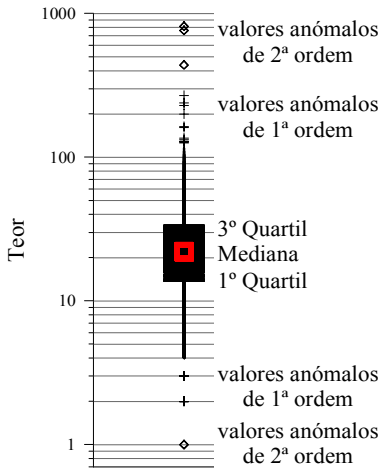

Fig. 29 - Esquema geral dos "box-plot" usados

prolongam-se duas linhas, uma em direcção ao mínimo e outra em direcção ao máximo, cada uma delas medindo 1,5 vezes a caixa (eventualmente recuando para o último teor real); quaisquer valores fora dos limites das linhas são assinalados com um símbolo especial (cruz ou losango); os valores assinalados com uma cruz são considerados como os anómalos de 1ª ordem, enquanto que os valores assinalados com um losango são considerados valores anómalos de 2ª ordem, estando estes para lá de 3 vezes a caixa interquartis.

De referir ainda que para o cálculo da dimensão das linhas (L_1 e L_1') bem como para o cálculo do valor a partir do qual se deixa de considerar um teor como anómalo de 1ª ordem passando a ser considerado um teor anómalo de 2ª ordem (L_2 e L_2'), foram utilizados os logaritmos dos teores correspondentes ao 1º e 3º quartis (excepto para Al, Fe e Mg, para os quais se usaram os teores tal qual). As expressões para o cálculo de L1, L'1, L2, L'2 são as seguintes:

$$L_1' = 3^{\circ}Q + 1{,}5H \qquad L_2' = 3^{\circ}Q + 3H$$

$$L_1 = 1^{\circ}Q - 1{,}5H \qquad L_2 = 1^{\circ}Q - 3H$$

em que:

$$H = 3^{\circ}Q - 1^{\circ}Q$$

3Q = terceiro quartil

1Q = primeiro quartil

Existem outros tipos de "box-plots", por exemplo, com base apenas em percentis. No entanto a forma que é apresentada neste trabalho, tem a vantagem de os valores anómalos serem definidos a partir dos próprios dados. Em todos os "box-plots" foi usada uma escala logarítmica (excepto para o Al, Fe e Mg), pois este procedimento permite um melhor acomodamento dos dados, em especial no caso daqueles elementos que se aproximam mais de uma distribuição lognormal, ou que apresentam alguns teores muito elevados.

Na apresentação dos dados (Anexos I e II) optámos por não apresentar histogramas, uma vez que a impressão que estes possam causar está algo dependente da escolha do número e limites das classes usados para a sua construção.

Em alternativa, apresentamos uma curva de frequências cumuladas, exemplificada na figura 27 para o caso do bário. Neste tipo de gráfico, o facto de todas as amostras estarem representadas (excepto o mínimo), permite a visualização da distribuição com mais pormenor. No eixo dos X estão os teores do elemento e no eixo dos Y está a frequência cumulada em percentagem. Esta curva permite verificar directamente o teor associado a qualquer percentil que se pretenda. Neste trabalho, o eixo dos X é sempre apresentado em escala logarítmica; quanto mais a curva se aproximar de uma recta mais perto de uma população lognormal está a distribuição dos dados; no caso, por exemplo, de uma distribuição multi-modal a curva apresentará quebras e mudanças direccionais.

Este tipo de gráfico pode ainda ser utilizado no estudo da escolha mais apropriada das classes de teor usadas na elaboração dos mapas de distribuição de teor.

FERRAMENTAS ESTATÍSTICAS

Para a realização dos diferentes procedimentos estatísticos foi usado o programa de computador STATISTICA 4.0 de 1993.

Para ajudar à interpretação dos resultados analíticos, foram usadas neste trabalho diversas ferramentas estatísticas. Para além dos habituais estatísticos de caracterização genérica de populações - parâmetros médios, de dispersão e de amplitude - (AHRENS, 1954 a, 1954 b; LEPELTIER, 1969; BEUS, 1976; MURTEIRA & BLACK, 1983), foram usados outras ferramentas com o objectivo de estudar o tipo de distribuição de cada elemento, as relações entre pares de variáveis (análise bivariada) e grupos de mais do que duas variáveis (análise multivariada).

