

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/283295824>

Prospecção Geoquímica – Princípios, Técnicas e Métodos

Research · October 2015

DOI: 10.13140/RG.2.1.3359.0485

CITATIONS

2

READS

515

1 author:



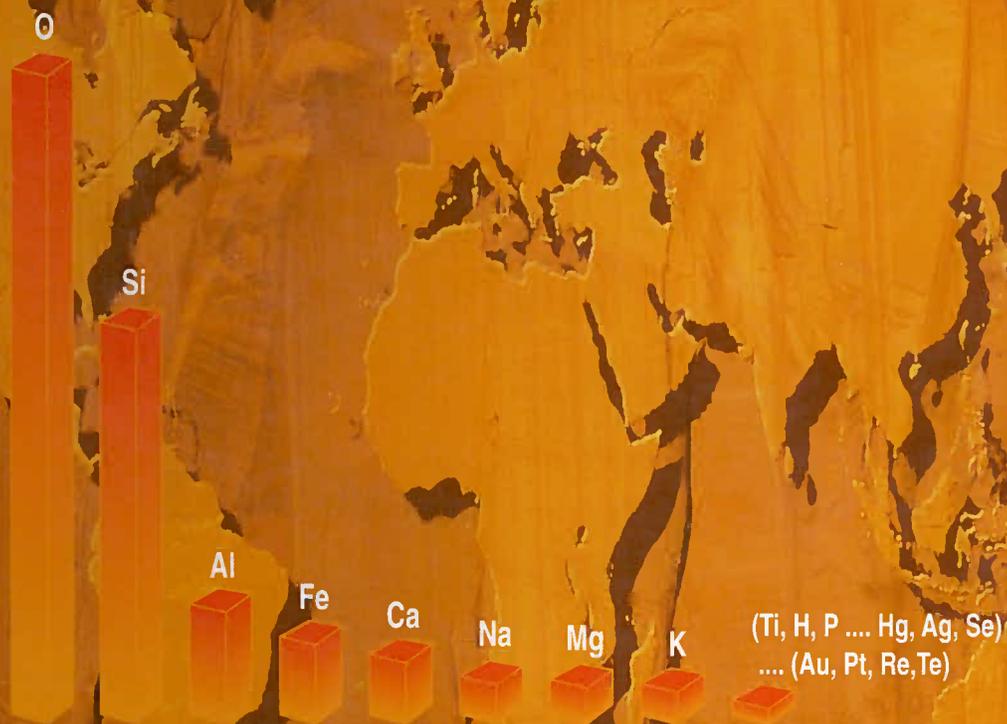
[Otavio Augusto Boni Licht](#)

State of Paraná Geological Survey - MINERO...

54 PUBLICATIONS 29 CITATIONS

SEE PROFILE

OTAVIO AUGUSTO BONI LICHT



PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA

PRINCÍPIOS, TÉCNICAS E MÉTODOS

PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA

PRINCÍPIOS, TÉCNICAS E MÉTODOS

Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM
Serviço Geológico do Brasil

PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA

PRINCÍPIOS, TÉCNICAS E MÉTODOS

Otávio Augusto Boni Licht

1998

Prospecção Geoquímica Princípios, Técnicas e Métodos

Projeto Gráfico: Mário Osvaldo Fraenkel

Diagramação: Pedro da Silva

Copidesque: Sueli Cardoso de Araújo

Coordenação Editorial a cargo da
Divisão de Editoração Geral – DIEDIG
Departamento de Apoio Técnico – DEPAT
CPRM – Serviço Geológico do Brasil

Licht, Otavio Augusto Boni

Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos / Otavio Augusto Boni Licht. – Rio de Janeiro: CPRM, 1998.

236 P. ; il.

1 – Prospecção geoquímica. I. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. II. – Título.

CDD.622.13

*Se as coisas são inatingíveis... ora!
Não é motivo para não querê-las.
Que tristes os caminhos, se não fora
A mágica presença das estrelas!*

Mário Quintana



À memória de três geólogos que muito contribuíram para
o desenvolvimento da exploração geoquímica em nosso país.

Marcelo José Ribeiro
Richard (Dick) W. Lewis Jr.
Raymundo José Portella Brim



APRESENTAÇÃO

A Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM, o Serviço Geológico do Brasil, cumprindo uma de suas finalidades que é a de incentivar e difundir o conhecimento das geociências no País, tem a satisfação de publicar o livro *Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos*, de autoria do geólogo Otavio Augusto Boni Licht.

Trata-se de uma obra bastante abrangente e didática, mas que em determinadas áreas como as sobre trabalhos orientativos e amostragem, entra em detalhes, refletindo a experiência do autor.

O livro, profusamente ilustrado e escrito numa linguagem clara e precisa, vem preencher uma lacuna existente na literatura geológica e geoquímica, principalmente para formação profissional de técnicos dedicados à busca de bens minerais.

IDELMAR DA CUNHA BARBOSA
Assessor do Diretor-Presidente da CPRM



PREFÁCIO

Trata-se de um trabalho de muito boa qualidade, apresentado pelo geólogo Otavio Augusto Boni Licht. Otavio Licht é graduado desde Geologia desde 1973 pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS. De 1979 a 1983, realizou o seu mestrado em Geoquímica, sob a orientação do amigo de tão saudosa memória, Dr. Marcelo José Ribeiro. Tanto o orientador quanto o orientado tornaram-se especialistas em Prospecção Geoquímica, tendo trabalhado em colaboração na Companhia Brasileira do Cobre – CBC, nas minas do Camaquã. Esse trabalho em exploração geoquímica trouxe frutos excelentes. Foi descoberta a jazida Santa Maria (Pb, Zn, Cu e Ag), pertencente à Companhia Brasileira do Cobre. Em 1982, passou a exercer atividades como geólogo-geoquímico na Mineraiis do Paraná S.A. – MINEROPAR, onde trabalha até a época atual. Atualmente, é o gerente geral do Sistema de Informações Geoquímicas do Paraná – SIGEP, planejando um projeto de escala regional, cobrindo todo o estado do Paraná, com cerca de 200.000 km². É um projeto voltado também à Geoquímica Ambiental, com aplicações multidisciplinares, e que segue os padrões do Projeto IGCP 259-360 UNESCO-IUGS.

O livro consiste em treze capítulos, compreendendo a introdução, na qual é definida a exploração geoquímica; princípios geoquímicos básicos; o ambiente hipogênico (ou endógeno); o ambiente supergênico; o intemperismo; a mobilidade dos elementos no ambiente supergênico; princípios de geoquímica analítica; anomalias geoquímicas; prospecção geoquímica; manipulação e tratamento de dados geoquímicos; relatório geoquímico; usos multidisciplinares para os dados de prospecção geoquímica; glossário; e ainda referências bibliográficas.

A obra é muito abrangente, mas entra em detalhes, pondo em evidência a experiência do autor.

Aborda os princípios básicos da geoquímica com muita propriedade, estuda os ambientes hipogênico e supergênico, enfatizando mais o último que, no caso da exploração geoquímica, é muito mais importante que o primeiro.

O intemperismo é bem abordado. No capítulo relativo a Princípios de Geoquímica Analítica, em caráter geral e resumidamente, a metodologia é discutida.

O capítulo sobre Anomalias Geoquímicas é muito bem discutido, com muitos exemplos importantes.

O capítulo de Prospecção Geoquímica é um dos pontos altos do trabalho. Descreve bem os trabalhos orientativos. Discute o problema da amostragem, que é talvez o mais importante em prospecção geoquímica, com muito cuidado, descrevendo exemplos de diversos locais do mundo.

Na Manipulação e Tratamento de Dados Geoquímicos, o autor dedica-se principalmente ao tratamento estatístico. A parte estatística aplicada à prospecção geoquímica é apresentada de uma maneira elucidativa e com exemplos característicos. A descrição de confecção de mapas e perfis é muito importante e mostra, mais uma vez, a familiaridade do autor com o trabalho de exploração geoquímica.

A discussão sobre os conceitos de precisão e exatidão é muito oportuna, especialmente para os técnicos que fazem prospecção geoquímica e não se envolvem em geoquímica analítica.

O capítulo 11 desenvolve praticamente um roteiro para a confecção de um Relatório Geoquímico e o último capítulo mostra a utilidade dos dados geoquímicos em caráter multidisciplinar (agricultura, meio ambiente e saúde pública, em cartografia geológica e outras).

Na obra é incluído um glossário, também importante, em publicação dessa natureza.

Concluindo, é um trabalho bem elaborado, escrito com muito cuidado e detalhe e que vem preencher uma lacuna existente na literatura geológica e geoquímica.

Porto Alegre, 25 de abril de 1995

*Milton Luiz Laquintinie Formoso
Presidente da*

Sociedade Brasileira de Geoquímica



PREFÁCIO DO AUTOR

Este livro vem sendo escrito despreziosamente há cerca de oito anos ou talvez até mais. O que me levou a cometê-lo foram as dificuldades com que me deparei nos tempos de estudante na Escola de Geologia da UFRGS, quando não havia suficiente literatura didática em português para suprir as necessidades de formação profissional em prospecção geoquímica. Naquela época, nosso país atravessava a fase do "milagre brasileiro", com alternativas suficientes para absorver a massa de profissionais que entrava anualmente no mercado. Estes eram em grande parte contratados por empresas de exploração e pesquisa mineral e enviados a executar trabalhos de exploração em regiões desconhecidas sob todos os pontos de vista e com pouca ou nenhuma informação sobre os processos geoquímicos que ocorrem na grande diversidade de ambientes do território brasileiro. Não eram muitos os artigos científicos e técnicos dedicados à pesquisa metodológica de exploração geoquímica nas condições climáticas e geomorfológicas brasileiras. Depois, quando em minha vida profissional como geólogo de exploração, necessitava de literatura específica para tratamento e manipulação de dados geoquímicos, pouco havia e quando existia, constituía-se por material bastante fragmentário. Finalmente, em algumas experiências didáticas no Curso de Especialização em Geologia Exploratória na UFPR e em programas de treinamento e reciclagens de profissionais de empresas, não dispunha de qualquer material conciso e suficientemente explicativo e escrito em português. Essas necessidades foram me levando a compor o material que aqui está. Tenho a absoluta certeza, e o leitor irá comprovar, de que este não é um livro definitivo, mas o primeiro que condensa a informação de exploração geoquímica suficiente e necessária para que o estudante, e até mesmo o profissional, absorvam a terminologia e os conceitos básicos suficientes para avançar. Como não é um livro dedicado à geoquímica fundamental, estatística e geoestatística e sim às suas aplicações na geoquímica de exploração, alguns conceitos teóricos foram simplificados de forma a servirem

como embasamento e conceituação dessa aplicação da ciência. Tive o cuidado de selecionar, sempre que possível, os exemplos de casos felizes e infelizes da aplicação das técnicas de exploração geoquímica em ambientes fisiográficos e geoquímicos brasileiros ou semelhantes, como equatoriais, tropicais, subtropicais e áridos.

São examinadas as principais técnicas de classificação, apresentação, análise e interpretação de dados quantitativos, que possibilitem a tomada de decisões em projetos de prospecção geoquímica. Como este não é um tratado de estatística, mas um conjunto organizado de observações feitas por um geólogo que, em muitas ocasiões, teve a necessidade de analisar massas de dados e apresentar os resultados, as fórmulas e equações só são apresentadas quando inevitáveis. Tive a preocupação de apresentar os conceitos básicos e as técnicas construtivas e de interpretação acompanhados de exemplos resolvidos.

Espero que a leitura seja útil e que a aplicação das técnicas apresentadas contribuam para o sucesso de muitos projetos de exploração mineral.

Algumas pessoas foram responsáveis indiretos por essa tarefa, ainda que não lhes possa ser atribuída qualquer parcela de responsabilidade pelas faltas e erros aqui cometidos: Milton Luiz Formoso e Carlos Burger Júnior, meus professores de geoquímica da UFRGS; Marcelo José Ribeiro, meu saudoso amigo e orientador de mestrado; Maurício Moacyr Ramos, Oscar Salazar Júnior, Edir Edemir Arioli e Gil Piekartz, colegas de trabalho na Minerais do Paraná S.A., professores Lauro V. S. Nardi (Universidade Federal do Rio Grande do Sul), William K. Fletcher (University of British Columbia), Alastair J. Sinclair (University of British Columbia), L. Graham Closs (Colorado School of Mines), Antonio Jorge Sousa (Instituto Superior Técnico de Lisboa) e Claude Roquin (Université Louis Pasteur de Strasbourg), que muito contribuíram para a minha formação como geoquímico de exploração; os amigos Cláudio Vieira Dutra (Geosol), José Henrique Grossi-Sad (Geosol), Carlos Alberto Cavalcanti Lins (CPRM/RE) e José Leonardo Andriotti (CPRM/PA), pelas sugestões e

críticas apresentadas aos manuscritos; e à bibliotecária Marlene M. Martelli (Mineropar), pela revisão das referências bibliográficas e ficha catalográfica.

Um agradecimento especial ao amigo Milton Luiz Laquintinie Formoso, pela revisão meticulosa nos originais e pela honra que me concedeu prefaciando este livro, como presidente da Sociedade Brasileira de Geoquímica.

À Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, Serviço Geológico do Brasil, ao seu presidente, Carlos Oití Berbert, e ao diretor de Geologia e Recursos Hídricos, Idelmar da Cunha Bar-

bosa, por terem compreendido a importância didática deste livro e imediatamente aceitado a sua edição.

Finalmente, à Rosane, Daniela e Carolina pela leitura, críticas, incentivo e, principalmente, por suportarem minha dedicação a esta tarefa que, muitas vezes, aconteceu numa intensidade muito maior que a esperada.

Curitiba, fevereiro de 1995

Otávio A. B. Licht

ERRATA e CORREÇÕES

Página	Coluna	Parágrafo	Onde se lê	Leia-se
15	1	Título 3.1	Halos Geoquímicos	Halos geoquímicos
35	2	Título 6.1	Σh	Eh
37		Tabela 6.2	U^{+6}	U^{6+}
37		Tabela 6.2	Hg^{1-}	Hg^{-}
37		Tabela 6.2	Ag^{1+}	Ag^{+}
39		Título 6.4	importancia das argilas	Importância das argilas
45		Tabela 7.2	de acetilênio	de acetileno
51	2	Título 72.3h	(fire assay)	(<i>fire assay</i>)
93		Tabela 9.1	... estudo geoquímico orientaiivo.	... estudo geoquímico orientativo.
95		Tabela 9.2		É igual à Tabela 8.3 e deve ser substituída ou eliminada
95	2	1	... ou transportada da cobertura (tabela 9.2).	... ou transportada da cobertura (tabela 8.3).
97		Tabela 9.4		Transformar em duas tabelas, uma para sedimentos e outra para água
135	2	3	$A_i = \frac{(T / t)}{k}$	$A_i = \frac{(T - t)}{k}$
135	2	4	$A_i = \log_{10} T - \log_{10} t / k$	$A_i = \frac{(\log_{10} T - \log_{10} t)}{k}$
140	2	3	... divide-se a área contida sob a curva (figura 10.12)	... divide-se a área contida sob a curva (figura 10.13)
144	2	3	... frequência normal da figura 10.12 e observe que ela foi dividida em oito secções frequência normal da figura 10.13 e observe que ela foi dividida em seis secções ...
145	1	2	... teor maior que a média é de 50% (figura 10.12).	... teor maior que a média é de 50% (figura 10.13).
150	2	1	... no nível de ordenada $Pm = 0,1$ no nível de ordenada $Pm = 1,0$.
158		Figura 10.34 nos eixos do gráfico	Cu = 40,40 ppm, Pb = 27,27 ppm e Zn = 32,32 ppm.	Cu = 40 ppm, Pb = 27 ppm e Zn = 32 ppm.
166	Figura 10.40	Na expressão que calcula $\gamma_{(4)}$	$...[(448-584)^2 + (900-390)^2 + (376-670)^2 + (...)^2 + (312-280)^2 + (255-325)^2 + (390-300)^2]$	$...[(448-584)^2 + (900-690)^2 + (376-670)^2 + (...)^2 + (390-300)^2 + (255-325)^2 + (312-280)^2]$
187	2	4	... serão sempre obtidos diversos resultados...	... serão sempre obtidos resultados diversos...

Se o leitor encontrar outros erros que merecem correção em uma próxima edição, solicito a gentileza de enviar uma mensagem para otavio@pr.gov.br ou olicht@yahoo.com.br

Otavio Augusto Boni Licht

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO

PREFÁCIO

PREFÁCIO DO AUTOR

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 O que é exploração geoquímica	1
1.2 Os métodos e objetivos da exploração geoquímica	1
1.3 Histórico da prospecção geoquímica	2
1.4 Estado-da-arte	3
2 PRINCÍPIOS GEOQUÍMICOS BÁSICOS	5
2.1 O ambiente geoquímico	5
2.2 Dispersão e ciclo geoquímicos	5
2.3 Classificação geoquímica dos elementos	7
2.4 Associações dos elementos	8
2.5 Províncias geoquímicas	10
2.6 Elementos indicadores e farejadores	10
2.7 Halos geoquímicos	13
3 AMBIENTE HIPOGÊNICO	15
3.1 Halos geoquímicos primários dos depósitos minerais	15
3.1.1 A zonalidade dos halos geoquímicos primários	16
4 AMBIENTE SUPERGÊNICO	19
4.1 Halos geoquímicos secundários	19
4.1.1 Modelos de dispersão superficial	19
4.1.1a Modelos singenéticos	19
4.1.1b Modelos epigenéticos	20
5 INTEMPERISMO	23
5.1 Natureza do intemperismo	23
5.2 Processos do intemperismo	23
5.2.1 Físicos	24
5.2.2 Químicos	24
5.2.3 Biológicos	25

5.3 Fatores que interferem nos processos de intemperismo.....	26
5.3.1 Resistência dos minerais	26
5.3.2 Permeabilidade	27
5.3.3 Clima	27
5.3.4 Relevo e drenagem	28
5.3.5 Fracionamento dos elementos.....	28
5.3.5a Meio líquido.....	29
5.3.5b Meio sólido.....	29
5.4 Solo	30
5.4.1 Perfil do solo	30
5.4.2 Classificação dos solos.....	32
6 MOBILIDADE DOS ELEMENTOS NO AMBIENTE SUPERGÊNICO.....	35
6.1 Importância do pH e do Eh.....	35
6.2 Importância dos óxidos de Fe-Mn.....	38
6.3 Papel da matéria orgânica.....	39
6.4 Papel das argilas.....	39
7 PRINCÍPIOS DE GEOQUÍMICA ANALÍTICA	41
7.1 Modo de ocorrência dos elementos-traço	41
7.2 Análise dos elementos-traço.....	42
7.2.1 Preparação das amostras geoquímicas.....	42
7.2.2 Decomposição das amostras	49
7.2.3 Métodos analíticos.....	49
7.2.3a Colorimetria.....	49
7.2.3b Espectrometria ótica de emissão e espectrografia de plasma induzido (ICP)	50
7.2.3c Espectrofotometria de absorção atômica.....	50
7.2.3d Espectrometria de fluorescência de raios X.....	50
7.2.3e Fluorimetria	51
7.2.3f Métodos radiométricos	51
7.2.3g Métodos eletroanalíticos	51
7.2.3h Análise por fusão (<i>fire assay</i>).....	51
7.2.3i Outros métodos.....	51
7.2.4 Limites de detecção	52
7.2.5 Unidades utilizadas em boletins analíticos	52
7.3 Seleção do procedimento analítico	53
8 ANOMALIAS GEOQUÍMICAS	55
8.1 Distribuição geoquímica dos elementos	55
8.1.1 Clarke.....	55
8.1.2 Teor de fundo	55
8.1.3 Anomalia geoquímica.....	56
8.1.4 Limiar	57
8.1.5 Contraste.....	58
8.2 Anomalias não-relacionadas a depósitos minerais.....	59
8.2.1 Litologias com altos teores de fundo.....	59
8.2.2 Contaminação.....	60

8.2.3 Erros de amostragem	61
8.2.4 Erros analíticos	61
8.3. Anomalias no ambiente hipogênico	63
8.3.1 Zonalidade dos halos geoquímicos primários	63
8.3.2 Anomalias de fuga.....	63
8.4 Anomalias no ambiente supergênico	68
8.4.1 Forma das feições anômalas	68
8.4.1a Clásticas	68
8.4.1b Hidromórficas	68
8.4.1c Biogênicas	68
8.4.2 Na cobertura residual.....	70
8.4.2a Anomalias singenéticas.....	70
8.4.2b Anomalias epigenéticas	76
8.4.2c Discriminação entre <i>gossans</i> verdadeiros e falsos.....	78
8.4.3 Na cobertura transportada.....	79
8.4.3a Anomalias singenéticas.....	80
8.4.3b Anomalias epigenéticas	80
8.4.3c Anomalias não-relacionadas a mineralizações	80
8.4.4 Nas águas naturais.....	81
8.4.4a Persistência de anomalias.....	81
8.4.5 Nos sedimentos de drenagem.....	83
8.4.5a Modo de ocorrência dos elementos	85
8.4.5b Contraste	85
8.4.5c Padrões de decaimento	87
8.4.5d Intensificação de anomalias	87
9 PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA.....	91
9.1 Importância dos estudos geoquímicos orientativos.....	91
9.1.1 Estudos litogeoquímicos orientativos	93
9.1.2 Estudos geoquímicos orientativos de solo	95
9.1.3 Estudos geoquímicos orientativos em drenagens	97
9.2 Procedimentos em prospecção geoquímica	98
9.2.1 Importância da amostra geoquímica.....	99
9.2.2 As responsabilidades e os deveres do amostrador	99
9.2.3 Atividades de escritório.....	99
9.2.3a Programação de amostragem	100
9.2.3b Controle de qualidade.....	101
9.2.3c Fichas padronizadas para amostragem geoquímica.....	101
9.2.4 Atividades e operações de campo.....	104
9.2.4a Técnicas de amostragem de rocha	104
9.2.4b Técnicas de amostragem de solos.....	104
9.2.4c Técnicas de amostragem de sedimentos ativos de drenagem.....	104
9.2.4d Técnicas de amostragem de concentrados de bateia	104
9.2.4e Técnicas de amostragem de água de drenagem.....	105
9.2.4f Técnicas de amostragem de vegetais.....	105
9.3 Prospecção geoquímica de rocha (litogeoquímica).....	105
9.3.1 Halos geoquímicos primários na prospecção.....	105