Para estudar o tipo de distribuição que melhor se ajusta a cada um dos elementos foi usado o teste não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov (LILLIEFORS, 1967), realizado

sobre os dados não classificados. Para realizar este teste o programa percorre os dados observados (do valor mais baixo para o mais elevado) e calcula a frequência cumulada esperada em cada ponto; o estatístico Kolmogorov D-max é a maior diferença absoluta entre a cumulativa observada e a distribuição esperada. Se o teste Kolmogorov-Smirnov é estatisticamente significativo, rejeita-se a hipótese nula, na qual se estipulava que os dados observados seguiam a distribuição testada (DAVIS, 1986).

Correlações

A correlação é uma medida da relação entre duas (ou mais) variáveis. Os coeficientes de correlação podem variar entre -1.00 e +1.00. Um valor de -1.00 representa uma correlação negativa perfeita enquanto que um valor de +1.00 representa uma correlação positiva perfeita. Um valor de 0.00 representa uma ausência de correlação (DAVIS, 1986).

O cálculo dos coeficientes *r* de Pearson e de Spearman são as formas mais comuns de medir a correlação entre duas variáveis. O primeiro determina o grau de "proporcionalidade" entre os valores (teores p. ex.) de duas variáveis (Cu e Zn, p. ex.), isto é, o coeficiente é calculado sobre os dados observados. Já o segundo coeficiente é um método não paramétrico, que se baseia não nos valores observados mas sim no número de ordem ("rank"), isto é, na posição que cada valor ocupa no conjunto dos dados.

O coeficiente de correlação de Spearman é, pois, uma medida alternativa de correlação que sendo não paramétrica, apresenta maior robustez do que a primeira, uma vez que não está tão depende de eventuais valores anómalos extremos que se possam observar num conjunto de dados geoquímicos.

Classificação Hierárquica ("Cluster Analysis")

A Classificação Hierárquica (TRYON & BAILEY, 1970) serve essencialmente para medir a hierarquia da "proximidade" entre objectos. A taxonomia usada quer na Geologia, para a classificação de rochas, quer noutras ciências, como por exemplo a Biologia, tem por base o mesmo princípio, uma vez que agrupa objectos com base no grau de "proximidade" ou "parentesco", em diferentes níveis. Os métodos de Classificação

Hierárquica dividem-se geralmente em três. Neste trabalho apenas foi usado um deles: a Árvore Hierárquica ("Tree Clustering").

A Árvore Hierárquica usa as dissimilaridades ou distâncias entre objectos aquando da formação dos agrupamentos ("clusters"). Estas distâncias podem basear-se em dimensões simples ou múltiplas. O programa STATISTICA 4.0 permite optar por várias medidas da distância, entre as quais se encontra a "1-pearson r".

Como regras de agrupamento o mesmo programa oferece várias hipóteses, entre as quais o método de Ward ("Ward's method"). Este método parte de uma análise de variância para avaliar as distâncias entre grupos ("clusters"). Este método tenta minimizar a soma dos quadrados de quaisquer dois hipotéticos grupos que se poderão formar em cada passo. Em geral, este método é visto como bastante eficiente, embora tenda a criar "clusters" de pequeno tamanho.

Análise de Componentes Principais

As bases teóricas e operativas da metodologia da Análise de Componentes Principais (ACP) encontram-se descritas em diversos livros e revistas especializadas, alguns dos quais apresentando aplicações a dados geológicos. Saliente-se HOWARTH & SINDING LARSEN (1983), DAVIS (1986), ESCOFIER & PAGES (1990) e PEREIRA & SOUSA (1991).

"Análise Factorial" é um termo genérico que inclui uma série de técnicas que envolve a extracção de valores próprios ("eigenvalues") e vectores próprios ("eigenvectors") a partir de uma matriz dos produtos cruzados ("cross-products") de um conjunto de dados. O termo "Análise Factorial" (AF) também é usado mais correctamente com outro sentido mais estrito, para se referir a um procedimento estatístico pelo qual uma matriz de dados é decomposta num determinado número de factores (inferior ao número de variáveis originais) não correlacionados e num conjunto residual único de variações aleatórias (DAVIS, 1986). Entre outros importantes métodos que envolvem valores próprios encontra-se a Análise de Componentes Principais (ACP).

Em geral as técnicas de Análise Factorial podem aplicar-se com dois propósitos principais: 1) para reduzir o número de variáveis e 2) para detectar estruturas nas relações

entre as variáveis, isto é, para classificar variáveis. Estas ferramentas vão permitir uma análise empírica e uma simplificação da inter-relação entre as diferentes variáveis iniciais, possibilitando relacionar os dados com fenómenos naturais.

A Análise de Componentes Principais (ACP) é um procedimento matemático que parte de N variáveis e gera N novas variáveis, conservando a variância original. É uma técnica matemática que opera sobre a matriz de correlação de um conjunto de variáveis, definindo os eixos de um hiperelipsóide de dispersão que explica a variância total das variáveis analisadas.