9.4	Prospecção geoquímica de solo	107
9.4.1	Malha de amostragem.....	108
9.4.2	Procedimentos de interpretação.....	108
9.4.3	Discriminação entre anomalias laterais e sobrejacentes.....	111
9.4.4	Avaliação de anomalias	112
9.4.5	Verificação e detalhamento das anomalias.....	112
9.5	Prospecção hidrogeoquímica.....	113
9.6	Prospecção por sedimentos ativos de drenagem	115
9.6.1	Padrões de amostragem.....	115
9.6.2	Representação gráfica dos resultados.....	120
9.7	Prospecção por concentrados de bateia.....	120
9.8	Prospecção geobotânica.....	126
9.8.1	Critérios principais utilizados em prospecção biogeoquímica.....	127
9.8.2	Feições úteis dos vegetais na prospecção mineral.....	128
9.9	Prospecção geoquímica de gases.....	129
10	MANIPULAÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS GEOQUÍMICOS.....	131
10.1	Modelos	131
10.2	Tipos de dados em prospecção geoquímica	132
10.3	A observação	132
10.4	A amostragem	132
10.5	População.....	134
10.6	Variáveis discretas e contínuas	134
10.7	Organização dos dados geoquímicos	134
10.7.1	Tabela de frequências	134
10.7.2	Histogramas.....	136
10.7.3	Gráficos de extremos e quartis (<i>box and whisker plots</i>)	136
10.8	Distribuição normal	136
10.8.1	Medidas de tendência central	137
10.8.1a	Média aritmética	137
10.8.1b	Mediana	138
10.8.2	Medidas de posição.....	138
10.8.2a	Quartis, decis e percentis	138
10.8.2b	Moda	139
10.8.3	Medidas de dispersão	140
10.8.3a	Amplitude.....	140
10.8.3b	Variância.....	140
10.8.3c	Desvio-padrão	140
10.8.3d	Coeficiente de variação	140
10.8.4e	Unidade-padrão reduzida.....	141
10.9	Valores aberrantes (<i>outliers</i>).....	141
10.10	Distribuição lognormal	142
10.10.1	Média, variância e desvio na distribuição lognormal.....	142
10.11	Distribuições truncadas	143
10.12	Probabilidade	144
10.12.1	Probabilidade e anomalias geoquímicas	145
10.12.2	Gráficos de probabilidade	145

10.12.2a	Construção.....	145
10.12.2b	Princípios de interpretação.....	147
10.12.2c	Exemplos de aplicação e de interpretação.....	152
10.13	Correlação e regressão.....	152
10.13.1	Correlação e regressão linear.....	152
10.13.2	Matriz e diagrama de correlação.....	156
10.13.3	Diagramas triangulares.....	157
10.14	Dados geoquímicos multivariados.....	158
10.14.1	Análise fatorial de componentes principais (ACP).....	159
10.14.2	Análise de agrupamento.....	160
10.15	Dados geoquímicos como variáveis regionalizadas.....	161
10.15.1	Média móvel alinhada.....	161
10.15.2	Autocorrelação.....	162
10.15.3	Covariograma e correlograma.....	162
10.15.4	Semivariograma.....	162
10.16	Cartografia de dados geoquímicos.....	169
10.16.1	Mapas de pontos.....	169
10.16.1a	Critérios para divisão dos teores.....	170
10.16.1b	Varição do diâmetro dos pontos.....	170
10.16.2	Mapas de símbolos.....	172
10.16.3	Perfis geoquímicos.....	172
10.16.3a	Perfis geoquímicos de solos.....	172
10.16.3b	Perfis de drenagens.....	172
10.16.4	Regularização de malhas por interpolação.....	177
10.16.4a	Médias e medianas móveis.....	178
10.16.4b	Ponderação pela distância.....	178
10.16.4c	Krigagem.....	179
10.16.5	Parâmetros para a regularização da malha.....	179
10.16.5a	Método de busca.....	179
10.16.5b	Raio de busca.....	180
10.16.5c	Pontos mais próximos.....	180
10.16.6	Visualização dos dados regularizados.....	180
10.16.6a	Curvas de isovalores.....	180
10.16.6b	Mapas de superfícies de tendência.....	180
10.16.6c	Mapas de resíduos.....	180
10.16.6d	Imagens geoquímicas.....	181
10.16.6e	Superfícies geoquímicas em "3D".....	182
10.16.4f	A seleção do valor das curvas.....	182
10.17	Técnicas de interpretação usadas pelos geoquímicos da ex-URSS.....	182
10.17.1	Halos compostos.....	182
10.17.1a	Halos aditivos.....	183
10.17.1b	Halos multiplicativos.....	183
10.17.2	Coeficiente de contraste.....	186
10.17.3	Produtividade linear.....	186
10.17.4	Índice de zonalidade.....	187
10.17.5	Gráfico de distribuição.....	187
10.17.6	Gradiente de concentração.....	187
10.17.7	Mobilidade de um elemento.....	187

10.18 Avaliação da qualidade das análises químicas.....	187
10.18.1 Metodologia de avaliação da precisão	192
11 RELATÓRIO GEOQUÍMICO.....	197
12 USOS MULTIDISCIPLINARES PARA OS DADOS DE PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA ..	199
12.1 Cartografia geoquímica como apoio ao mapeamento geológico	200
13 GLOSSÁRIO	203
14 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	207
RELAÇÃO DE TABELAS E FIGURAS	

1 INTRODUÇÃO

As técnicas de prospecção geoquímica, geológica, geofísica ou de sensoriamento remoto permitem, além da discriminação entre áreas mineralizadas e estéreis, a identificação de corpos mineralizados pela qualificação e quantificação de suas respostas. Essas respostas vetoriais estão baseadas na premissa fundamental de que a composição dos materiais da crosta terrestre, nas proximidades de um jazimento mineral, é diferente da composição de materiais similares localizados em regiões sem qualquer tipo de mineralização (Govett, 1983).

Dentre os métodos de exploração mineral, a mensuração da resposta química de mineralizações é dos mais utilizados, seja pela eficiência, seja pela relativa facilidade ou pelos baixos custos envolvidos em seu emprego rotineiro. Segundo Closs, L.G. (1986, com. pessoal), cerca de 30% dos custos de projetos de exploração mineral na Austrália e EUA são normalmente destinados à exploração geoquímica. No Brasil, esse percentual deve ter sido, e ainda é, maior, pela pequena tradição que há na utilização de métodos que envolvem custos maiores, como a aerogeofísica.

Por mais que se busque, não existe um modelo pronto e acabado para aplicação das técnicas geoquímicas de prospecção, visto as particularidades das condições geológico-geomorfológicas de cada área.

É falso dizer que a prospecção geoquímica é tão eficaz e eficiente, que não importa o quanto errado se conduza a amostragem ou se manipulem os dados, ou mesmo se preparem as amostras para um método analítico inadequado que, se o depósito mineral existir, ele inevitavelmente será detectado. Em cada fase do trabalho existem regras básicas de comportamento e de controle a serem obedecidas, caso contrário, todo o esforço estará comprometido.

1.1 O que é exploração geoquímica

A prospecção geoquímica, também chamada de exploração geoquímica, é uma aplicação da

ciência geoquímica aos propósitos da exploração mineral. Baseia-se no conceito de que os depósitos minerais representam concentrações anômalas de elementos na crosta da Terra, contrastando fortemente com suas encaixantes com teores normais.

Pela ação de processos químicos e físicos na superfície ou próximo dela, essas concentrações anômalas são incorporadas ao ciclo do intemperismo com a dispersão de seus componentes. Esse processo produz um halo de dispersão em forma de leque ou pluma, que configura um alvo exploratório muito mais amplo que o próprio corpo mineralizado.

A exploração geoquímica requer a medida de uma ou mais propriedades químicas em materiais naturais, tais como rocha, solo, sedimentos ativos de drenagem, concentrados de minerais, águas superficiais ou subterrâneas, vegetação, poeira ou gases. Os parâmetros mais comumente medidos nos procedimentos de exploração geoquímica para detecção de jazimentos minerais são os teores de elementos ou compostos químicos, ou então medidas de parâmetros como pH, Eh ou condutividade elétrica.

1.2 Métodos e objetivos da exploração geoquímica

Métodos geoquímicos de exploração têm sido intensamente utilizados desde há 60 anos, com os trabalhos desenvolvidos na antiga União Soviética. Foram particularmente utilizados nesse período os métodos baseados na detecção dos halos de dispersão de depósitos minerais produzidos pela sua desagregação e decomposição pela ação dos agentes do intemperismo. A aplicação dessas técnicas, sobre territórios vastos e geologicamente variados, conduziu à descoberta de um grande número de depósitos minerais.

Os princípios fundamentais do conhecimento acerca da migração, dispersão e concentração dos elementos químicos na crosta foram estabelecidos por V. I. Verndaski, A. E. Fersman e V. M.

Goldschmidt e constituem as bases científicas da prospecção geoquímica. Desse embasamento fazem parte as particularidades da distribuição dos elementos químicos em diferentes tipos litológicos, solos, águas naturais e plantas, bem como suas relações com as condições geomorfológicas e climáticas.

A possibilidade de aplicação dos princípios geoquímicos, baseados em dados quantitativos acerca da distribuição dos elementos químicos em materiais geológicos, conduziu à introdução da nova metodologia científica na exploração mineral e mesmo na sua seqüência de aplicação. Métodos matemáticos e estatísticos utilizados na manipulação dos dados, levando em consideração as regularidades geoquímicas e geológicas, acrescentam eficácia e precisão aos trabalhos de prospecção mineral, fornecendo suporte científico aos critérios de seleção de alvos.

Deve-se também enfatizar que o aperfeiçoamento dos métodos de exploração geoquímica contribuiu para a solução de um dos mais importantes problemas da exploração mineral, que é a descoberta de jazimentos não-aflorantes. Essa questão é da maior importância, não apenas para as regiões com tradição mineira, onde há pequena possibilidade de descoberta de novas jazidas devido ao grande detalhe do conhecimento geológico disponível, mas também e principalmente para áreas geologicamente desconhecidas, situadas nos trópicos ou sub-trópicos. Nessas regiões, as extensas crostas e coberturas produzidas pela ação do intemperismo, bem como a presença de densas coberturas vegetais, reduzem drasticamente as possibilidades de inspeção visual na prospecção de depósitos minerais. Os métodos de exploração geoquímica sob essas condições asseguram o sucesso da prospecção e aumentam o seu efeito e as suas chances de sucesso.

1.3 Histórico da prospecção geoquímica

Os primeiros registros históricos da observação e utilização das propriedades de elementos químicos na procura de depósitos minerais, referem-se a Georg Bauer, conhecido pelo pseudônimo de *Agricola* e por seu famoso livro *De Re Metalica*, editado em 1530 (Boyle, 1979). Ele citou a existência de vários *liquores* de sabores característicos como sulfatado e betuminoso nas águas das fontes e das drenagens, a partir dos quais seria possível supor a proximidade de depósitos minerais.

Uma referência histórica, que relaciona a presença de espécies vegetais com depósitos minerais, deve-se ao genovês Giovanni de Castro (Boyle, 1979). Trabalhando em uma mina de alunite de Edessa, na Síria, no século XV, observou que uma certa espécie vegetal se desenvolvia em associação íntima com a mineralização. Ao retornar à Itália, notou os mesmos vegetais nas proximidades de Tolfa, na região de Roma, onde executou algumas escavações e descobriu jazidas de alunite. Isso permitiu a implantação e o desenvolvimento de uma importante indústria de curtimento de couro e produção de pergaminhos. Por esse motivo, ele recebeu do papa Pio IX uma pensão vitalícia e uma estátua em local público.

A geoquímica é o encontro das águas dos conhecimentos da geologia e da química, e não se desenvolveu como um ramo isolado da ciência até o início do século XX. Um passo importante para isso foi dado em 1908, com a publicação de *Data of Geochemistry* pelo químico americano F. W. Clarke (1847-1931). Ele desenvolveu uma revisão profunda e sistemática de todos os resultados analíticos de rochas e minerais divulgados até então. Ao mesmo tempo, V. M. Goldschmidt (1888-1947), W. J. Vernadsky (1863-1945) e A. E. Fersman (1883-1945) estabeleceram os fundamentos teóricos para a caracterização dos elementos na natureza (Koljonen, 1992).

Em 1924, W. J. Vernadsky definiu os termos *litogeoquímica*, *hidrogeoquímica*, *atmogeoquímica* e *biogeoquímica* como os maiores ramos da geoquímica (Rankama e Sahama, 1950, em Fortescue, 1992).

O embasamento científico da prospecção geoquímica somente foi estabelecido na década de 30 do nosso século, com a escola soviética de geoquímica, onde se destacaram Vernadsky, Fersman, Vinogradov, Ginzburg e Malyuga.

Em 1932, foi efetuado na ex-URSS o primeiro grande programa de prospecção regional voltado à descoberta de depósitos estaníferos. Com o grande sucesso alcançado na detecção de regiões mineralizadas, logo seguiram-se os levantamentos *metalométricos*, visando a descoberta de depósitos minerais de diversos tipos, com programas de coleta de amostras cobrindo vastas regiões da ex-URSS e com a dosagem de diversos elementos químicos.

Também em 1932, foram iniciadas pesquisas no campo da biogeoquímica, na ex-URSS, Suécia e Finlândia.

Em 1945, Warren iniciou os trabalhos de pesquisa em prospecção geoquímica na University of British Columbia, Canadá.

Em 1947, Hawkes, Lovering e Bloom começaram a desenvolver estudos orientativos e testes de aplicação de metodologia geoquímica no United States Geological Survey – USGS.

Em 1954, Webb iniciou suas pesquisas no Imperial College of Science and Technology.

Em 1955, o Bureau des Recherches Géologiques et Minières – BRGM – começou seus trabalhos de exploração geoquímica no território francês e nas possessões coloniais africanas e americanas.

No Brasil, o primeiro trabalho relacionado com a prospecção geoquímica é o de Ribeiro e Florencio (1948) – *Aplicação das medidas de teor iônico do ar à pesquisa e à prospecção de minerais radioativos*.

O primeiro levantamento geoquímico voltado à exploração mineral noticiado no Brasil foi realizado por Melcher (1958), com uma grande campanha de amostragem, que coletou 25.000 amostras de solo em 1.200 km² no vale do rio Ribeira (Paraná e São Paulo), direcionada à prospecção de jazidas de chumbo.

Em 1962, é editado o primeiro livro dedicado ao tema, *Geochemistry in Mineral Exploration*, de Herbert Hawkes e John Webb, que veio a se tornar um clássico.

Desde esses primórdios, as técnicas de exploração geoquímica vêm sendo testadas, aplicadas e aperfeiçoadas em todos os ambientes climáticos, geográficos e geológicos. Contribuíram decisivamente para a compreensão dos processos de migração, dispersão e concentração dos elementos e, por consequência, para a descoberta de milhares de ocorrências e centenas de jazidas minerais em todo o mundo.

1.4 Estado-da-arte

As técnicas de exploração geoquímica do ambiente têm sido submetidas a uma crescente adaptação às novas necessidades da sociedade. Todos os métodos desenvolvidos para a exploração geoquímica direcionada à exploração mineral são úteis e aplicáveis a estudos da distribuição espacial, da abundância e das carências de elementos químicos ou substâncias de origem natural ou artificial no conhecimento do quimismo do meio físico, relacionado a diversas áreas do conhecimento, tais como a agronomia, veterinária, saúde pública e monitoramento ambiental. Diversos tipos de doenças endêmicas estão sendo

explicados por esse tipo de enfoque, como a ocorrência, na Jamaica, da doença tropical *kwashiorkor*, relacionada à carência de Se. Essa relação foi descoberta após o exame e interpretação dos dados de um levantamento geoquímico multielementar no território da Jamaica (Lins, C.A.C, 1994, com. pessoal).

Essas aplicações modernas das técnicas da exploração geoquímica estão sendo facilitadas pelas pesquisas metodológicas, de campo e laboratório, com o desenvolvimento de novas técnicas de amostragem e de isolamento de frações específicas, como concentrados de proteínas no material húmico de solos e sedimentos de drenagem (Goñi, J., 1982, com pessoal) ou dos musgos que cobrem as margens dos canais das drenagens em regiões de clima temperado a frio no hemisfério norte (Atlas Geoquímico da Escandinávia Setentrional). Além dessas, técnicas analíticas multielementares, empregando espectrometria de plasma, têm reduzido de forma drástica os limites de detecção dos elementos e substâncias, contribuindo para revelar estruturas e anomalias geoquímicas sutis, porém importantes e significativas.

Técnicas modernas de informática têm possibilitado o tratamento de enormes massas de dados geoquímicos multielementares, produzindo arquivos de uso compatível com *softwares* de processamento de imagens e possibilitando sua interpretação integrada a imagens obtidas por sensores geofísicos ou temáticos multiespectrais instalados em aviões ou satélites.

Essa abordagem moderna da exploração geoquímica tem possibilitado a execução de projetos de abrangência regional ou nacional em diversas regiões ou países do mundo, dentre os quais o Brasil. Dentre estes, salientam-se os projetos das Cartas Geoquímicas do Norte da Escandinávia, da Finlândia, da Grã-Bretanha, da Costa Rica, do Alaska e da República Popular da China. Todos esses projetos estão sendo coordenados em nível metodológico pelos projetos IGCP-259 e IGCP-360 (International Geological Correlation Project) da UNESCO e IUGS. O primeiro, denominado de International Geochemical Mapping, estabeleceu os padrões metodológicos para o planejamento e execução de levantamentos geoquímicos regionais; e, o segundo, denominado de Global Geochemical Baselines, vem definindo os padrões para a coleta de dados ao longo de perfis geoquímicos de escala continental, buscando definir os grandes padrões de distribuição dos elementos em escala global.

As ciências aplicadas não existem,
apenas as aplicações da ciência.

Louis Pasteur
(1822 - 1895)

2 PRINCÍPIOS GEOQUÍMICOS BÁSICOS

2.1 Ambiente geoquímico

Sob o ponto de vista geológico e geoquímico, a Terra é um sistema dinâmico, onde os materiais são movimentados de um local para outro, mudando de forma e composição. Tudo isso é feito por uma grande quantidade de processos tais como: fusão, cristalização, erosão, solução, precipitação, vaporização e decaimento radioativo.

Esse grande sistema, extremamente complexo, pode, entretanto, ser simplificado em dois grandes grupos, com base na pressão, temperatura e fluidos disponíveis. Assim, o *ambiente profundo*, também denominado de *hipógeno*, *primário* ou *endógeno*, caracteriza-se por altas temperaturas e pressões, com circulação restrita de fluidos e baixo teor de oxigênio livre. A ele pertencem os processos magmáticos, metamórficos e hidrotermais.

O *ambiente superficial*, também denominado de *supérgeno*, *secundário* ou *exógeno*, caracteriza-se por baixas pressões e temperaturas, uma movimentação livre de soluções e pela maior ou menor quantidade de oxigênio livre, água e CO₂. Fazem parte desse ambiente os processos de erosão, intemperismo, sedimentação e diagênese.

2.2 Dispersão e ciclo geoquímicos

Uma dada massa de material na Terra, normalmente, não mantém sua identidade à medida que passa pelas transformações do ciclo geoquímico, mas, ao contrário, tende a ser redistribuída e fracionada e ainda misturada com outros materiais. A movimentação dos materiais de um para outro ambiente pode ser didaticamente visualizada através da figura 2.1. Começando pela direita do diagrama e andando no sentido horário, vêem-se rochas sedimentares sendo progressivamente metamorizadas, à medida que são submetidas a temperaturas e pressões progressivamente maiores, com acrésci-

mos eventuais de componentes externos ao sistema. As rochas submetidas a tais condições podem atingir um estado tão fluido que, durante um processo de fusão posterior, poderão vir a se diferenciar em vários tipos de rochas ígneas e de fluidos hidrotermais. Quando a erosão expõe a suíte de rochas resultantes ao ambiente superficial, os elementos que as compõem são redistribuídos pela atuação dos agentes do intemperismo. Uma série de rochas sedimentares químicas, clásticas ou clastoquímicas pode então se depositar e o ciclo recomeça.