Pode-se considerar que uma amostra geoquímica é um ponto definido no espaço inicial de *n* dimensões, em que *n* é o número de elementos analisados. Os teores observados de cada um dos elementos são as diferentes coordenadas dessa amostra no espaço inicial.

Na prática, são criadas *n* "novas" variáveis (vectores próprios ou eixos ou componentes ou factores), dependentes das correlações das variáveis originais, cada uma delas caracterizada por um valor próprio ("eigenvalue"). Este valor não é mais do que a quantidade de variância explicada pelo respectivo eixo.

A projecção dos valores próprios no sistema de eixos original é designado por "factor loadings", sendo estes indicadores, em cada eixo, da interligação entre os vários elementos analisados.

As Componentes Principais são calculados sucessivamente. A variância total inicial só seria totalmente explicada pelo primeiro eixo se as variáveis iniciais se correlacionassem de forma perfeita, isto é, se os coeficientes de correlação fossem iguais a 1 e/ou –1. Na prática tal não acontece, verificando-se por isso que cada um dos *n* eixos explica parte da variância total inicial. O primeiro é o que explica maior quantidade de variância e o último é o que explica menor, uma vez que um determinado eixo *i* só vai poder explicar a variância que os anteriores eixos *i*-1 não conseguiram explicar. Assim, os primeiros eixos são os que geralmente apresentam maior interesse.

A retenção de um número K limitado de eixos (as componentes principais), explicativos de grande parte da variância total, traduz-se geometricamente por uma transposição de um espaço inicial de *n* dimensões para um espaço de *K* dimensões, em que

$K<n$. Este procedimento usual implica uma definição de critérios que permita estipular qual a quantidade de variância explicada que é importante. Um dos critérios mais comuns é a retenção dos eixos cujo valor próprio é igual ou superior a 1. Isto vale por dizer que os eixos que não expliquem pelo menos a quantidade de variância equivalente à explicada por cada uma das variáveis originais não valem a pena reter.

É possível fazer rodar cada um dos novos eixos factoriais para novas posições, optimizando-as. A técnica mais usual é a rotação por VARIMAX Normalizado (CAMERON, 1967).

As coordenadas de cada amostra no novo sistema de eixos chamam-se "factor scores". Na prática, cada coordenada pode ver-se como o contributo de cada amostra para um dado eixo ou factor do novo sistema de referência.

A projecção dos vários elementos, bem como das amostras, no plano definido por pares de eixos representa um excelente auxiliar gráfico, que no processo interpretativo permite tirar conclusões acerca da proximidade ou afastamento entre elementos e/ou grupos de amostras.

Regressão passo-a-passo ("stepwise regression")

Quando um determinado elemento em ambiente natural mostra teores dependentes de outros elementos maiores, de componentes minerais ou de outra variável importante, como por exemplo o pH, o recurso à regressão pode ser útil. A dependência de um elemento relativamente aos óxidos de Fe, óxidos de Mn, matéria orgânica e fracção argilosa (traduzida no teor de Al) são alguns dos exemplos mais comuns (ROSE *et al*., 1979).

O peso das várias variáveis independentes pode ser medido a partir do cálculo de uma equação de regressão do tipo:

$$Me=a_0+a_1X_1+a_2X_2+\ldots+a_nX_n$$

onde *Me* é o teor da variável dependente; $X_1 \ldots X_n$ são as variáveis independentes; a_0 é uma constante; e $a_1 \ldots a_n$ são coeficientes ligados às variáveis $X_1 \ldots X_n$ respectivamente, calculados por forma a obter o melhor ajuste possível aos dados.

Embora se possam usar tantas variáveis independentes quantas quisermos, na prática nem todas acrescentam informação no sistema estudado. Existem critérios estatísticos que

permitem avaliar se a variância que uma determinada variável independente introduz no modelo estudado é ou não significativa.

O modelo de regressão múltipla "Stepwise Regression Analysis" do programa de computador STATISTICA 4.0, através da opção "tolerance" (1 menos a correlação múltipla quadrada da variável considerada com as restantes variáveis independentes), permite definir um mínimo de variância que uma determinada variável independente vai introduzir na equação de regressão, isto é, permite medir o grau de redundância dessa variável.

A opção "F to enter" permite especificar qual a significância da contribuição de uma dada variável independente que é necessária para entrar num modelo de regressão.

A significância do coeficiente obtido para cada variável independente também pode ser testado (Alpha). O modelo de regressão pode ser recalculado, depois de retirada a variável independente a que se refere aquele coeficiente.

O modelo de regressão encontrado para um dado elemento permite determinar um *teor esperado* (*Me**) para cada amostra, bem como o *teor residual* correspondente que é a diferença entre o teor observado (*Me*) e o teor esperado (*Me**).