Esse processo, no qual íons e partículas se movem para novos locais e ambientes geoquímicos, é chamado de dispersão geoquímica. Toda a dispersão ocorre em um sistema aberto e dinâmico, onde os materiais geológicos são submetidos a mudanças de quimismo do ambiente, temperatura, pressões, tensões mecânicas e outras condições físicas. As rochas ou minerais e os grãos ou íons neles contidos, estáveis em um determinado ambiente, são liberados e dispersos, tanto pela ação de processos químicos quanto físicos.

A dispersão pode ser o resultado da atuação de agentes exclusivamente mecânicos, tais como a injeção de magmas ou movimentação de materiais superficiais por ação das águas das drenagens.

Exceto na segregação natural, característica das aluviões areno-argilosas, os processos puramente mecânicos de dispersão envolvem a mistura, mas não a diferenciação dos materiais dispersos em frações específicas. Pelo contrário, os processos químicos e bioquímicos comumente criam frações de composição bastante diversa. As frações mais móveis tendem a abandonar o seu hospedeiro original quando estiverem disponíveis condutos e gradientes físico-químicos mais adequados. Quando uma fase móvel entra em um novo ambiente, uma parte do material introduzido pode se depositar em virtude das novas condições de equilíbrio do sistema.

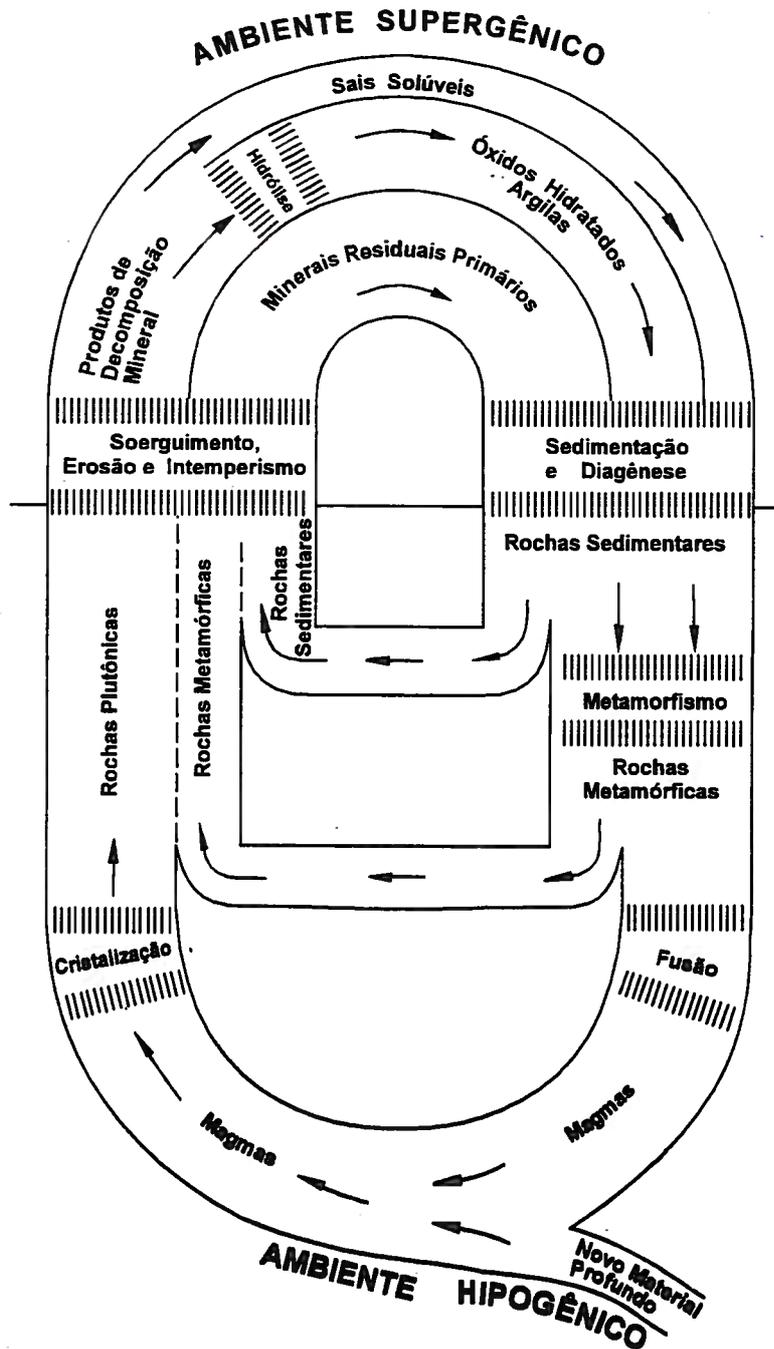


Figura 2.1 – O ciclo geoquímico. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Segundo Rose, Hawkes e Webb (1979), a dispersão pode ser *profunda* ou *superficial*, dependendo do ambiente geoquímico em que ocorrer, e *primária* ou *secundária* se ocorrer durante a formação do depósito mineral ou em um estágio tardio. Nas proximidades dos depósitos magmáticos e da maioria dos hidrotermais, a dispersão primária está relacionada ao ambiente profundo e a dispersão secundária ao ambiente superficial.

Entretanto, é necessário que se faça uma distinção entre o ambiente (profundo *versus* superficial) e o estágio (hipogênico *versus* supergênico) de formação e dispersão da mineralização. A *dispersão primária inclui todos os processos que conduzem ao posicionamento de elementos durante a formação de um depósito mineral*, não importando o modo como o depósito tenha se formado. A *dispersão secundária aplica-se à redistribui-*

ção das feições primárias por qualquer processo posterior, geralmente no ambiente superficial. Para as mineralizações formadas por soluções hidrotermais e em profundidade, os dois termos têm significados similares. Para os depósitos sedimentares singenéticos, entretanto, as feições primárias seriam aquelas formadas durante a sedimentação (tabela 2.1) e as secundárias seriam as formadas posteriormente, caso o depósito fosse exposto ao intemperismo, ou se o depósito fosse metamorfozado após a formação. Embora a terminologia possa ser confusa, é importante distinguir entre ambiente e momento em que o processo ocorre, pois é o conjunto que determina as características da dispersão geoquímica resultante.

Na dispersão profunda, os canais e locais de migração e redeposição são as fissuras e os espaços intergranulares das rochas posicionadas em profundidade. Por outro lado, a dispersão superficial se desenvolve próximo da superfície ou nela mesma, possibilitando a formação de feições nas fissuras e juntas de rochas próximas da superfície, na cobertura inconsolidada, nas drenagens, lagos, vegetação e mesmo no ar (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

O geoquímico de exploração procura traços dos elementos químicos que tenham se dispersado a partir de corpos mineralizados. Esses processos de dispersão normalmente dão origem a uma área-alvo, consideravelmente mais ampla que a própria mineralização. Isso facilita o processo de prospecção, já que é necessária uma densidade de amostragem (quantidade de amostras/unidade de área) muito menor para que a descoberta aconteça.

Além disso, o geoquímico de exploração se interessa pelas feições de distribuição dos elementos, em rochas não perturbadas por processos mineralizadores, porque ele deve ser capaz de distinguir essas feições normais daquelas relacionadas a corpos de minério.

2.3 Classificação geoquímica dos elementos

Segundo Krauskopf (1972), V.M. Goldschmidt, pesquisador pioneiro das regras de distribuição dos elementos químicos, sugeriu uma classificação baseada no seu comportamento geoquímico. A classificação proposta fundamentou-se tanto na teoria quanto nas experimentações que realizou com três tipos de materiais:

- Os três tipos de meteoritos Fe-Ni, troilita (FeS) e silicato, pressupondo que a composição média deles fosse semelhante à da Terra primitiva e que todos tivessem sido sujeitos à uma diferenciação similar;
- As fases metálica, escória (silicatos) e mate (sulfeto) dos processos metalúrgicos;
- As rochas silicatadas e as mineralizações sulfetadas.

Os resultados desses estudos mostraram que a distribuição dos elementos nos meios amostrados por Goldschmidt se ajustavam com boa precisão às suas hipóteses de trabalho, o que possibilitou que ele propusesse uma classificação geoquímica para os elementos:

1. *Siderófilos* – com afinidade pelo ferro e se concentrando no núcleo da Terra;
2. *Calcófilos* – com afinidade pelo enxofre e concentrados nos sulfetos;
3. *Litófilos* – com afinidade pela sílica e concentrados na crosta terrestre sob a forma de silicatos;
4. *Atmófilos* – presentes como gases na atmosfera;
5. *Biófilos* – comumente encontrados nos organismos vivos (não constava da classificação original).

Para os propósitos da prospecção geoquímica, os métodos de Goldschmidt e a classificação proposta (tabelas 2.2 e 2.3) são eficientes para explicar a distribuição dos elementos-traço e menores, em minerais e rochas ígneas principalmente para os elementos litófilos (figuras 2.2 e 2.3).

Tabela 2.1 – Exemplos de dispersão em diferentes ambientes e estágios. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Estágio	Ambiente	
	Profundo	Superficial
Hipogênico	Difusão dos metais nas encaixantes da mineralização durante a deposição do minério	Precipitação de traços de metais no assoalho oceânico próximo de depósitos vulcanogênicos
Supergênico	Difusão de metais desde o depósito mineral submetido a metamorfismo	Intemperismo de corpo de minério sulfetado

Tabela 2.2 – Classificação geoquímica de Goldschmidt. Seg. Levinson (1974).

Siderófilos	Calcófilos	Litófilos	Atmófilos
Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Os, Ir, Pt Au, Re, Mo Ge, Sn C, P (Pb, As, W)	Cu, Ag Zn, Cd, Hg Ga, In, Tl (Ge), (Sn) Pb As, Sb, Bi S, Se, Te (Fe), (Mo), (Cr)	Li, Na, K, Rb, Cs Be, Mg, Ca, Sr, Ba B, Al, Sc, Y ETR (C), Si, Ti, Zr, Hf, Th (P), V, Nb, Ta O, Cr, W, U (H), F, Cl, Br, I (Tl), (Ga), (Ge) (Fe), Mn	H, He, Ar Kr, Xe, Rn N

Tabela 2.3 – Classificação geoquímica dos elementos de Goldschmit sobre a tabela periódica de Mendeleev. Modif. Mason (1966).

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	8A	8A	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B
H																	He
Li	Be	B	C											N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si											P	S	Cl	A
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pr	Au	Hg	Tl	Pb	Bi			
		Th			U												

Legenda	lítófilos	Na
	atmófilos	He
	calcófilos	Zn
	siderófilos	Fe

Alguns elementos lítófilos, como por exemplo o Cs e o Rb, por terem um raio iônico muito grande em relação aos elementos formadores de minerais abundantes, como o Zr^{4+} , o Ta^{5+} e o Nb^{5+} e outros por terem cargas muito altas, não participam em grandes quantidades das estruturas dos minerais formadores de rocha. Eles concentram-se nos fluidos residuais onde eventualmente vão cristalizar nos minerais, geralmente no estágio pegmatítico. Outros elementos de interesse particular em prospecção geoquímica cristalizam em veios sulfetados (por exemplo Cu, Pb, e Zn) ou na forma nativa (por exemplo, Au e Ag).

2.4 Associações dos elementos

Os elementos tendem a se associar nos processos geológicos devido às suas mobilidades relativas. Observando o conjunto de ambientes nos quais dois elementos estão associados, a razão entre eles permanece relativamente constante, de modo que os teores elevados de um são acompanhados por valores elevados do outro e vice-versa. Alguns elementos mantêm associações características em um amplo espectro de condições geológicas e podem se mover juntos durante a maioria dos processos do ambiente profundo (hipogênico), rompendo-se essa

afinidade sob as condições ambientais do ambiente superficial. Outros são característicos de rochas plutônicas muito específicas e dos minérios oxidados associados, ou de minérios sulfetados ou de certos tipos de minérios sedimentares. A presença de um membro da associação sugere a presença dos outros (tabela 2.4).

Segundo Shipulin *et al.* (1973), os complexos diferenciados de magma basáltico são os melhores portadores de um grande grupo de depósitos pós-magmáticos de elementos calcófilos e alguns siderófilos. As intrusões subcalcinas de diferenciados ácidos e granitóides são as melhores por-

tadoras de diversos tipos de depósitos de metais raros, e os magmas alcalino-ultrabásicos o são para as terras-raras, tântalo, nióbio e outros elementos raros. Segundo Formoso, M.L.L., (1995, com. pessoal) o teor de tântalo, em geral não é importante, principalmente se comparado com o de nióbio. O esquema pode se tornar mais complexo por fenômenos de enriquecimentos palingenéticos dos magmas primários, por elementos não-específicos e pela contaminação de componentes das encaixantes, água do mar e águas subterrâneas na formação do depósito mineral.

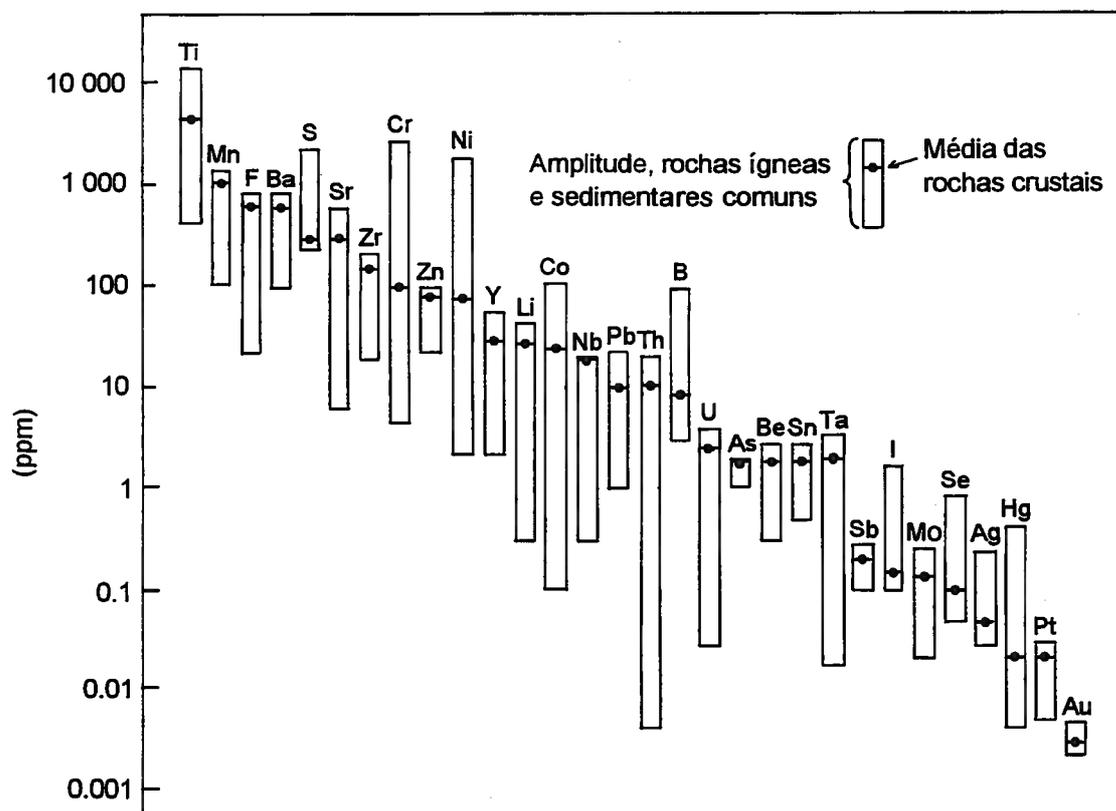


Figura 2.2 – Médias e amplitudes dos teores dos principais elementos menores em rochas normais. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

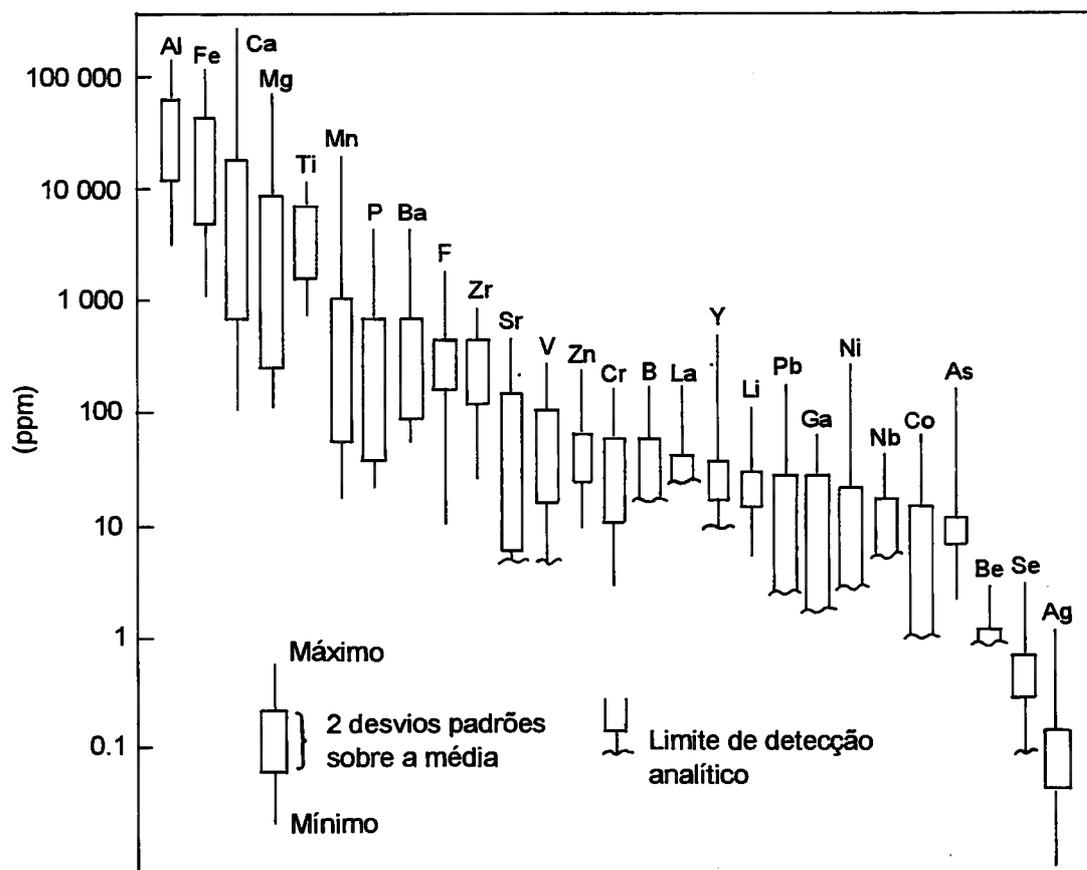


Figura 2.3 – Amplitude de variação dos elementos maiores e traço nos solos. Seg. Connor e Schacklette (1975, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

2.5 Províncias geoquímicas

O conceito de províncias geoquímicas foi estabelecido por A. E. Fersman, na década de 30, pelas necessidades surgidas nos trabalhos de cartografia geoquímica, da seguinte maneira: *áreas que são quimicamente homogêneas e contêm uma certa associação de elementos químicos*. Segundo Beus (1976, em Fortescue, 1992), *o conceito de província geoquímica é mais amplo e inclui os conceitos de províncias metalogenéticas e petrogenéticas. Além disso, é mais racional, pois caracteriza um relacionamento natural na distribuição dos elementos formadores de rocha, minérios e traço na crosta terrestre*.

2.6 Elementos indicadores e farejadores

Em um levantamento geoquímico, um elemento analisado com o objetivo de detectar um corpo de minério é chamado de elemento *indicador*. Na maioria das situações, o elemento indica-

dor é um componente economicamente importante (elemento maior) no minério procurado, por exemplo Cu para mineralizações cupríferas, ou U para mineralizações uraníferas. Entretanto, se um componente principal do minério apresentar dificuldades analíticas, tiver mobilidade muito reduzida ou então produzir dados de interpretação difícil, é comum que se utilizem outros elementos associados ao minério em concentrações mais baixas (elementos menores ou traço) que são denominados de *farejadores*. Elementos farejadores (*pathfinders*) úteis são aqueles com propriedades geoquímicas e analíticas mais adequadas que os elementos indicadores do minério procurado. Beus e Grigorian (1977) denominam de indicadores indiretos os elementos associados (farejadores) e de indicadores diretos aos constituintes maiores (indicadores) das mineralizações. Alguns exemplos de elementos farejadores e os tipos de jazimentos para os quais eles são indicados são apresentados na tabela 2.5.

Tabela 2.4 – Associações geoquímicas selecionadas. Modif. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Associações Plutônicas	
Rochas ultramáficas	Cr, Co, Ni, Cu
Rochas máficas	Ti, V, Sc
Rochas alcalinas	Ti, Nb, Ta, Zr, ETR, F, P
Carbonatitos	ETR, Ti, Nb, Ta, P, F
Rochas graníticas	Ba, Li, W, Mn, Sn, Zr, Hf, U, Th, Ti
Pegmatitos	Li, Rb, Cs, Be, ETR, Nb, Ta, U, Th, Zr, Hf
Mineralizações Hidrotermais	
Depósitos de Cu-pórfiro	Cu, Mo, Re
Sulfetos complexos	Hg, As, Sb, Se, Ag, Zn, Cd, Pb
Sulfetos de baixa temperatura	Bi, Sb, As
Metais básicos	Pb, Zn, Cd, Ba
Metais preciosos	Au, Ag, Cu, Co, As
Metais preciosos (ultramáficas)	Ni, Cu, Pt, Co
Metamorfismo de Contato	
Scheelita-cassiterita	W, Sn, Mo
Fluorita-helvita	Be, F, B
Associações Sedimentares	
Folhelhos negros	U, Cu, Pb, Zn, Cd, Ag, Au, V, Mo, Ni, As
Fosforitas	U, V, Mo, Ni, Ag, Pb, F, ETR
Evaporitos	Li, Rb, Cs, Sr, Br, I, B
Lateritas	Ni, Cr, óxidos de Mn, Co, W, As, Ba, P, Nb, Ti, ETR
<i>Red beds</i> continentais	U, V, Se, As, Mo, Cu, Pb
<i>Red beds</i> vulcanogênicos	Cu, Pb, Zn, Ag, V, Se
Bauxita	Nb, Ti, Ga, Be, Zn

Tabela 2.5 – Exemplos de elementos farejadores típicos para certos tipos de mineralizações. Seg. Levinson (1974).

Elementos farejadores	Tipo de depósito
As	Au; Ag; filonianos
As	Au-Ag-Co-Cu-Zn; sulfetos complexos
B	W-Be-Zn-Mo-Cu-Pb; <i>skarn</i>
B	Sn-W-Be; veios ou <i>graisen</i>
Hg	Pb-Zn-Ag; sulfetos complexos
Mo	W-Sn; metamorfismo de contato
Se, V, Mo	U; sedimentar
Pd, Cr, Cu, Ni, Co	Platina e platinóides nas ultramáficas
Zn	Ag-Pb-Zn; sulfetos em geral
Zn, Cu	Cu-Pb-Zn; sulfetos em geral
Rn (água e gás do solo)	U; todos os tipos
SO ₄ ²⁻ (água)	sulfetos de todos os tipos

Warren e Delavault (1958) apresentaram pela primeira vez o conceito de elemento farejador da seguinte maneira: *elementos farejadores podem ser definidos como aqueles com propriedade ou propriedades particulares, que fornecem anomalias ou halos mais facilmente utilizáveis que os dos elementos procurados aos quais eles estejam associados.* Esses autores ainda apresentaram o seguinte caso concreto para exemplificar o conceito.

Na mina de Britannia, Colúmbia Britânica, a associação do cobre com quantidades variáveis de zinco era conhecida, sendo a esfalerita e a calcopirita os dois minerais principais, e o primeiro deles mais atacado pela ação das águas naturalmente ácidas. Subindo o vale de uma drenagem em direção à área da mina, o zinco foi detectado antes que o cobre. Na verdade, em muitos casos, o cobre pôde ser apenas detectado algumas dezenas de metros a jusante, enquanto o zinco, presente na mineralização em teores de um décimo dos do cobre, apareceu na água a uma distância cinco a dez vezes maior. Aproveitando este fato, a dosagem do zinco na água foi a responsável pela descoberta de algumas novas ocorrências de minerais de cobre. Nesse exemplo, é possível dizer que o zinco foi usado como elemento farejador para a mineralização de cobre.

Warren e Delavault (1958) ainda acrescentaram a aplicação do Mo como farejador de cobre pórfiro no Novo México e Colúmbia Britânica, usando anomalias de Cu e Mo nos vegetais que os continham em teores seis a oito vezes maiores que na vegetação de áreas não-mineralizadas. Como os teores de Mo eram normalmente muito mais baixos que os do Cu, os contrastes para o Mo eram também muito maiores. Com isso, a identificação das anomalias fito geoquímicas ou geobotânicas tornou-se mais clara e evidente.

O As como farejador de mineralizações do Co no distrito de Blackbird, Idaho, identificado por Lovering (1955, em Warren e Delavault, 1958) é também citado pelos mesmos autores como exemplo de uso de um elemento como o As, de menor capacidade de migração no ambiente supergênico, que o elemento maior como o Co, que se dispersa com maior facilidade.

Finalmente, Warren e Delavault (1958) citam outras possibilidades de uso de elementos farejadores como: Mn e Zn como farejadores de Au e Ag, Ga para bauxita e Cd para o Zn.

O conceito dos elementos farejadores é hoje amplamente utilizado em trabalhos de exploração geoquímica, visto que um elemento com elevada mobilidade no ambiente superficial pode detectar

de modo mais efetivo uma mineralização composta de elementos muito pouco móveis. Por exemplo, o molibdênio é mais móvel que o cobre na maioria das condições ambientais, e pode ser utilizado como farejador de depósitos de cobre pórfiro, que geralmente contêm Mo.

Em outros casos, o elemento farejador pode produzir padrões geoquímicos mais claros e menos confusos que os elementos mais abundantes na mineralização. Esse é o caso do Cu, usado como farejador de mineralizações de Ni-Cu em rochas ricas em Ni, que estejam ou não mineralizadas, sempre vão fornecer valores elevados de Ni. Um elemento farejador pode também ser mais facilmente detectado que o elemento procurado, como é o caso do As como farejador para depósitos de ouro associado à arsenopirita.

A característica essencial exigida para que um elemento seja considerado como farejador, é que tenha um relacionamento bem consistente com a mineralização.

Sob esse aspecto, deve-se observar que os elementos farejadores são normalmente utilizáveis apenas para determinados tipos de mineralizações ou ambientes geoquímicos. Por exemplo, o Mo não é um farejador para todos os tipos de depósitos cupríferos mas apenas para os de cobre nos pórfiros e o As apenas para os jazimentos auríferos à base de arsenopirita.

Alguns tipos de depósitos de cobre-níquel do tipo Noril'sk mostram altos graus de diferenciação e enriquecimentos de MgO, Ni, Co e escassez de álcalis. Os corpos mineralizados são acompanhados por anomalias de Ag, Bi, Zn e Pb, que delimitam as estruturas controladoras das mineralizações (Shipulin *et al.*, 1973). No complexo de Duluth, Minesota, as mineralizações de Cu e Ni em rochas ultramáficas são apontadas por anomalias de Pb, Be e La, que mostram íntima associação com a mineralização. Já a razão Cu/Ni mostra as modificações composicionais nos corpos mineralizados situados em profundidade (Overstreet e Marsh, 1981).

A priorização de uma anomalia também será facilitada pela presença de elementos farejadores junto dos indicadores. A esse respeito, Wilhelm e Zeegers (1984) dizem que uma anomalia de Pb ou de Zn poderá ser mais valorizada pela presença de elementos farejadores de sulfetos como As, Bi, Sb e Ag. Pelo contrário, valores de Cu relativamente altos e contrastados serão descartados se houver um aumento associado dos teores de Ni, Cr, V e Fe, o que caracterizaria um contexto de rochas básicas. Por tudo isso, antes da opção pelo uso de um ele-

mento farejador em vez de um indicador, devem ser cuidadosamente examinadas tanto sua associação com a mineralização, quanto a variedade de ambientes geoquímicos onde essa associação ocorre e de que forma isso acontece (tabela 2.6).

2.7 Halos geoquímicos

Segundo Beus e Grigorian (1977), as rochas encaixantes, formações inconsolidadas, vegetação

e águas superficiais e subterrâneas podem revelar a presença de um depósito mineral. Isso se manifesta sob a forma de teores anormalmente elevados ou baixos dos elementos químicos que compõem a mineralização ou a alteração associada e denomina-se halo geoquímico. *A origem do halo geoquímico está relacionada com os processos de formação do depósito mineral (halo geoquímico primário), ou de sua destruição supergênica (halo geoquímico secundário).*

Tabela 2.6 – Elementos indicadores e farejadores de mineralizações. Seg. Rose Hawkes e Webb (1979).

Tipo de depósito	Elementos	
	Maiores	Associados
Depósitos magmáticos		
Cromita tipo Bushweld	Cr	Ni, Fe, Mg
Magnetita estratificada tipo Bushweld	Fe	V, Ti, P
Sulfetos Cu-Ni tipo Sudbury	Cu, Ni, S	Pt, Co, As, Au
Pt-Ni-Co estratificados tipo Bushweld	Pt, Ni, Cu	Cr, Co, S
Óxidos Fe-Ti tipo Allard Lake	Fe, Ti	P
Carbonatitos a Nb-Ta (Oka)	Nb, Ta	Na, Zr, P
Pegmatitos de metais raros	Be, Li, Cs, Rb	B, U, Th, ETR
Depósitos hidrotermais		
Cobre pórfiro (Bingham)	Cu, S	Mo, Au, Ag, Re, As, Pb, Zn, K
Cobre pórfiro (Climax)	Mo, S	W, Sn, F, Cu
Skarn a magnetita (Iron Springs)	Fe	Cu, Co, S
Skarn a cobre (Yerington)	Cu, Fe, S	Au, Ag
Skarn a Pb-Zn (Hanover)	Pb, Zn, S	Cu, Co
Skarn a W-Mo-Sn (Bishop)	W, Mo, Sn	F, S, Cu, Be, Bi
Veios de metais-base	Pb, Zn, Cu, S	Ag, Au, As, Sb, Mn
Graisens a Sn-W	Sn, W	Cu, Mo, Bi, Li, Rb, Si, Cs, Re, F, B
Veio Sn-sulfeto	Sn, S	Cu, Pb, Zn, Ag, Sb
Veio Co-Ni-Ag (Cobalt)	Co, Ni, Ag, S	As, Sb, Bi, U
Metais preciosos epitermais	Au, Ag	Sb, As, Hg, Te, Se, S, U
Mercúrio	Hg, S	Sb, As
Veios uraníferos	U	Mo, Pb, F
Cobre em basalto (Lake Superior)	Cu	Ag, As, S
Sulfeto maciço de Cu vulcanogênico	Cu, S	Zn, Au
Sulfeto maciço de Cu-Zn-Pb vulcanogênico	Zn, Pb, Cu, S	Ag, Ba, Au, As
Formações ferríferas ricas em Au-As	Au, As, S	Sb
Pb-Zn tipo Mississippi Valley	Zn, Pb, S	Ba, F, Cd, Cu, Ni, Co, Hg
Fluorita tipo Mississippi Valley	F	Ba, Pb, Zn
Urânio tipo arenito	U	Se, Mo, V, Cu, Pb
Cu em <i>red beds</i>	Cu, S	Ag, Pb
Urânio em calcrete	U	V
Tipos sedimentares		
Folhelho cuprífero (Kupferschiefer)	Cu, S	Ag, Zn, Pb, Co, Ni, Cd, Hg
Arenito cuprífero	Cu, S	Ag, Co, Ni

3 AMBIENTE HIPOGÊNICO

3.1 Halos Geoquímicos primários dos depósitos minerais

Halos geoquímicos primários são zonas que circundam os depósitos minerais e que podem ser enriquecidos ou empobrecidos em vários elementos químicos. São o resultado da introdução e/ou redistribuição desses elementos durante os processos de gênese do jazimento mineral. Os depósitos ou corpos de minério são geralmente envolvidos por halos que representam tanto a introdução quanto a remoção de elementos químicos; muitos estudos demonstraram que o primeiro caso é o mais comum. Além disso, eles são geralmente mais amplos e, em consequência, têm maior significado prático, já que são constituídos de elementos tipomorfos da mineralização. Por outro lado, a remoção de elementos tanto pode ser contemporânea ao estágio de mineralização quanto ao de alteração das encaixantes, antes ou depois da fase mineralizante. Na verdade, não existe nenhum critério confiável pelo qual o relacionamento entre os corpos de minério e os halos de empobrecimento, caracterizados pela remoção de determinados elementos, possa ser usado de maneira prática. Tanto os halos geoquímicos primários quanto as zonas de alteração das rochas encaixantes dos depósitos minerais são geneticamente relacionados ao fenômeno de mineralização, sendo geralmente impossível separá-los. Por exemplo, zonas de sericitização de rochas mineralizadas podem ser consideradas como halos geoquímicos primários de potássio, e zonas de albitização podem ser consideradas como halos geoquímicos primários de sódio.

Os halos geoquímicos primários podem ser, segundo Boyle (1982), interpretados de duas maneiras (figura 3.1):

- A zonação do halo seria contemporânea ou quase, da deposição da mineralização e da

ganga, e seria devida a uma rarefação na composição dos fluidos e das soluções responsáveis pela alteração e pela mineralização, na sua migração lateral e vertical pelo conduto principal.

- Os diversos "envelopes" geoquímicos que envolvem os depósitos minerais seriam devidos aos vários pulsos ou oscilações do quimismo do fluido alterador/mineralizador, em períodos de tempo sucessivos. Desse modo, as zonas mais externas do halo seriam as mais antigas, e aquelas mais internas e mais próximas da mineralização as mais jovens e representativas dos últimos estágios dos processos mineralizadores.

Independentemente de como seja considerada a dinâmica do processo, o que é de fundamental importância para a prospecção é que a zonação dos halos geoquímicos primários é real e deve ser estudada de maneira a estabelecer critérios e fornecer informações confiáveis para investigações em áreas de condicionamentos semelhantes.

Para uma jazida *stratabound* como a de Pb-Zn-Cu-Ag de Santa Maria, RS, Brasil, a geometria subhorizontal do jazimento e dos halos geoquímicos primários hospedados numa seqüência sedimentar mergulhante pode ser explicada segundo os conceitos de especialização geoquímica de Beus e Grigorian (1977) e de redistribuição elementar de Strakhov (1967). A concentração dos metais em jazidas sedimentogênicas é fruto de uma especialização geoquímica ambiental, que se reflete numa certa zonalidade dos metais dentro do corpo de minério. Essa zonalidade está subordinada a parâmetros determinantes extremamente rígidos, tais como pH, fO_2 e, basicamente, o fornecimento e a disponibilidade dos metais em cada linha de tempo considerada. Assim, ao longo de cada linha de tempo de deposição da seqüência sedimentar, esses parâmetros físico-químicos e de disponibilidade metálica variam amplamente desde máximos até

mínimos. Isso faz com que em determinados pontos da linha de tempo ocorram condições ótimas ou de especialização máxima para a concentração metálica econômica. Assim, as concentrações de metais representam a persistência temporal da especialização geoquímica associada a uma determinada batimetria da bacia de sedimentação, e não a linha de tempo da sedimentação. A concentração econômica dos sulfetos representa a máxima especialização geoquímica ambiental. Esta é responsável pelo teor de metais, enquanto a persistência das características favoráveis no conjunto espaço-tempo se reflete no volume dos metais concentrados. As concentrações metálicas do halo geoquímico primário são o resultado da minimização das condições favoráveis (figura 3.2). Fenômenos posteriores de diagênese e migração de fluidos podem ter tornado o quadro mais complexo.

3.1.1 A zonalidade dos halos geoquímicos primários

Na estrutura dos halos geoquímicos primários existem alguns tipos específicos de zonalidade que são devidos às variações espaciais das características dos halos. A zonalidade de um halo é um conceito vetorial (figura 3.3) e, por isso, podem ser descritos vários tipos de zonalidade, dependendo da direção e sentido da observação.

A *zonalidade axial* é expressa na direção da movimentação dos fluidos mineralizadores. A *zonalidade longitudinal* é um reflexo da estrutura do halo, segundo sua elongação principal, enquanto que *zonalidade transversal* é a expressão da estrutura do halo, ortogonalmente à elongação (Beus e Grigorian, 1977). A zonalidade axial é a mais importante do ponto de vista prático e teórico e, para efeito de brevidade, será denominada simplesmente de zonalidade.

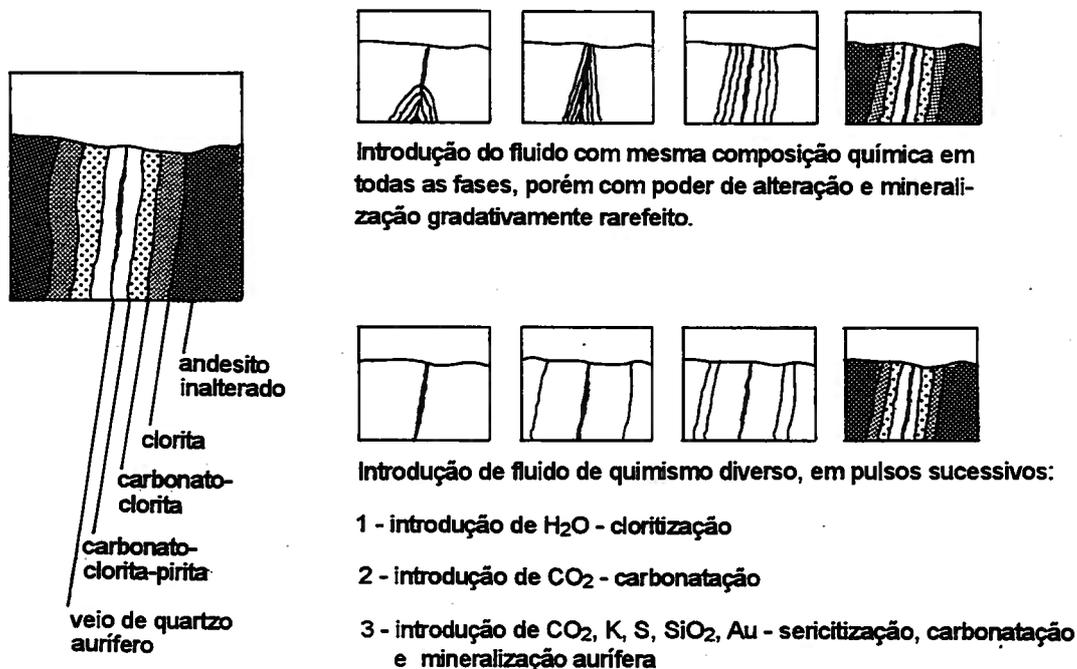


Figura 3.1 – Duas hipóteses de formação dos halos geoquímicos primários, em depósito filoniano de quartzo aurífero. Seg. Boyle (1982).

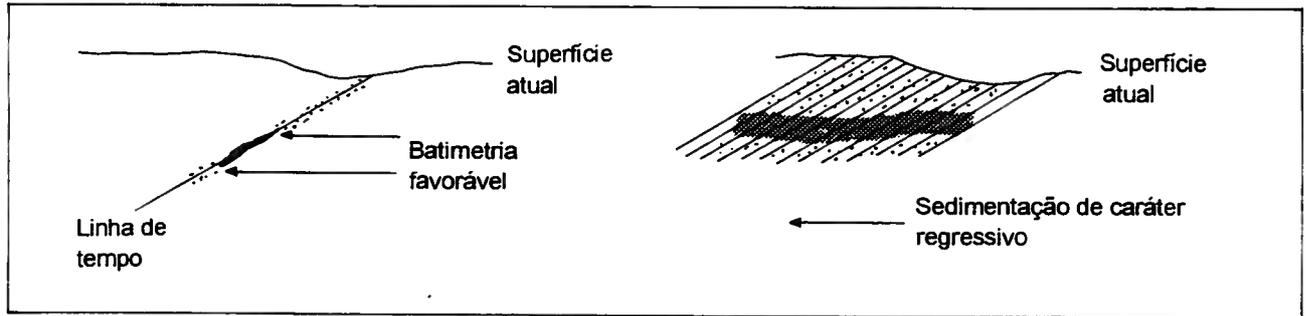


Figura 3.2 – Modelo genético da mineralização de Pb-Zn-Cu-Ag e do halo geoquímico primário na jazida Santa Maria, RS, Brasil. Seg. Licht (1982).

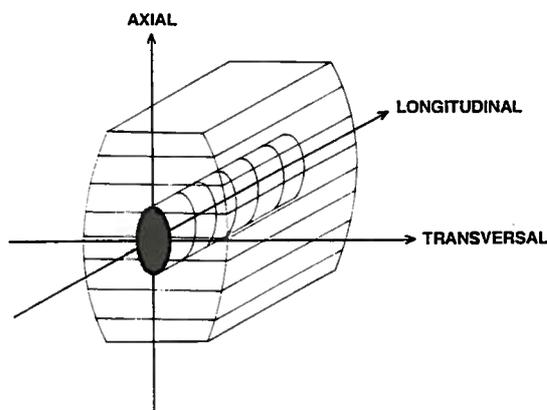


Figura 3.3 – Direção das zonalidades de um corpo mineralizado. Seg. Beus e Grigorian (1977).

O estudo da zonalidade dos halos geoquímicos (tabela 3.1) foi realizado com dados analíticos de uma grande variedade de elementos químicos, em diversas posições espaciais de um grande número de depósitos e/ou ocorrências minerais.

Esses estudos permitiram que os geoquímicos da ex-URSS estabelecessem a *seqüência universal de Grigorian-Ovchinnikov*. Os dados analíticos obtidos numa certa profundidade de um jazimento, comparados com a *seqüência universal*, permitem que sejam estabelecidas certas conclusões probabilísticas. Dentre essas, é possível concluir se a posição espacial do nível amostrado em relação ao depósito pesquisado está acima ou abaixo da mineralização principal, ou melhor, se o halo geoquímico delineado com a pesquisa é *supra* ou *inframineralização*. De posse dessa informação vetorial, estabelecida em um

dado nível de certeza estatística (tabela 3.2), existem condições de direcionar sondagens e posicionar escavações para a pesquisa dos níveis superiores ou inferiores aos já pesquisados (figura 3.4)

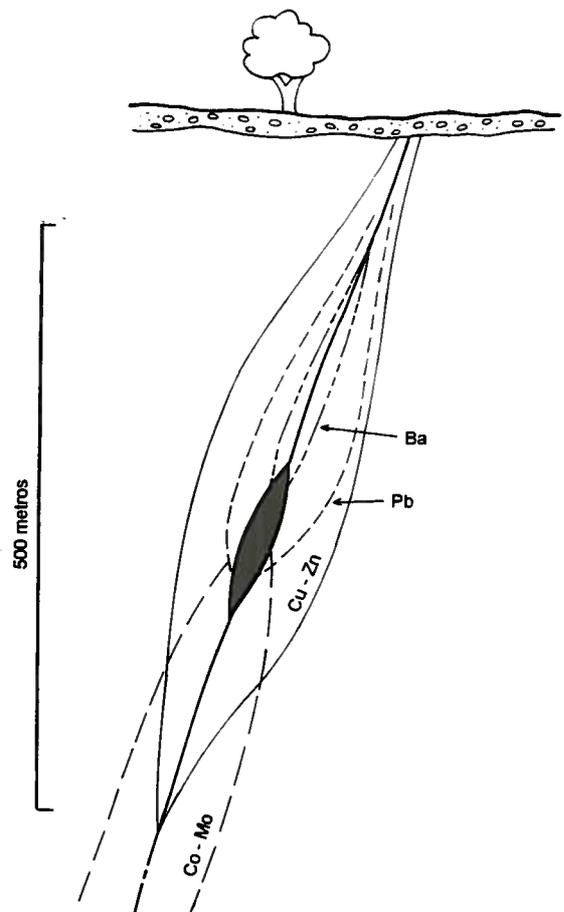


Figura 3.4 – Halos geoquímicos primários em um depósito de pirita cuprífera. Modif. Ovchinnikov e Baranov (1972, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Tabela 3.1 – Zonação vertical e lateral dos halos geoquímicos primários em diferentes tipos de mineralizações.
Seg. Ovchinnikov e Grigorian (1971, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Depósitos	Zonação transversal (lateral)	Zonação axial (vertical)
Pb-Zn em skarns	Ba, Zn, Pb , As, Ag, Cu, Sb	Sb, Cu, As, Ba, Ag, Pb, Zn , Cu
Pb-Zn em efusivas ácidas	Pb , Ba, Zn , Ag, Cu, As, Co	As, Ba, Ag, Pb, Zn , Cu, Co
Scheelita em skarns	W , Mo, Cu, Ba, Zn, Pb	Ba, Pb, Zn, Cu, W , Mo
Quartzo aurífero	Au , As, Bi, Ag, Pb, Sb, Cu, Be, Mo, Co, Zn	Sb, As, Ag, Pb, Zn, Cu, Bi, Mo, Au , Co, Be
Ouro-cobre	Au, Cu , Mo, Ag, As, Sb	Sb, As, Ag, Cu , Mo, Au
Cobre-bismuto	Cu, Bi , Pb, Ag, As, Ba, Zn, Co	Ba, Ag, Pb, Zn, Cu, Bi, Co
Urânio-molibdênio	U, Mo , Pb, Cu, Zn, Ag	Ag, Pb, Zn, Cu, Mo, U
Mercúrio	Hg , As, Ba, Cu, Pb, Zn, Ni, Ag, Co	Ba, Hg(?) , Sb, As, Ag, Pb, Zn, Cu, Ni, Co
Cassiterita-sulfeto	Ag, Zn, Pb, Sn , Cu, Mo	Ag, Pb, Zn, Cu, Mo, Sn
Pb-Zn estratiforme	Ag, Pb , Cu, As, Ba, Co, Zn , Ni	As, Ba, Ag, Cu, Pb, Zn , Co

Observações: os elementos são apresentados em ordem decrescente da largura de seus halos em perfil. Por exemplo, para os depósitos de Pb-Zn em *skarns*, o Sb tem o halo mais estreito, enquanto o Ba tem o mais amplo. Os indicadores de supramineralização gradam da esquerda para a direita para os indicadores de inframineralização. Estão representados em negrito os elementos maiores e com significado econômico na mineralização.

Tabela 3.2 – Seqüência universal de zonalidade de Grigorian e Ovchinnikov. Os números indicam a probabilidade de ocorrência de cada elemento na posição correspondente na seqüência. Aqueles elementos cuja posição na seqüência de zonalidade não pôde ser indicada com certeza são apresentados entre parênteses. Seg. Beus e Grigorian (1977).

Ba	(Sb	As	Hg)	Cd	Ag	Pb	Zn	As	Cu	Bi	Ni	Co	Mo	U	Sn	Be	W
93	100	87	100		80	84	87	84	86	72	50	55	48	100	66	60	72

4 O AMBIENTE SUPERGÊNICO

4.1 Halos geoquímicos secundários

Os halos geoquímicos secundários estão relacionados à destruição de um depósito mineral sob condições supérgenas, formando zonas que o circundam e que são enriquecidas ou empobrecidas em vários elementos químicos.

As características dos modelos de dispersão secundária são consequência da atuação de uma série de processos dinâmicos. Esses processos e a ampla gama de ambientes nos quais eles agem são extremamente complexos e as feições do material redistribuído também mostram diversidades de origem, modo de ocorrência de seus constituintes e forma física.

4.1.1 Modelos de dispersão superficial

Os modelos de dispersão superficial podem ser classificados de acordo com: (1) tempo de formação em relação à matriz e (2) modo de formação. Esse sistema de classificação, apresentado por Rose, Hawkes e Webb (1979), é adotado porque a correta identificação do tempo e modo de formação do modelo geoquímico fornece uma base segura para sua interpretação em termos prospectivos. Baseado nisso, as *feições introduzidas e depositadas ao mesmo tempo que a matriz* são classificadas como *singenéticas*, enquanto que *aquelas introduzidas na matriz após a sua formação* são chamadas de *epigenéticas*. Entende-se como matriz o material que dá o suporte físico à anomalia, como solo, rocha, água ou vegetal. As feições podem ser também classificadas como:

- (1) *clásticas*, quando a dispersão é feita basicamente por partículas sólidas em movimento;
- (2) *hidromórficas*, quando o agente dinâmico são soluções aquosas com carga iônica;
- (3) *biogênicas*, quando a movimentação é o resultado da atividade biológica.

4.1.1a Modelos singenéticos

Os modelos singenéticos podem ser clásticos, hidromórficos ou biogênicos. Na grande maioria dos casos, esses modelos são relativamente simples de interpretar, desde que a história da matriz forneça uma ligação direta entre a feição do material disperso e sua fonte primária.

Modelos singenéticos clásticos – O solo residual, o colúvio e os sedimentos aluvionares são os suportes comuns para todos os modelos singenéticos clásticos (figura 4.1). No solo residual, reflete-se a distribuição dos elementos na rocha subjacente.

As feições de distribuição dos elementos pouco móveis são mais fielmente preservadas que as dos elementos móveis, já que estão submetidos à lixiviação e à redistribuição no resíduo do intemperismo. Os modelos singenéticos no colúvio também apontam para sua fonte na rocha-matriz, muito embora a interpretação possa ser um pouco mais complicada, devido à ocorrência de fortes movimentações dessas coberturas.

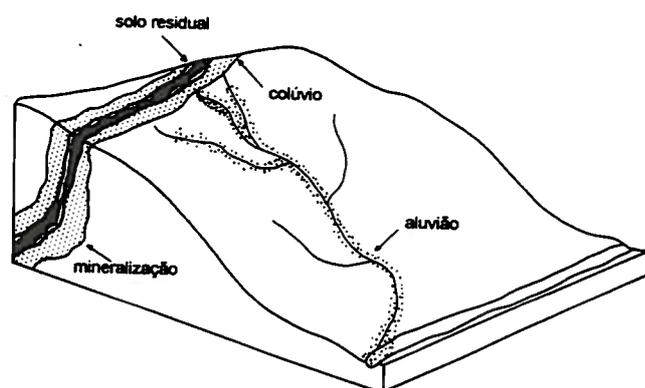


Figura 4.1 – Modelos de anomalias singenéticas clásticas.

Os modelos clásticos nos sedimentos das drenagens são o resultado da erosão e do transporte aluvial de coberturas de solo, ricas em metais. A relação entre as anomalias e a fonte primária pode, entretanto, ser complicada por toda a história da dispersão prévia do metal na cobertura. Se a anomalia no sedimento for derivada da erosão direta de uma anomalia de solo residual, a fonte primária do metal deverá estar nas vizinhanças imediatas da anomalia de solo. No entanto, se a anomalia do sedimento for produzida pela erosão de uma anomalia de surgência (*seepage*) no solo, a fonte primária deverá ser procurada vertente acima do afloramento do lençol freático.

Modelos singenéticos hidromórficos – A carga em solução das águas subterrâneas e superficiais produz um outro tipo de feição de anomalia singenética, só que a matriz é a própria água em vez de solo ou outro tipo de material sólido (figura 4.2). Do mesmo modo que nas anomalias singenéticas no solo, a posição espacial da fonte primária dos elementos anômalos vai orientar e definir a posição, forma e intensidade da feição aquosa rica em metais.

Os depósitos evaporíticos e precipitados químicos maciços poderiam ser bem enquadrados nos modelos singenéticos de origem hidromórfica, onde os precipitados não são maciços, mas disseminados nos interstícios da matriz clástica. O modelo poderia ser considerado como epigenético. Um exemplo importante de modelos singenéticos desse tipo seriam aqueles formados contemporaneamente aos depósitos sedimentares químicos de Fe e Mn (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Modelos singenéticos biogênicos – Uma concentração anômala de metais disponíveis no solo se refletirá como uma anomalia desses metais nos seres vivos, vegetais ou animais, que ali habitam (figura 4.3). As anomalias fitogeoquímicas são singenéticas, já que são formadas contemporaneamente com o crescimento dos vegetais. De modo similar, a dispersão geoquímica dos elementos contidos nos detritos vegetais, que seja derivada somente da acumulação de plantas parcialmente decompostas, é considerada como singenética. Os modelos biogênicos de origem singenética refletem a composição das litologias ou coberturas locais e também a composição das águas e soluções circulantes no solo.

4.1.1b Modelos epigenéticos

Os modelos epigenéticos (superpostos à matriz) são necessariamente o resultado de processos hidromórficos ou biogênicos. Por essa razão, são melhor definidos por elementos móveis como Zn e Cu, que podem ser facilmente dissolvidos e precipitados sob pequenas alterações muito localizadas das condições ambientais.

Modelos epigenéticos hidromórficos – A passagem de soluções aquosas naturais por uma matriz qualquer, sempre deixa uma marca composta de algum tipo de precipitado químico. As feições de dispersão epigenética resultantes são superpostas nas feições originalmente presentes na matriz, seja rocha ou solo residual ou transportado. Anomalias hidromórficas desse tipo são, em geral, bem desenvolvidas, especialmente onde o ambiente local seja favorável à precipitação (figura 4.4).

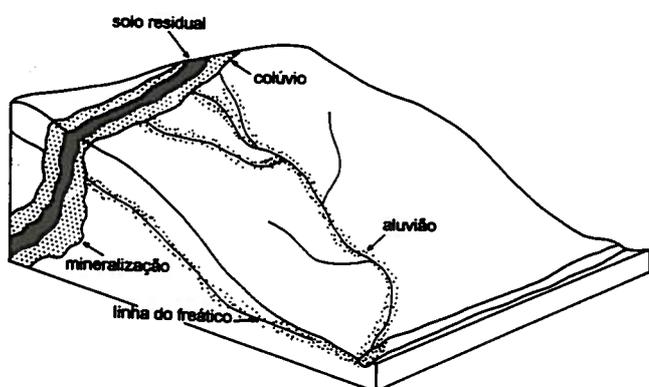


Figura 4.2 – Modelos de anomalias singenéticas hidromórficas

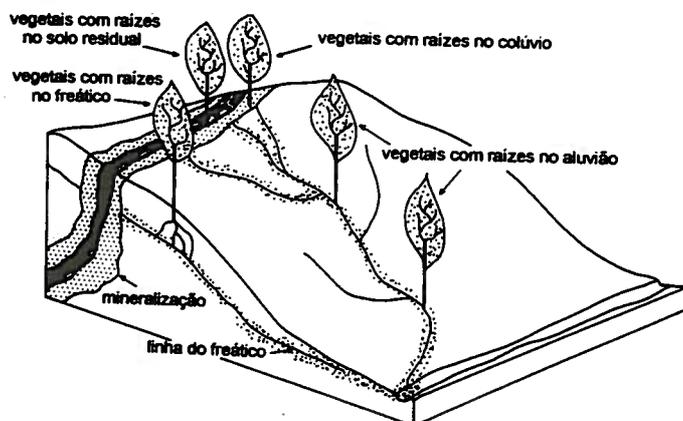


Figura 4.3 - Modelos de anomalias singenéticas biogênicas

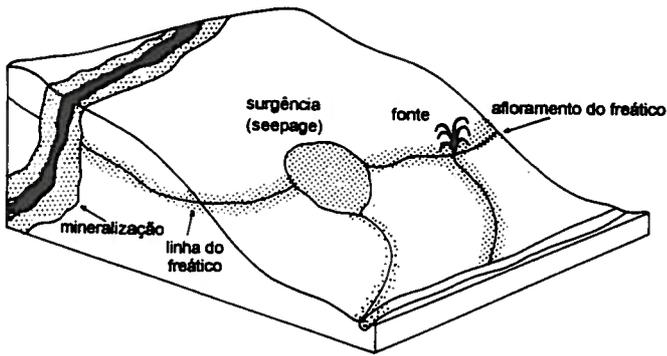


Figura 4.4 – Modelos de anomalias epigenéticas hidromórficas.

Essas condições são comuns em fontes, em áreas de surgência (*seepages*) ou em pântanos, onde haja abundância de matéria orgânica em decomposição. A fonte das anomalias hidromórficas está sempre localizada a montante ou em profundidade, dependendo do trajeto seguido pelas águas mineralizadas.

Modelos epigenéticos biogênicos – Quando um ser vivo (vegetal ou animal), cujos tecidos servem de matriz para uma anomalia biogeoquímica morre, deposita-se no solo e é decomposto, a maior parte do seu conteúdo mineral será lixiviado. Uma certa fração dessa matéria mineral, liberada pela decomposição, pode vir a ser retida

no solo, onde pode constituir uma anomalia epigenética de origem biológica (figura 4.5). Esse tipo de modelo é especialmente desenvolvido a partir de vegetais, pela sua presença abundante; no caso dos animais, isso é simples curiosidade científica. Feições biogênicas desse tipo podem se desenvolver tanto nas coberturas residuais quanto nas transportadas. Seu relacionamento com a fonte litológica é o mesmo que daquelas feições singenéticas de vegetação, das quais são derivadas.

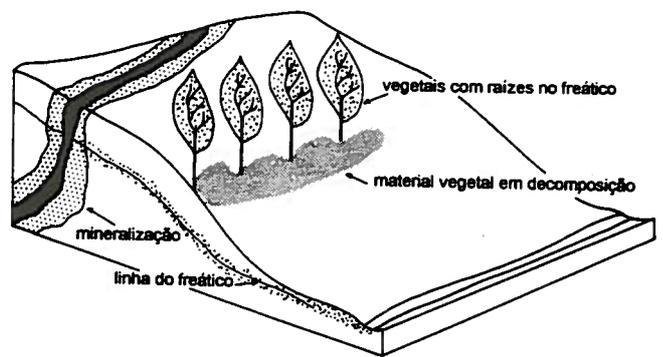


Figura 4.5 – Modelos de anomalias epigenéticas biogênicas.

5 INTEMPERISMO

Por ação dos processos de soerguimento e erosão, as rochas são colocadas em contato com um ambiente que lhes é muito adverso e que prevalece na superfície da litosfera. O ambiente superficial se caracteriza por baixas pressões e temperaturas, altas concentrações de água, oxigênio livre (exceto no caso de ambientes redutores) e dióxido de carbono. A maioria dos minerais formados nas condições de profundidade torna-se instável nesse novo ambiente e procura rearranjar-se sob novas formas estáveis. O termo *intemperismo* inclui todos os processos de destruição e reconstituição que ocorrem nas proximidades da superfície da Terra. Sob ação desses processos, os padrões da dispersão primária são totalmente modificados e novos modelos de dispersão se formam pela atuação dos processos supergênicos.

5.1 Natureza do intemperismo

O intemperismo pode ser definido como o conjunto de processos que se desenvolvem na superfície da Terra e que consistem na fragmentação e decomposição de minerais. Também pode ser definido como o rompimento e alteração de materiais próximo da superfície da Terra, formando produtos que estejam mais próximos do equilíbrio com a atmosfera, hidrosfera e biosfera (Reiche, 1950 e Ollier, 1969, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). Essa definição, tomada literalmente, inclui não apenas os processos inorgânicos (comumente associados com o intemperismo), mas também os processos de formação do solo, onde a atividade orgânica é um fator importante, associada aos processos mecânicos de erosão, transporte e redeposição, onde a água é o agente predominante. O intemperismo pode ser ainda definido como as mudanças das rochas do estado maciço para o estado clástico (Polynov, 1937, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). É um processo dominado pelas modificações físicas e químicas, que surgem em resposta às necessidades de equilíbrio nas condições do ambiente superficial. O processo começa com a progressiva desintegração e decomposição do material rochoso *in*

situ. O produto dessa decomposição é uma mistura de minerais primários resistentes e uma suíte de constituintes minerais neoformados, todos estáveis no novo ambiente. Forma-se assim um manto de material inconsolidado, sobreposto ao substrato rochoso, denominado de regolito, saprolito ou alterito.

Os processos do intemperismo são seguidos por um conjunto de processos de formação do solo, erosão, transporte e sedimentação, todos eles abrangidos pelo ciclo geoquímico superficial. Muito embora esses processos estejam em geral intimamente ligados, tanto na causa quanto no efeito, é necessário que eles sejam considerados em separado.

Aqui serão apresentados apenas os princípios básicos que são úteis para o planejamento, execução e interpretação de levantamentos geoquímicos.

5.2 Processos do intemperismo

Podem ser distinguidos três tipos principais de intemperismo: o físico, o químico e o biológico.

Processos físicos são todos aqueles que causam apenas a fragmentação, sem que ocorram modificações químicas e mineralógicas no material original. Essa desintegração aumenta a superfície reativa e por isso facilita a decomposição das rochas, através de reações químicas com a água, oxigênio livre e dióxido de carbono, abundantes no ambiente superficial. A atividade biológica contribui direta ou indiretamente para o intemperismo químico e físico. Todos esses processos se desenvolvem simultaneamente, embora sua intensidade e importância variem de acordo com o ambiente. Em regiões de clima árido, em condições polares e em muitas áreas de relevos montanhosos, a desagregação física é o mecanismo dominante da desintegração das rochas. Sob condições climáticas equatoriais e tropicais, o ataque químico é de longe o fator dominante da natureza nos processos de intemperismo. Já a atividade biológica é restrita à zona próxima da superfície do solo, onde se verifica a presença abundante de organismos vivos.

5.2.1 Físicos

O primeiro passo para a fragmentação dos maciços rochosos, logo após o seu soerguimento, é o desenvolvimento de um reticulado de juntas e fendas mais abundante nas proximidades da superfície exposta. O simples alívio das pressões favorece a expansão ao longo de superfícies livres. As tensões diferenciais produzem a ruptura das rochas, por rompimentos paralelos à superfície e ao lascamento em blocos ou fragmentos. Rupturas ao longo dos contatos e limites de cristais individuais e grãos também ocorrem em virtude das diferentes taxas de expansão para cada mineral e para diferentes orientações cristalográficas. Rachaduras incipientes também podem ser formadas por expansão e contração termal diferenciais, ao longo de direções cristalográficas contrastantes, como resultado do calor produzido pelas queimadas periódicas com propósitos agrícolas. As variações diárias de temperatura são geralmente consideradas como irrelevantes para promoção de rupturas de maciços rochosos (Griggs, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). Logo que as primeiras rachaduras se formam no corpo da rocha, um grande número de forças pode atuar em conjunto para aumentar sua abertura, causando posteriormente o colapso. Mesmo rachaduras de dimensões microscópicas favorecem o acesso das soluções aquosas. Em climas temperados e árticos, a expansão da água durante o congelamento pode causar tensões elevadas, que levam ao aumento das fendas e ao fraturamento adicional nos poros preenchidos por água. A penetração e crescimento das raízes e, em regiões áridas, a cristalização de sais, podem contribuir para a ampliação dessas rachaduras.

As reações químicas da água e de seus solutos podem levar ao colapso da rocha. Um dos principais efeitos disruptivos causados pela introdução de água nas rochas vem do aumento de volume pela hidrólise e outras formas de alteração incipiente dos minerais nas vizinhanças da fenda. O efeito conjugado é de uma expansão generalizada e de uma progressiva ampliação do fraturamento.

No ciclo erosivo, outros processos promovem a desintegração física das rochas e abrem caminho a outros agentes de intemperismo. A gravidade causa o colapso de blocos salientes e agentes como o vento, correntes de água, gelo em deslocamento também atuam no sentido de desintegrar os materiais sólidos na superfície.

5.2.2 Químicos

Comparados aos processos físicos, os agentes químicos do intemperismo são capazes de ataques muito mais poderosos sobre as rochas e seus constituintes minerais. Em casos extremos, as modificações na composição, propriedades e textura podem ser tão grandes, que mascaram completamente a natureza do material original. Sob condições apropriadas, rochas cristalinas silicatadas de granulação grossa, como granitos porfiróides, podem ser reduzidas a um complexo ultrafino de argilominerais e um resíduo arenoso. Calcários e dolomitos podem ser completamente lixiviados, restando apenas um *resíduo insolúvel*. Também, a partir de uma grande variedade de litologias, podem se desenvolver óxidos hidratados de Fe, Al (lateritas e bauxitas). Uma atuação de grande intensidade dos processos de intemperismo em ambiente tropical ou subtropical úmido (intemperismo ferralítico) produz ao final uma completa lixiviação dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e sílica, enquanto o Fe e o Al concentram-se *in situ* como óxidos e hidróxidos (Delvigne, 1965, em Zeegers, 1979). A acumulação maciça do ferro, como laterita, e do alumínio, como bauxita, pode ser considerada como o resultado final do intemperismo ferralítico profundo (Lelong *et al.*, 1976, em Zeegers, 1979). A presença de K, Na, Ca e Mg indicaria um processo ainda incompleto.

Em todos os níveis e em todos os ambientes, o intemperismo químico depende da presença de água e dos sólidos e gases dissolvidos, já que todos os minerais são mais ou menos solúveis mesmo em água pura. A presença de oxigênio, dióxido de carbono e complexos húmicos dissolvidos amplia bastante o poder corrosivo das soluções naturais. A chuva contém quantidades pequenas mas significativas de oxigênio e de dióxido de carbono dissolvidos, bem como cloretos e sulfatos derivados dos oceanos e das atividades humanas, domésticas ou industriais. A percolação da água através do solo agrega compostos húmicos, dióxido de carbono e muitos outros produtos de origem orgânica. Dessa maneira, as águas subterrâneas podem adquirir vários novos constituintes liberados das rochas submetidas à decomposição ou até por mistura com águas termais (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Os principais tipos de reações químicas associadas ao intemperismo são: hidratação, hidrólise, oxidação e dissolução.

Hidratação e hidrólise – A hidratação e principalmente a hidrólise são consideradas como as mais importantes reações químicas envolvidas na decomposição das rochas. A hidratação implica na absorção das moléculas de água na estrutura cristalina de um mineral. Um exemplo simples é a transformação de anidrita (CaSO₄) em gipso (CaSO₄·2H₂O). É comum que a hidratação ocorra em conjunto com outros processos do intemperismo químico, tais como a conversão de aluminossilicatos em argilominerais ou de minerais de Fe²⁺ em hidróxidos de Fe³⁺. Dessa combinação resulta que os produtos do intemperismo contêm mais água que os minerais originais.

A hidrólise é mais importante que a hidratação (Formoso M.L.L., 1995, com. pessoal). Na hidrólise, um silicato de Al ou Fe é convertido em um argilomineral ou hidróxido de Fe, acompanhado pela perda de cátions e pela incorporação de H⁺. Um exemplo é a reação da albita com um ácido fraco (por exemplo, o húmico), resultando na formação de argilomineral, sílica e íons Na⁺:



albita

caolinita

aq = aquoso (dissolvido)

l = líquido

Observa-se que essa reação também envolve hidratação, como acontece em muitas outras reações de hidrólise. O Al pode ser liberado como um argilomineral bem cristalizado ou como uma fase fracamente cristalina, ou amorfa, e o Si como sílica coloidal, ácido silícico dissolvido (H₄SiO₄), quartzo, opala ou formar calcedônia. O cátion liberado pode ser sorvido na superfície dos argilominerais amorfos ou permanecer em solução. Esses íons adsorvidos estarão então disponíveis para reação e troca com os constituintes da solução percolante. Muito embora a hidrólise possa acontecer em água pura, a reação será intensificada na presença de ácidos naturais, dos quais os mais comuns são o carbônico e os húmicos.

As reações de hidrólise são exotérmicas e podem produzir um aumento de volume. A tensão resultante é um dos fatores principais na desintegração das rochas, e seu efeito pode se estender a profundidades apreciáveis, muito abaixo da faixa de atuação da maioria dos agentes físicos simples de desintegração.

Oxidação – É causada pelo elevado potencial de oxidação da porção superficial da crosta ter-

restre. As reações de oxidação são características do ambiente aerado da zona de intemperismo. Os minerais formados em ambientes deficientes em oxigênio são convertidos, pela ação dos agentes de oxidação, em compostos de valência mais elevada. Os elementos mais comumente afetados são o Fe, o Mn, o S e o C, que ocorrem na maioria das rochas profundas e sedimentares na forma de Fe²⁺, Mn²⁺ e S²⁻ e compostos orgânicos, podendo ser oxidados a Fe³⁺, Mn⁴⁺ e S⁶⁺ e CO₃²⁻ no ambiente superficial. Outros elementos oxidáveis incluem N, Cr, Cu, As, Se, Mo, Pd, Sn, Sb, W, Pt, Hg e U. As reações de oxidação tendem a ser lentas, mas a presença da água catalisa as reações que envolvem o oxigênio gasoso. Os produtos da oxidação são novos minerais (óxidos de Fe e Mn hidratados ou não) e constituintes dissolvidos (SO₄²⁻). As condições ótimas para oxidação ocorrem no solo úmido acima da zona de saturação permanente do freático, porém, em certos locais, as águas oxidantes podem alcançar profundidades maiores que o lençol

d'água, antes que seu poder oxidante se dissipe.

Dissolução – A simples dissolução de muitos minerais na água abundante do ambiente superficial pode ser um fator extremamente importante sob certas condições. O exemplo mais espetacular é a formação de cavernas calcáreas pela dissolução de calcita em águas que contenham CO₂, produzindo um bicarbonato de cálcio solúvel. Mais discreta é a lenta liberação da sílica e dos cátions comuns como K, Mg, Na e Ca, principalmente durante a hidrólise dos silicatos primários (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

5.2.3 Biológicos

Os processos orgânicos, além de constituírem o principal fator genético na formação do solo, também desempenham um papel significativo na decomposição e no intemperismo. As plantas contribuem para o intemperismo físico das rochas, pela ampliação das fendas onde elas introduziram suas raízes. Uma grande quantidade de material pode ser misturada ou selecionada pela atividade vital dos vermes, roedores, térmitas e cupins.

A desagregação resultante e a permeabilidade aumentada facilitam a entrada de ar e de água, promovendo desse modo um intemperismo químico mais intenso. Agentes biológicos também contribuem significativamente na desintegração química das rochas. As condições muito localizadas de extrema acidez, geradas nas extremidades das raízes, atingindo valores de pH igual a 5, agem como poderosa força corrosiva na destruição química das rochas. Cálculos baseados no teor de sílica em regiões cobertas por vegetação tropical mostraram que a taxa de remoção de sílica dos minerais silicatados pelas plantas pode ser responsabilizada em grande parte pela elevada mobilidade da sílica no intemperismo tropical (Lovering, 1959, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

A respiração das plantas é um fator importante no ciclo biológico do oxigênio e do dióxido de carbono, que são os reagentes mais importantes do intemperismo químico. A água produzida pela transpiração se enriquece em solutos e soluções remanescentes nos poros dos vegetais. A oxidação do Fe e do S é catalisada por bactérias, da mesma maneira que a fixação do nitrogênio. Os ácidos orgânicos e agentes complexantes, gerados pela decomposição das plantas nos horizontes superiores do solo, podem contribuir para as reações nas zonas profundas do intemperismo e no aumento do poder de solubilização das águas naturais.

5.3 Fatores que interferem nos processos de intemperismo

Os processos anteriormente descritos se desenvolvem em toda a superfície terrestre e numa grande variedade de ambientes. Embora os processos sejam basicamente os mesmos, as condições ambientais localizadas desempe-

nham uma considerável influência na taxa e no tipo de intemperismo e na natureza dos produtos finais.

Os fatores principais que condicionam os processos de intemperismo são:

- A resistência dos minerais primários, formadores de rocha, aos processos do intemperismo;
- A granulação e a textura da rocha;
- Clima, especialmente temperatura e precipitação pluviométrica;
- Topografia e condições de drenagem.

5.3.1 Resistência dos minerais

As espécies minerais diferem muito na resistência aos processos de intemperismo. É possível especificar condições físicas e químicas de intemperismo, de modo a classificar os minerais segundo a sua resistência. Uma ordenação aplicável aos climas temperados úmidos foi desenvolvida por Goldich (1938, em Rose, Hawkes e Webb, 1979) e está resumida na figura 5.1.

O arranjo da série de Goldich é exatamente o inverso da série de Bowen, que explicita a ordem progressiva de reação no curso da cristalização magmática (Bowen, 1956). Indica que os minerais cristalizados nas temperaturas mais elevadas, e sob condições mais anidras, são mais facilmente intemperizados que aqueles que foram cristalizados nos estágios finais do magmatismo, em temperaturas mais baixas, e em condições mais hidratadas. Como regra geral, quanto mais próximas as condições de cristalização estiverem das que prevalecem no ambiente superficial, mais resistentes serão os minerais às condições do intemperismo. A série de Goldich se aplica inclusive aos minerais de origem metamórfica.

Estabilidade menor	Olivina	Anortita
	Augita	Plagioclásio calcialcalino
↓	Hornblenda	Plagioclásio alcali-cálcico
	Biotita	Albita
maior	Feldspato potássico	
	Muscovita	
	Quartzo	

Figura 5.1 – Estabilidade relativa dos silicatos formadores de rocha mais comuns, sob ação do intemperismo químico. A estabilidade aumenta do topo para a base da tabela. Seg. Goldich (1938, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

A resistência relativa dos constituintes dos jazimentos minerais aos processos de intemperismo é obviamente uma questão de maior importância no surgimento e desenvolvimento de halos geoquímicos secundários e anomalias geoquímicas. A ordem de suscetibilidade crescente à decomposição pelo intemperismo, segundo Rose, Hawkes e Webb (1979) é:

óxidos < silicatos < carbonatos e sulfetos

Muitos minerais sulfetados são particularmente vulneráveis à oxidação e dissolução. A oxidação da pirita e da marcassita origina ácido sulfúrico, íon ferroso, que é oxidado a óxido de ferro. No ambiente resultante, fortemente ácido, os minerais de ganga e silicatos das encaixantes são atacados numa taxa muito maior que nos ambientes não-sulfetados. A presença abundante de carbonatos ou de outros constituintes alcalinos nos minerais de ganga ou nas encaixantes promove uma neutralização do ambiente muito mais efetiva que num ambiente predominantemente silicoso.

Um fator importante na oxidação dos sulfetos é a reação eletroquímica que ocorre nos agregados de sulfetos eletricamente condutores (Gottschalk e Buehler, 1912 e Sato, 1960, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). Sob essas circunstâncias, a oxidação de um mineral é favorecida sobre os outros, assim, num depósito constituído essencialmente de pirita e calcopirita, esta terá a preferência no processo de oxidação.

Alguns sulfetos e, principalmente, a pirita, podem mostrar variações consideráveis na estabilidade. Isso está relacionado com as desordens estruturais e composicionais de suas estruturas cristalinas. Outros sulfetos primários podem ser recobertos por películas de minerais secundários pouco solúveis que os protegem do intemperismo, como é o caso da galena recoberta e protegida por películas de anglesita.

5.3.2 Permeabilidade

A taxa de intemperização de uma rocha depende da facilidade que as soluções reativas atingem os locais de reação. Uma rocha finamente granulada, na qual as soluções podem encontrar seu caminho através dos contatos intergranulares, é relativamente permeável e será rapidamente intemperizada por causa da grande

superfície específica dos grãos. A maioria das rochas que obedecem a essa especificação são as sedimentares clásticas, nas quais os constituintes minerais estão em perfeito equilíbrio com o ambiente superficial. Rochas ígneas e metamórficas, de granulação média a grossa, dispõem de "microcanais" ao longo dos contatos dos grãos por onde ocorre a percolação das soluções, o que não acontece com as rochas ígneas finas, que são pouco permeáveis. O resultado disso é que as rochas de grão grosso são muito mais suscetíveis à decomposição que as de grão fino, a despeito destas terem uma superfície de contato muito maior. A permeabilidade também pode ser ampliada pela dissolução dos minerais. O intemperismo geralmente avança a profundidades maiores nas mineralizações epigenéticas do que na rocha encaixante, pois a estruturação do veio oferece caminhos preferenciais para as águas percolantes, e também pelo ataque ácido das soluções geradas pela oxidação dos minerais sulfetados. O fraturamento em macro e micro escala geralmente produz um aumento acentuado na intensidade e profundidade do intemperismo químico. À medida que os processos do intemperismo avançam, a remoção seletiva dos carbonatos solúveis e sulfetos abre acessos adicionais para as soluções intempéricas. A alteração das encaixantes dos depósitos minerais é freqüentemente acompanhada por um acréscimo de porosidade, muito embora a silicificação haja no sentido de tornar a rocha mais resistente ao intemperismo. Em geral, os efeitos de oxidação e lixiviação dos sulfetos disseminados são mais penetrantes nos arenitos que nos folhelhos, por força da maior porosidade e permeabilidade (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

5.3.3 Clima

Os principais fatores climáticos que afetam o intemperismo são a temperatura e a pluviosidade. Esta controla a quantidade de água disponível para o intemperismo químico, enquanto a temperatura influencia a velocidade das reações químicas e, principalmente, a taxa de decomposição da matéria orgânica. A disponibilidade de água pode ser afetada pelo aumento da evaporação, sob temperaturas mais elevadas ou por congelamento nas mais baixas. O clima também controla a quantidade e o tipo de vegetação, que por sua vez controla a matéria-prima para os reagentes orgânicos.

O intemperismo químico é geralmente mais intenso nas regiões equatoriais e tropicais com pluviosidade e temperatura elevadas, e um pouco menor em climas temperados, de pluviosidade moderada e com variações sazonais de temperatura. Um exemplo do contraste dos produtos de intemperismo químico de doleritos sob condições temperadas e tropicais é mostrado na Tabela 5.1, onde são notáveis os efeitos de hidratação, lixiviação das bases e da sílica e o enriquecimento em óxidos de Fe e Al no ambiente tropical. Sob condições árticas e desérticas, o intemperismo químico é reduzido ao mínimo, com predomínio dos processos físicos. Como resultado da aridez extrema que ocorre em algumas áreas desérticas, a corrosão por partículas de areia com transporte eólico pode ser um fator importante no intemperismo físico.

5.3.4 Relevo e drenagem

Em terrenos muito montanhosos, a erosão física pode remover os fragmentos de rocha, antes que eles sejam quimicamente decompostos. O intemperismo químico fica então restrito à decomposição incipiente dos fragmentos, à medida que são transportados, primeiro por rastejo (*creep*) e depois pelos cursos d'água. Os relevos moderados a fortes são associados com uma grande variabilidade na profundidade do lençol d'água; isso faz com que haja uma decomposição química mais ativa longe das

cristas, pois ali o lençol d'água tende a se situar a uma profundidade máxima da superfície. Um lençol freático raso, com presença de zonas de saturação aflorante, é normalmente limitado às vizinhanças imediatas das fontes, vales e canais de drenagem. Assim, a circulação das soluções subterrâneas é mais intensa e vigorosa na base das encostas, próximo dos canais de drenagem.

A topografia mais suave é o domínio típico da erosão menos ativa e de movimentações de água subterrânea relativamente lentas. As condições pantanosas são comuns onde a precipitação pluviométrica mantém o lençol próximo da superfície. Sob tais condições, a baixa taxa de erosão conduz inevitavelmente a uma redução da movimentação do lençol freático e de decomposição das rochas, até que o equilíbrio seja alcançado e o processo do intemperismo seja quase que paralisado (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

5.3.5 Fracionamento dos elementos

O comportamento dos elementos-traço no intemperismo depende, principalmente, da resistência dos minerais hospedeiros ao intemperismo e da mobilidade relativa de cada elemento nas condições físico-químicas do ambiente supergênico (Zeegers, 1979). Os elementos muito pouco móveis tendem a permanecer junto dos produtos clásticos do intemperismo, enquanto os elementos móveis tendem a se afastar como carga em

Tabela 5.1 – Diferenças causadas nos teores de alguns óxidos em doleritos sãos e intemperizados; pelo intemperismo químico numa região temperada (Staffordshire, Inglaterra) e numa tropical (Bombaim, Índia). Modif. Rose, Hawkes e Webb (1979). Os dados relativos ao Brasil são de Levi e Melfi (1972).

	Staffordshire, Inglaterra		Bombaim, Índia		Brasil	
	Rocha sã	Alteração	Rocha sã	Laterita	Rocha sã	Alteração
Óxidos	%	%	%	%	%	%
SiO ₂	49,3	47,0	50,4	0,7	47,3	42,90
Al ₂ O ₃	17,4	18,5	22,2	50,5	14,2	20,50
Fe ₂ O ₃	2,7	14,6	9,9	23,4	3,36	9,72
FeO	8,3	--	3,6	--	9,30	1,00
MgO	4,7	5,2	1,0	--	6,84	2,20
CaO	8,7	1,5	8,4	--	10,52	2,50
Na ₂ O	4,0	0,3	0,9	--	2,75	0,39
K ₂ O	1,8	2,5	1,8	--	0,75	0,50
H ₂ O	2,9	7,2	0,9	25,0	0,50	10,40
TiO ₂	0,4	1,8	0,9	0,4	2,85	3,00
P ₂ O ₅	0,2	0,7	--	--	1,02	0,25

solução das águas superficiais e subterrâneas. Entretanto, é importante ter em mente que no decorrer dessa dispersão ocorrem trocas, em maior ou menor grau, entre as soluções e as fases sólidas com as quais estejam em contato, o que transforma essas soluções em meios químicos extremamente complexos.

5.3.5a Meio líquido

Quando um elemento disperso e relativamente móvel for carregado por águas naturais, o será sob a forma de um componente de solutos estáveis ou suspensóides. Quando for transportado na água sob uma forma menos estável (e por isso mais predisposta a reações com a matriz com a qual esteja em contato), as chances de formar precipitados são elevadas e a mobilidade efetiva será menor. O fracionamento de um elemento entre duas fases, como as águas naturais e a matriz clástica circundante, depende não apenas de sua estabilidade relativa em cada uma das fases, mas também da velocidade da reação que modifica as formas menos em mais estáveis. A reatividade dos constituintes menores de águas naturais depende do seu modo de ocorrência, já que podem ser transportados junto com componentes muito reativos ou que sejam estáveis e que reajam lentamente. Os constituintes iônicos da água são geralmente os mais reativos. Os íons estão livres para reagir muito rapidamente, formando precipitados ou participando de reações de troca iônica na superfície de partículas sólidas e eletricamente carregadas. Portanto, são os constituintes iônicos da água que participam mais comumente da formação de feições de dispersão hidromórficas em solos e sedimentos de drenagem. Os outros componentes da água natural, incluindo gases dissolvidos, matéria orgânica e inorgânica solúvel e material disperso de dimensões coloidais, são menos reativos.

5.3.5b Meio sólido

Não é fácil dizer qual o mineral ou minerais da matriz que servem como hospedeiros dos elementos-traço, exceto quando os metais ocorrem como minerais discretos e de granulação grossa. As evidências indiretas, que podem servir de guia para o provável fracionamento dos metais nas coberturas residuais ou transportadas e nos sedimentos de drenagem, podem ser obtidas:

- Considerando o comportamento geral dos elementos na zona do intemperismo;

- Determinando as proporções relativas do metal solubilizado por diferentes extratores químicos.

Os minerais primários resistentes ao intemperismo (*resistatos*) incluem alguns minerais-minério e de ganga, bem como minerais formadores de rocha. A estabilidade relativa dos constituintes primários e o tipo e intensidade do intemperismo são os fatores que controlam a sua decomposição. As características e as propriedades químicas e físicas das espécies envolvidas determinam o método pelos quais elas podem ser detectadas. Se for necessário o uso de análise química, devem ser utilizados ataques ácidos fortes e a quente, ou até processos de fusão, com o objetivo de romper a estrutura desses minerais.

Os minerais-minério secundários incluem uma grande variedade de óxidos e oxissais. Os óxidos e carbonatos são facilmente solúveis em ácidos fracos e a frio. Os sulfatos variam entre os solúveis em água e os que, junto com os silicatos secundários, normalmente requerem ácidos fortes ou a quente para solubilização. Os fosfatos são relativamente pouco solúveis e por isso pode ser necessário o uso de ácidos muito fortes a quente, ou mesmo de fusão para liberação dos metais.

Os argilominerais constituem a maior parte dos produtos sólidos da decomposição dos silicatos formadores de rocha. Os metais podem ser incorporados nas estruturas dos minerais de argila ou adsorvidos em posições de troca na superfície da partícula. A extração completa do metal contido na estrutura, que é geralmente de origem residual, requer a destruição do mineral, o que pode ser alcançado pelo tratamento com ácidos fortes a quente ou pela fusão. Metais adsorvidos em argilominerais são indicativos dos íons dissolvidos nas soluções com as quais tiveram contato. Esses íons adsorvidos são fracamente ligados e normalmente são liberados por uma lixiviação com ácidos fracos e a frio.

Os óxidos hidratados de Fe e Mn podem ser derivados do intemperismo de minerais formadores de rocha ou de minerais-minério. Quantidades importantes dos metais dos minerais-minério podem ser co-precipitados, oclusos ou adsorvidos com os óxidos hidratados de Fe, Mn e Al. O metal retido sob essas formas, tanto pode ser residual quanto adquirido a partir da composição do solo ou de águas subterrâneas. A facilidade com que tais metais são liberados ou extraídos varia de acordo com a natureza das ligações e das condições do óxido hospedeiro. Os metais simplesmente precipi-

tados ou adsorvidos podem ser facilmente liberados por extratores a frio. A proporção de metal solúvel relativa ao metal total tende a decrescer com o tempo e com a progressiva desidratação do hospedeiro, quando então poderá ser liberado apenas por ácidos fortes ou fundentes.

Zeegers (1979) agrupou os elementos submetidos aos processos do intemperismo ferralítico na Guiana Francesa em quatro categorias principais de comportamento:

- Elementos como Cr, V, Ti, P, Sr, Zr, que são enriquecidos junto com o Fe_2O_3 e/ou Al_2O_3 ;
- Elementos especialmente abundantes em solos derivados de rochas básicas e lixiviados sob condições de intemperismo profundo como Cu, Ni, Zn e Mn;
- Elementos abundantes principalmente em solos derivados de rochas ígneas e sedimentares aluminosas e lixiviados sob condições de intemperismo profundo como K, Ba e B;
- Elementos aparentemente não-afetados pelo intemperismo ferralítico como Pb, Mo.

Zeegers (1979) acrescenta que para o Li, Co, As, Nb, Ag, Cd, Sn, La, W e Bi essas relações não puderam ser medidas, porque o limite de detecção da técnica analítica não foi adequado e concluiu que esses dados experimentais concordam com os teóricos estabelecidos por Goldschmit (1934), pois:

- Os elementos ditos *estáveis* no ambiente supergênico são submetidos a enriquecimentos supergênicos durante o intemperismo, simultaneamente com Fe_2O_3 e/ou Al_2O_3 . Esse é o caso do V, Cr, Ti, P e Zr;
- Os elementos ditos *solúveis*, como Cu, Ni, Zn, K_2O e Ba, podem ser mobilizados e lixiviados, quando a rocha é submetida a intemperismo de qualquer intensidade. Provavelmente o Ca, Na, Mg e Co têm o mesmo comportamento.

A matéria orgânica pode conter quantidades apreciáveis de metais. A maior parte desse metal é geralmente introduzida pela água do solo ou das drenagens ou pelo material vegetal decomposto.

As ligações são extremamente complexas, variando de íons simplesmente adsorvidos até compostos organometálicos e metais incorporados à estrutura de organismos vivos. A fração absorvida é, em geral, facilmente extraída por soluções aquosas a frio, entretanto com maiores dificuldades do que para as argilas. A liberação completa do metal mais fortemente ligado, geralmente requer a destruição completa da matéria

orgânica, o que se obtém por calcinação ou oxidação úmida (H_2O_2).

5.4 Solo

O solo foi definido por Joffe (1949, em Rose, Hawkes e Webb, 1979), como *um corpo natural de constituintes orgânicos e minerais, diferenciados em horizontes de espessuras variáveis, que diferem entre si na morfologia, composição física, propriedades e composição química e características biológicas*.

5.4.1 Perfil do solo

Os solos são organizados em camadas que diferem entre si, e também do material original, tanto nas propriedades quanto na composição. Fora as diferenças de cor e textura, que auxiliam o reconhecimento no campo, outras propriedades como o pH, o teor de matéria orgânica, o tipo ou a assembléia de argilominerais presentes e a quantidade de óxidos e hidróxidos de Fe, Mn e Al têm também um significado importante na dispersão geoquímica vertical e lateral dos elementos.

As camadas individuais são denominadas *horizontes do solo* e sua espessura pode variar desde alguns centímetros até mais de um metro. O conjunto desses horizontes constitui o *perfil do solo*, e o desenvolvimento do perfil é sinônimo de formação do solo ou pedogênese. É primariamente o resultado da movimentação vertical, ascendente ou descendente, de material em suspensão e solução, acompanhado por uma complexa série de reações químicas, muitas delas de origem orgânica. A água é assim o veículo essencial e responsável pelos fenômenos de transferência de matéria e de reconstrução mineralógica.

As características dos perfis de solo variam muito, de acordo com o ambiente geográfico e genético. Os perfis com melhor desenvolvimento podem ser divididos em quatro horizontes principais, que, da superfície para a base, são identificados pelas letras A, B, C e R. Os horizontes A e B, em conjunto, constituem o *solum*, ou solo verdadeiro, enquanto o horizonte C é o material original, parcialmente intemperizado, do qual o *solum* deriva pela ação dos processos pedogênicos. Finalmente, o horizonte R é o material rochoso subjacente. Um horizonte de matéria orgânica quase pura (O ou A0) pode estar sobre o horizonte A. Um perfil idealizado completo é mostrado na figura 5.2.

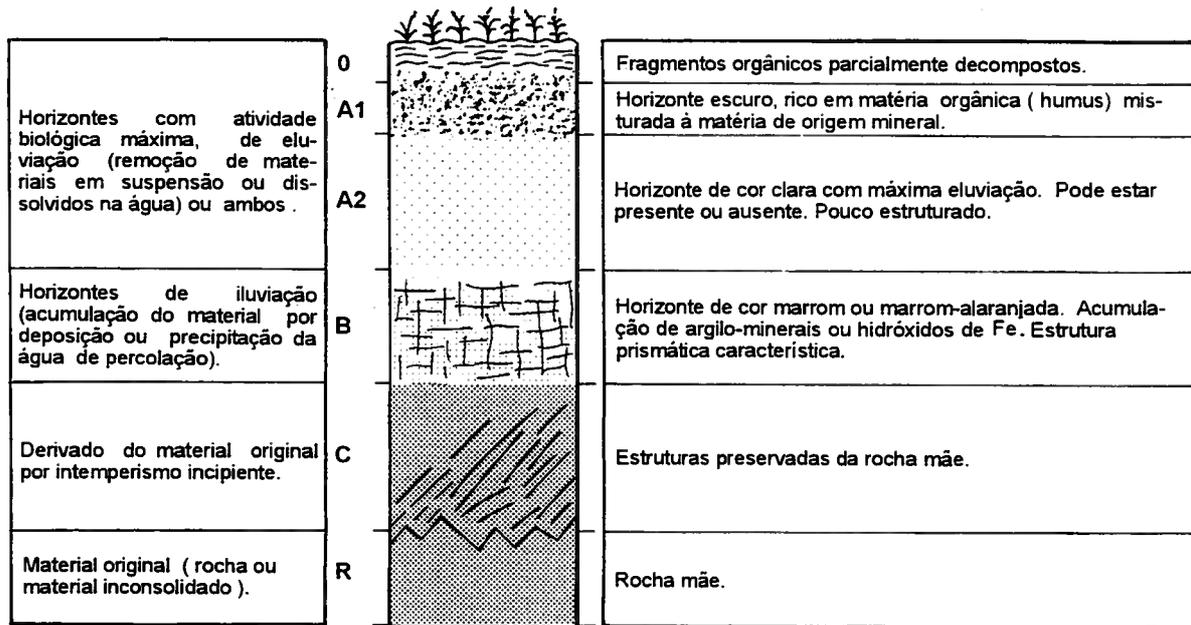


Figura 5.2 – Perfil idealizado do solo com a descrição de seus horizontes mais característicos. Modif. Rose, Hawkes e Webb (1979).

A seqüência completa dos horizontes raramente se apresenta na natureza. Por exemplo, nos solos imaturos falta freqüentemente o horizonte B, ou então a atuação da erosão pode produzir perfis truncados, expondo apenas o horizonte C. Estudos pedológicos detalhados, realizados com propósitos agrônômicos e agrícolas, podem subdividir os horizontes, mas, para os propósitos da prospecção geoquímica isso não tem nenhum significado prático. Por outro lado, a distribuição dos metais pode mostrar grandes variações entre os horizontes do perfil e, por isso, a identificação dos horizontes principais e o reconhecimento de solos imaturos ou com perfis truncados é da maior importância sob o ponto de vista da prospecção geoquímica.

O *horizonte A* é caracterizado por um processo de lixiviação parcial, conhecido como *eluviação*. Esta se dá pela percolação da água através do perfil do solo *per descensum*, isto é, de cima para baixo. Alguns constituintes são removidos sob a forma de íons e moléculas em solução e outros como partículas coloidais dispersas. O húmus, que geralmente se concentra no horizonte A, é o principal catalisador da lixiviação desse nível e um determinante da característica do perfil completo. Os ácidos orgânicos e os agentes complexantes gerados no húmus

pela ação bacteriana promovem a lixiviação característica do horizonte A. Os ácidos orgânicos e o carbônico fornecem H^+ que aumenta a acidez das soluções, contribuindo para a decomposição dos minerais e para o deslocamento das bases (Ca, Mg, Na e K) das posições de troca nos argilominerais, nos óxidos do tamanho argila e nos materiais orgânicos. Essas bases movem-se para baixo no perfil, como íons dissolvidos; o Fe e o Al movem-se como partículas coloidais de argilominerais e óxidos, como complexos de grupos orgânicos ou ainda, na maioria dos solos ácidos, como íons livres ou complexados com hidroxila.

A sílica é intensamente dissolvida na forma de ácido silícico ou mobilizada como sílica coloidal. Os minerais primários resistentes ou fragmentos de rocha em processo de decomposição tendem a permanecer no topo do perfil. Sob condições úmidas e de drenagem livre, os constituintes mais solúveis lixiviados do horizonte A descerão até o nível freático. Alguma matéria em suspensão pode seguir o mesmo caminho; no entanto, o mais comum é que os silicatos coloidais, óxidos e materiais orgânicos, bem como alguns constituintes dissolvidos do horizonte A, sejam redepositados na *zona de acumulação* ou *de iluviação* que constitui o *horizonte B*. Como resultado, o

horizonte B tende a se enriquecer em argilas e óxidos de Al e a assumir uma coloração avermelhada ou marrom-amarelada naqueles perfis onde a iluviação envolve óxidos de Fe. Em algumas situações, o horizonte B pode se enriquecer em materiais precipitados a partir de solutos derivados dos horizontes inferiores, por circulação de água subterrânea *per ascensum*, capilaridade e evaporação da água de imbebição.

O horizonte C consiste no material original do perfil mais ou menos intemperizado. É importante ressaltar que o material original pode ser rocha *in situ*, coberturas aluviais, glaciais ou eólicas, ou mesmo solos de um ciclo pedológico pretérito (paleossolos). Normalmente, no horizonte C se observam relíquias de estruturas do material original e até fragmentos preservados pelo intemperismo.

A importância do perfil de solo para prospecção geoquímica está na resposta que os horizontes fornecerão para mineralizações subjacentes. Os metais solúveis e aqueles incorporados ou adsorvidos nas argilas e colóides estão sujeitos à remoção no horizonte A. Por outro lado, é nesse horizonte que aqueles elementos contidos em

minerais resistentes estão sujeitos a enriquecimentos. Os metais removidos por vegetais serão reintegrados ao ciclo, na queda e decomposição dos detritos vegetais. Alguns dos metais removidos do horizonte A tendem a se acumular, junto com hidróxidos de Fe e Mn ou argilas, no horizonte B. Um exemplo interessante da distribuição de metais no perfil de solo sobre granito em clima tropical é apresentado na figura 5.3.

5.4.2 Classificação dos solos

A nova Taxonomia dos Solos usada pelo United States Department of Agriculture e pela Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias – EMBRAPA é extremamente detalhada e concebida com espírito descritivo, baseando-se na presença de feições químicas e físicas características de cada um dos tipos de perfil. Seu uso, no entanto, está restrito a levantamentos pedológicos de detalhe, não se aplicando aos trabalhos de prospecção geoquímica, justamente pelo seu elevado grau de detalhe. É organizada em dez ordens, distinguidas pela presença de horizontes e suas caracte-

Fração	µm	Cr (ppm) Zimbabwe	Sn (ppm) Malásia	Br (ppm) Zimbabwe	Nb (ppm) Zâmbia	Zn (ppm) Inglaterra	Cu (ppm) Zâmbia	Co (ppm) Zâmbia	Ni (ppm) Tanzânia	Mo (ppm) Sierra Leoa
areia	1.980	-	150	-	-	-	-	-	-	-
	894	3.000	2.100	70	500	200	20	6	600	20
grossa	471	4.000	6.700	25	800	240	30	4	600	30
	186	10.000	4.000	20	1.060	180	40	4	600	70
areia	104	11.000	2.400	15	2.300	300	25	6	600	90
	76	-	1.000	15	1.800	300	35	10	-	-
areia muito fina	20	8.000	175	10	1.700	500	170	24	1.200	100
	2	-	45	3	250	1.500	500	40	-	-
argila		-	45	3	250	1.500	500	40	-	-

Figura 5.3 – Variação do conteúdo metálico na fração < 80 mesh nos horizontes do perfil de solos latossólicos da Zâmbia. Os álcalis crescem com a profundidade e Co e Ni mostram pequena variação. Seg. Geochem. Prosp. Research Center, Imperial College em Rose, Hawkes e Webb (1979).

Tabela 5.2 – Resumo esquemático das duas classificações existentes para os solos. Mod. Rose, Hawkes e Webb (1979) e Buckman e Brady (1974).

1 – Sistema Americano (Thorp e Baldwin, 1930): baseia-se na gênese, inferida a partir do clima, drenagem, relevo e material original.

Solos azonais – Horizontes incipientes e perfis imaturos, como os solos desenvolvidos sobre aluviões recentes: litossolos, regossolos, solos aluviais.

Solos zonais – Perfil maturo, com características determinadas pelo clima e vegetação: podzol, chernozem, latossolo, solos desérticos.

Solos intrazonais – Influenciados predominantemente por condições locais, como a drenagem. Por exemplo, solos mal drenados de regiões úmidas = gley; ou solos mal drenados de regiões áridas = salinos: solonchak ou solonetz.

2 – Taxonomia dos Solos (U.S. Department of Agriculture, 1975): é um sistema descritivo que se baseia na presença de feições químicas ou físicas características.

Dez *ordens*: presença e características dos horizontes;

Cinquenta *subordens* (aprox.): clima, drenagem e outras propriedades e feições;

Grandes *grupos*: horizontes e variantes diagnósticos;

Famílias: propriedades importantes para o crescimento vegetal;

Séries: nomes geográficos;

Fase: nome textural.

ísticas. Essas dez ordens dividem-se em cerca de 50 subordens, com base em características climáticas, de drenagem e outras. Outras divisões hierarquicamente inferiores são os grandes grupos, as famílias, as séries e as fases. Para os propósitos de prospecção geoquímica, a classificação generalizada dos solos de Thorp e Baldwin (1938, em Rose, Hawkes e Webb, 1979), chamada de "sistema americano", é ainda a mais utilizada. É um sistema essencialmente genético, baseado em inferências a partir de condições climáticas, de drenagem, de relevo e da presença e quantidade de matéria orgânica. Nela, segundo Buckman e Brady (1974), os solos são agrupados em três ordens: zonais, intrazonais e azonais.

Os solos zonais têm as suas características tão controladas pelo clima, que as diferenças devidas ao tipo de rocha chegam até a ser dissimuladas.

Os solos intrazonais incluem os solos que, a despeito do clima e da vegetação, refletem a influência de parâmetros locais, como a drenagem incipiente ou a presença de sais alcalinos. Muitas de suas propriedades são semelhantes às dos solos zonais com os quais estão relacionados, predominando, porém, as características resul-

tantes das condições locais. Os solos azonais são aqueles que não mostram qualquer diferenciação de suas camadas, ou seja, os horizontes do perfil não são muito evidentes. A esse grupo pertence a maioria dos solos desenvolvidos sobre depósitos aluviais e coluviais recentes.

Dos solos azonais, os latossolos são sem dúvida alguma os mais importantes para as condições brasileiras, pois se desenvolvem sob condições de pluviosidade abundante e altas temperaturas nas regiões tropicais e subtropicais. Segundo Melfi e Pedro (1977), cerca de 65% dos solos do Brasil estão afetados pela laterização ou ferralitização. A rocha e o próprio regolito são submetidos a uma intensa decomposição por ação da hidrólise e da oxidação, que destrói os minerais silicatados. A alteração é completa e caracteriza-se pela ausência de minerais alteráveis e por uma transformação total dos minerais em caolinita, associada ou não à gibbsita (Pedro *et al.*, 1975, em Melfi e Pedro, 1977). Algumas bases solúveis, como o Ca, Mg, K e Na são rapidamente liberadas, e o pH se aproxima de 7, o que diminui a solubilidade do Al e Mn. Sob situações de drenagem satisfatória, a oxidação é intensa. O solo assim produzido é muito enriquecido em

sesquióxidos e com baixos teores de sílica. Buckman e Brady (1974) citam o exemplo de um solo com 1,8% de SiO_2 e 71,1% de Fe_2O_3 , formado a partir de uma rocha com 41,9% de SiO_2 e apenas 7,8% de Fe_2O_3 . Sob as condições do intemperismo tropical, o regolito atinge grandes profundidades e dá origem a um horizonte B muito espesso. A hidratação do Al e do Fe, acompanhada da oxidação do Fe, é intensa acima da linha do freático, o que resulta em um aumento das concentrações de óxi-

dos vermelhos e amarelos. O avanço da laterização pode produzir crostas e concreções denominadas lateritas.

Dos solos azonais, os litossolos são importantes nas condições semi-áridas, já que o intemperismo físico sobrepõe-se ao químico, o que leva a um desenvolvimento incompleto dos horizontes do perfil do solo. Assim, são comuns os solos com perfis A-R ou A-C-R sem horizonte B, ou C-R sem os horizontes A e B.

6 MOBILIDADE DOS ELEMENTOS NO AMBIENTE SUPERGÊNICO

A mobilidade de um elemento pode ser definida como a facilidade com que ele se move em um certo ambiente, e pode ser dividida em química e mecânica. A mobilidade química de um íon pode ocorrer na forma de íons livres, em solução, íons complexos, adsorvidos em sólidos finos (óxidos, argilominerais, matéria orgânica) ou em colóides, ou então adsorvidos nestes (Formoso M.L.L. 1995, com. pessoal).

A mobilidade química dos elementos, particularmente os metais, no ambiente supergênico é a base da dispersão secundária, utilizada pela prospecção geoquímica em diferentes escalas. Um guia aproximado para a mobilidade é dado pelo potencial iônico, que é o quociente da carga iônica pelo raio iônico (figura 6.1).

Os elementos com baixo potencial iônico, como o Ca e Na, são solúveis como simples cátions. Aqueles elementos com potenciais iônicos muito elevados atraem o oxigênio e formam oxianions solúveis (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , MoO_4^{2-}).

Os elementos com potencial iônico intermediário, como Al, Ti e Sn, são móveis em virtude de sua baixa solubilidade e forte tendência à adsorção em superfícies. Os elementos de transição com orbitais eletrônicos internos incompletos, como o Fe, Cu, Cr, Al e outros do centro da tabela periódica, tendem a ser menos solúveis e mais fortemente adsorvidos que os íons de não-transição, de carga e raio iônico similares. Diferenças no estado de oxidação (valência) também resultam em mobilidades diferentes (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Até hoje não se dispõem de dados quantitativos para muitas das condições ambientais naturais, mas a tabela 6.1 sintetiza as informações baseadas nos coeficientes de migração aquosa (K), acrescidas da experiência acumulada pelos trabalhos de exploração geoquímica.

O intemperismo à superfície produz condições mais oxidantes, que caem na coluna de pH 5-8 da tabela 6.1. Nas vizinhanças de corpos de sulfetos oxidados, as condições serão mais ácidas, mas ainda oxidantes. Já nos pântanos e so-

los mal drenados e em ambientes ricos em matéria orgânica, as condições serão redutoras. Um corpo de minério em processo de oxidação em um ambiente de rochas carbonáticas deverá se aproximar da condição neutra e oxidante. Entretanto, certos elementos, incluindo o As e o Mo em ambientes ricos em Fe, são fortemente capturados (coprecipitados) da solução, seja pela formação de compostos de ferro, seja pela adsorção em óxidos de ferro hidratados.

6.1 Importância do pH e do Σh

O pH é a expressão numérica da acidez ou da alcalinidade relativa de um sistema aquoso e refere-se à atividade do H^+ e do OH^- . É definido como o logaritmo negativo na base dez da atividade do íon hidrogênio ou atividade hidrogeniônica. Desse conceito deriva a escala de pH, que varia de 0 a 14, onde o ponto neutro é a condição de equilíbrio, que ocorre quando a atividade hidrogeniônica é igual à do íon hidroxila. Para soluções aquosas diluídas a 20° C e 1 atmosfera, isso significa um pH igual a 7. A água pura nessas condições é neutra, o que significa dizer que tem concentrações iguais de íons hidrogênio e hidroxila. É válido lembrar que a escala de medida do pH é logarítmica; desse modo, uma variação de uma unidade de pH representa uma decuplicação da concentração iônica. Valores de pH <7 representam condições ácidas, e de pH >7, alcalinas.

Muitos elementos metálicos são solúveis apenas sob condições ácidas, e com o aumento do pH, tendem a precipitar como hidróxidos ou como sais básicos, como mostrado na tabela 6.2. O valor específico de pH que produz a precipitação de um elemento sob a forma de hidróxidos ou sais é denominado de pH de hidrólise. A rigor, o pH de hidrólise depende da concentração do íon metálico na solução; entretanto, para essa discussão, serão consideradas apenas baixas concentrações (Rose, Hawkes e Webb, 1979). Assim, por exemplo, quando nas proximidades de um

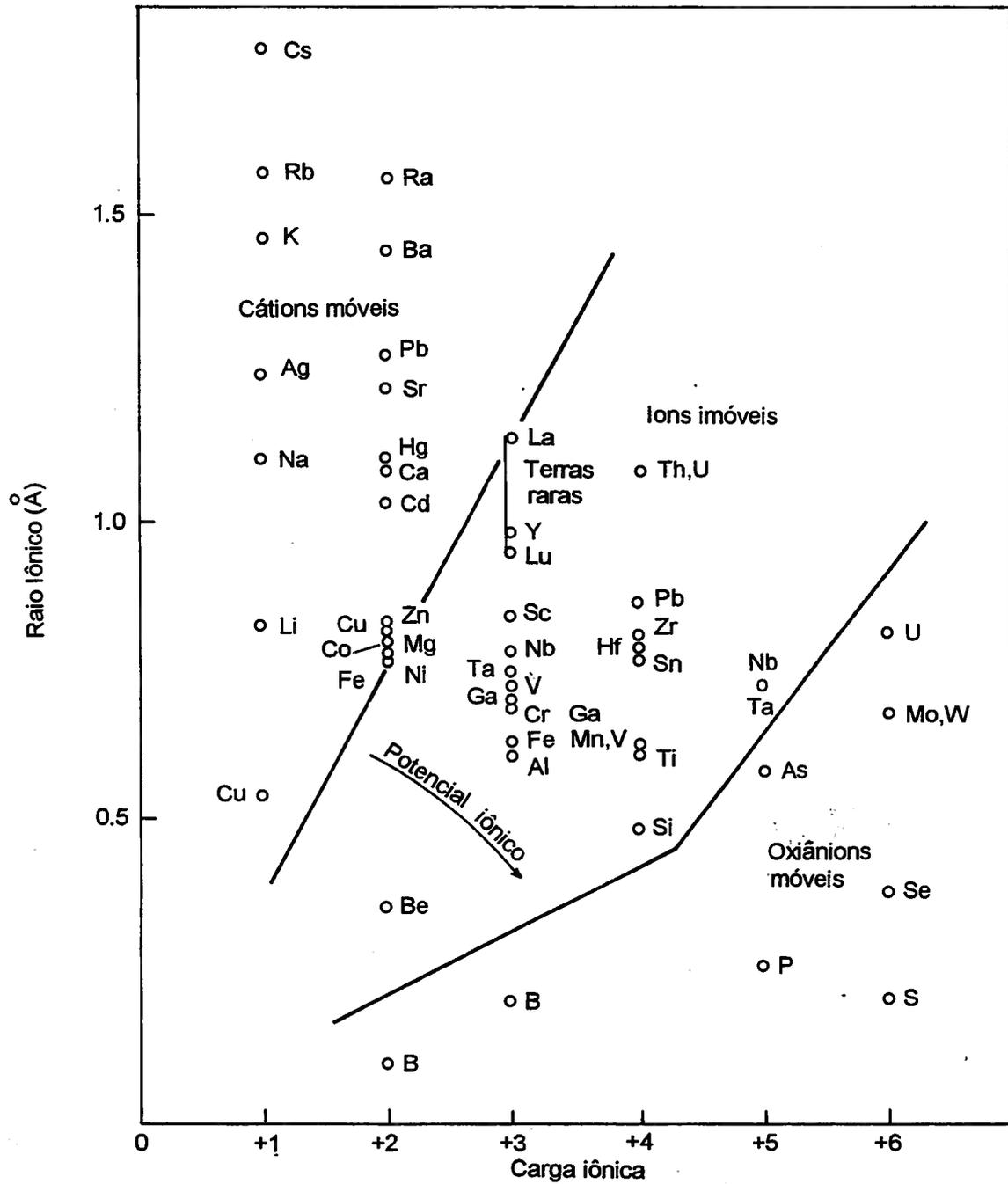


Figura 6.1 – Mobilidade no ambiente superficial como função da carga e do raio iônico. Seg. Wittaker e Muntus (em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Tabela 6.1 – Mobilidades de alguns elementos químicos em relação às condições ambientais. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Mobilidade relativa	Condições Ambientais		
	pH 5 - 8	pH < 4	Redutoras
Altamente móveis	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, Mo, B	Cl, Br, I, S, Rn, He, C, N, B	Cl, Br, I, Rn, He
Moderadamente móveis	Ca, Na, Mg, Li, F, Zn, Ag, U, As, (Sr, Hg, Sb?)	Ca, Na, Mg, Sr, Hg, Cu, Ag, Co, Li, F, Zn, Cd, Ni, U, V, As, Mn, P	Ca, Na, Mg, Li, Sr, Ba, Ra, F, Mn
Pouco móveis	K, Rb, Ba, Mn, Si, Ge, P, Pb, Cu, Ni, Co, (Cd, Be, Ra, In, W)	K, Rb, Ba, Si, Ge, Ra	K, Rb, P, Si, Fe
Muito pouco móveis	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, (Cr, Nb, Ta, Bi, Cs?)	Fe, Al, Ga, Sc, Ti, Zr, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, As, Mo, Se	Fe, Al, Ga, Ti, Hf, Th, Sn, ETR, Platinóides, Au, Cu, Ag, Pb, Zn, Cd, Hg, Ni, Co, As, Sb, Bi, U, V, Se, Te, Mo, In, Cr, Nb, Ta

Tabela 6.2 – pH de hidrólise para alguns elementos selecionados. Seg. Britton, 1955 (em Rose, Hawkes e Webb, 1979)

Elemento	pH	Elemento	pH	Elemento	pH	Elemento	pH
Fe ³⁺	2,0	Al ³⁺	4,1	Cd ²⁺	6,7	Pr ³⁺	7,1
Zr ⁴⁺	2,0	U ⁶⁺	4,2	Ni ²⁺	6,7	Hg ²⁺	7,3
Sn ²⁺	2,0	Cr ³⁺	5,3	Co ²⁺	6,8	Ce ³⁺	7,4
Ce ⁴⁺	2,7	Cu ²⁺	5,3	Y ³⁺	6,8	La ³⁺	8,4
Hg ¹⁺	3,0	Fe ²⁺	5,5	Sm ³⁺	6,8	Ag ¹⁺	7,5/8,0
In ³⁺	3,4	Be ²⁺	5,7	Zn ²⁺	7,0	Mn ²⁺	8,5/8,8
Ta ⁴⁺	3,5	Pb ²⁺	6,0	Nd ³⁺	7,0	Mg ²⁺	10,5

depósito de pirita que se oxida com pH extremamente ácido (por vezes atingindo pH < 1), o íon férrico estará em solução. Tão logo o pH atinja 2, o ferro férrico será prontamente precipitado. Outros íons vão precipitando à medida que o pH for neutralizando e atingindo valores específicos, como por exemplo 5 para o cobre ou 7 para o zinco. Assim, observa-se que o pH é um dos fatores mais importantes na mobilidade e na mobilização dos elementos em solução. Explica dentre outras coisas porque alguns elementos são muito menos móveis em ambientes alcalinos, como em áreas de rochas carbonatadas, quando comparados com ambientes ácidos. Também explica um dos mecanismos de acumulação de elementos-traço em sedimentos de drenagem: à medida que as águas subterrâneas ou de fontes se misturam com outras águas com valores de pH diferen-

tes, ou então, à medida em que essas águas ácidas reagem com as rochas, o pH delas tende a neutralizar, precipitando os metais-traço da solução no exato momento em que os respectivos pH de hidrólise forem atingidos.

A importância do pH de hidrólise na mobilidade dos elementos no ambiente supergênico é que ele representa um valor de pH acima do qual o elemento não mais é encontrado como forma móvel, precipitando, por exemplo, como hidróxido ou carbonato. Assim, vê-se na tabela 6.2 a ampla faixa de variação do pH de hidrólise para vários dos elementos de interesse em prospecção geoquímica, ficando bastante claro porque elementos como Cu, Pb e Zn são móveis apenas em condições ácidas, já que seus pH de hidrólise são 5,3, 6,0 e 7, respectivamente. *Em valores de pH menos ácidos ou alcalinos, a adsorção de íons em argilas e óxidos é maior* (Formoso M.L.L., 1995, com. pesso-

al). Todas as medidas de Eh são referidas a um eletrodo-padrão de hidrogênio, cujo potencial é arbitrariamente tomado como 0. A escala de Eh dos potenciais de oxidação e redução estende-se para ambos os lados do 0, assim, quanto mais positivo o *potencial redox*, mais oxidante será o sistema. O Eh dos ambientes naturais sob pH = 7 variam entre -0,41 volts, que representa ambientes extremamente redutores, tais como os sedimentos marinhos profundos ricos em matéria orgânica, até +0,82 volts, que representa condições extremamente oxidantes, tais como as que são encontradas em certos depósitos oxidados de sulfetos.

6.2 Importância dos óxidos de Fe - Mn

Os óxidos hidratados de Fe e Mn são de particular interesse em prospecção geoquímica por duas razões. Primeiro, porque durante sua precipitação eles podem incorporar, por *coprecipitação*, outros íons que não seriam normalmente afetados por modificações de pH e Eh. Uma vez formados, eles têm a tendência de capturar ou adsorver elementos com os quais entrem em contato. *Adsorção* é definida como a atração de íons ou moléculas às superfícies de corpos sólidos com os quais entrem em contato. O resultado final de ambos os processos é que muitos íons como o Cu^{2+} e o Zn^{2+} , que são geralmente muito móveis, pelo menos em condições levemente ácidas, tendem a se concentrar nos precipitados de Fe e Mn. Normalmente, isso pode ser pernicioso à prospecção geoquímica, porque os halos de dispersão de elementos móveis no ambiente supergênico podem ser bastante reduzidos, e também porque algumas anomalias não-significativas podem ser produzidas pela acumulação de teores de fundo de elementos-traço. Uma outra complicação é causada pela dificuldade no reconhecimento dos óxidos hidratados de manganês nos solos, e especialmente nos sedimentos de drenagem. Nos solos, por exemplo, os óxidos de Mn raramente representam mais que 1% do peso total e, em um caso mais geral, talvez cerca de 0,1 a 0,3%. É por essa razão que muitos geoquímicos de exploração determinam o teor de Fe e Mn nas amostras, comparando seus teores com os dos metais de interesse, seja por desenho direto em mapas ou por meio de razões entre elementos.

Geralmente, os óxidos de Fe e Mn têm uma importância maior que os de Al e Si, pois têm capacidades de sorção mais elevadas, pois se dis-

solvem à medida que o potencial redox decresce e reprecipitam à medida que o sistema se torna mais oxigenado (Jenne, 1968). Dissoluções e precipitações alternadas tendem a manter os óxidos de Fe e Mn em um estado amorfo ou com baixo grau de cristalinidade, apesar de extremamente ativos.

Um baixo grau de cristalinidade facilita a incorporação não-estequiométrica (sorção) de íons estranhos nos óxidos (Kuhnel *et al.*, 1975, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). Embora os óxidos de Mn possam precipitar mais lentamente que, ou após, os óxidos de Fe, a substituição isomórfica e a penetração de íons estranhos para o interior da estrutura mineralógica extremamente complexa dos óxidos de Mn é muito mais ampla que nos óxidos de Fe (Chao e Theobald, 1975; Jenne, 1968).

Por isso, e pela grande variabilidade no estado de oxidação do Mn, em condições semelhantes, os óxidos de Mn têm uma capacidade maior de captura dos metais que os óxidos de Fe (Chao e Theobald, 1976). Para que os íons Fe^{2+} e Mn^{2+} permaneçam em solução, é necessário que as condições sejam redutoras. O Fe^{2+} é oxidado mais facilmente a Fe^{3+} que o Mn^{2+} a Mn^{3+} ou Mn^{4+} (Formoso M.L.L., 1995, com. pessoal). Assim, é comum encontrar esses elementos, na natureza, sob a forma de óxidos ou hidróxidos.

Jenne (1968), revisando as informações sobre o Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn em solos, sedimentos e água, concluiu que os óxidos hidratados de Fe e Mn são os principais controladores da fixação de metais pesados.

Nardi e Formoso (1978), em um estudo geoquímico realizado nas proximidades de Bagé, Rio Grande do Sul, concluíram que, quando o cobre se apresenta em teores relativamente baixos, sua mobilidade nos solos é também baixa, devido à sorção por óxidos de Mn e Fe principalmente. No entanto, quando está presente em concentrações elevadas, como nas proximidades de mineralizações, sua mobilidade aumenta, pois a capacidade de sorção dos solos é excedida.

Amostras de pequenos nódulos supérgenos de MnO_2 presentes no solo residual da jazida de sulfetos de Pb, Zn e Cu de Santa Maria, Rio Grande do Sul, foram atacadas com um extrator forte (HNO_3) e um fraco EDTA (0,25M), sendo determinados os teores dos de Cu, Zn e Pb. Licht (1982) concluiu que os metais estavam sorvidos pelo MnO_2 na seguinte ordem e proporção: Pb 8,6%, Cu 14,3% e Zn 76,7%.

6.3 Importância da matéria orgânica

A matéria orgânica nos solos e nos sedimentos de drenagens é constituída por um complexo grupo de componentes de origem biológica. Pode conter complexos organometálicos e quelatos, formados por retenção de íons metálicos ou solubilização de compostos metálicos, dependendo da solubilidade dos complexos e dos quelatos formados (Chao, 1983). A matéria orgânica também desempenha um papel importante na adsorção de certos elementos, muito embora as opiniões sejam contraditórias entre diversos autores. Essa diversidade de opiniões se dá, principalmente, com relação ao processo de ligação de elementos-traço com a matéria orgânica. Alguns autores acreditam que a ligação seja feita simplesmente através de adsorção, enquanto que outros, como Jenne (1968), acreditam que esse mecanismo não seja um controle importante para alguns elementos como Co, Ni, Cu e Zn. Assim, para os propósitos de prospecção geoquímica, pode-se considerar que a taxa de adsorção dos metais pela matéria orgânica é equivalente à dos óxidos hidratados de Fe e Mn (tabela 6.3). É um fato inquestionável que as camadas orgânicas do

solo acumulam certos metais e, de fato, a capacidade de troca de cátions (CTC) dos húmus pode atingir os 500 meq/100g, enquanto a das argilas raramente excede os 150 meq/100g. Desse modo, a influência da matéria orgânica na geração de anomalias não-significativas é importante, principalmente em locais pantanosos ou com espessa cobertura vegetal, ou ainda em zonas de surgência de lençol freático (*seepage*).

Em qualquer local onde a matéria orgânica se acumule, nos solos ou nos sedimentos, os metais a ela relacionados fornecerão uma indicação da presença da mineralização. Segundo Rose, Hawkes e Webb (1979), ainda são necessárias muitas pesquisas acerca da importância da matéria orgânica no controle da distribuição dos metais no ambiente supergênico ou do intemperismo.

6.4 Importância das Argilas

As argilas desempenham um papel importante na mobilidade dos elementos no ambiente superficial. Isso está relacionado à capacidade sortiva, ou capacidade de troca de cátions (CTC) desse grupo de minerais (tabela 6.4). A capacidade

Tabela 6.3 – Afinidades relativas de adsorção de alguns cátions por substâncias selecionadas. Seg Rose, Hawkes e Webb (1979).

	Óxidos Mn (1)	Óxidos amorfos Fe (2)	Goetita (3)	Óxidos Al amorfos(4)	Substâncias húmicas (5)	Substâncias húmicas (6)
maior	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
	Co ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
↓	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Zn ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺
	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺
	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺
	Ba ²⁺	Co ²⁺		Cd ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺
	Sr ²⁺	Sr ²⁺		Mg ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺
	Ca ²⁺	Mg ²⁺		Sr ²⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺
	menor	Mg ²⁺				

Fontes: (1) Murray (1975); (2) e (4) Kinniburgh *et al.* (1976); (3) Forbes *et al.* (1976); (5) Schnitzer e Zhanson (1970); (6) Gamble e Schnitzer (1973), em Rose, Hawkes e Webb (1979).

Tabela 6.4 – Comparação da CTC entre alguns tipos de argilominerais. Seg Buckman e Brady (1974).

	Esmectitas	Ilita	Caolinita
CTC (meq/100g)	80 - 100	15 - 40	3 - 15

sortiva está relacionada à facilidade dos argilominerais em receber moléculas de água ou cátions entre as lâminas que constituem sua estrutura. Cada espécie de argilominerais, dependendo de sua estrutura, apresenta capacidades sortivas diversas. Por exemplo, a caolinita tem uma CTC pequena, pois as suas unidades estruturais (camadas de SiO_2 e Al_2O_3) estão firmemente unidas por ligações oxigênio-hidroxila, não permitindo a entrada de H_2O ou de cátions estranhos entre as placas. Já as esmectitas têm uma CTC grande, pois os cátions encontram uma grande facilidade de movimentação entre as unidades da sua estrutura. A principal causa da CTC nos argilominerais é a substituição diadócica ou isomórfica na estrutura (Formoso M.L.L., 1995, com. pessoal).

A unidade de medida da CTC é meq/100 gramas (meq = miliequivalentes).

Adicionalmente ao efeito de solubilidade de elementos em soluções, o pH também desempenha papel importante na determinação da capacidade de sorção das argilas. As esmectitas, por exemplo, têm uma pequena capacidade de sorção de íons em ambientes ácidos, visto que o H^+ é preferencialmente adsorvido, deixando os outros cátions liberados para migração. Esse exemplo, além de mostrar a influência do pH e dos argilominerais na mobilidade dos elementos-traço, também mostra porque aumenta a disponibilidade de elementos após a calagem do solo, por adição de calcário, para fixação de micronutrientes vegetais.

7 PRINCÍPIOS DE GEOQUÍMICA ANALÍTICA

7.1 Modo de ocorrência dos elementos-traço

Os elementos químicos podem ocorrer nas rochas e minerais-minério como constituintes principais e em concentrações elevadas. Quando isso ocorre, eles são denominados de elementos maiores. Já os elementos menores ou traço são aqueles que estão presentes em concentrações muito baixas. Entretanto, como a maioria dos depósitos minerais apresenta zonações de composição química, um elemento pode ser considerado como maior, em uma zona, e menor em outra região do mesmo depósito. Elementos formadores de rocha não são geralmente considerados como elementos menores; por exemplo, o Na não é considerado nas análises de elementos menores, mesmo que esteja presente em baixas concentrações. Para um depósito do tipo Kuroko, Ag e Au devem ser considerados como elementos menores, mas Fe e Si, que não têm valor econômico, e Cu, Zn e Pb, que são econômicos, constituem os elementos maiores (Mercer, 1976).

A forma sob a qual os elementos-traço ocorrem nas amostras de solo, sedimentos de drenagem, rocha e outros materiais naturais determina o seu comportamento químico, tanto nas respostas às ações do ambiente natural quanto às dos

procedimentos de laboratório. Quatro modos principais de ocorrência dos elementos-traço, apresentados por Rose, Hawkes e Webb (1979), serão aqui considerados (figura 7.1).

- Como *elemento maior em material traço*, tal como o Pb na anglesita ($PbSO_4$), o Cu na malaquita ($Cu_2CO_3(OH)_2$), ou o Au como metal nativo. A mobilidade dos elementos-traço, sob essa forma, depende principalmente da solubilidade química da fase mineral e dos processos físicos de transporte dos grãos.
- Como *constituente-traço na estrutura de minerais bem cristalizados*, tal como o Zn na magnetita, o Pb no feldspato potássico ou o Cu na biotita. Minerais bem cristalizados são normalmente formados por processos ígneos, metamórficos e hidrotermais. O comportamento dos elementos-traço que ocorrem sob essa forma depende primariamente das propriedades do mineral hospedeiro. Se, e quando, essa matriz for destruída ou decomposta, os elementos-traço serão então governados pela química da solubilização simples.
- Como *elemento-traço em materiais malcristalizados, ou absorvidos como mineral-traço em uma fase, ou ainda adsorvidos em materiais e aprisionados por precipitações posteriores*.

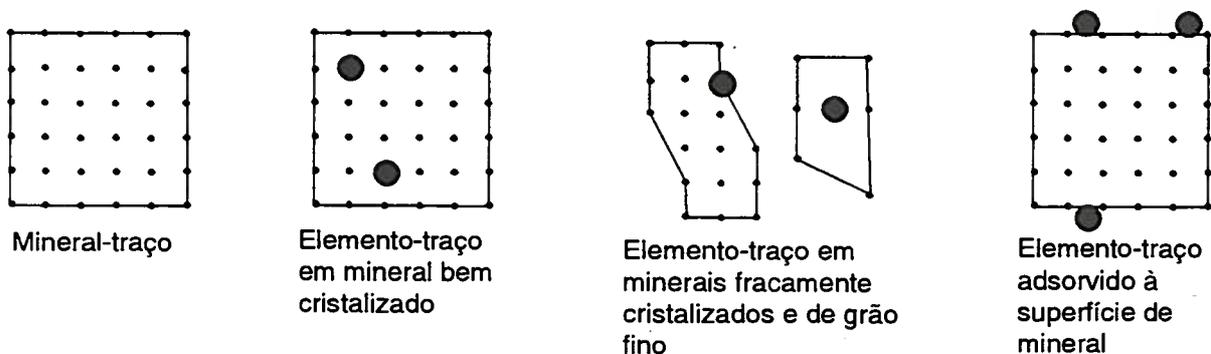


Figura 7.1 – Diagramas esquemáticos de quatro modos de ocorrência de elementos-traço (símbolo maior) e elementos maiores (símbolo menor). Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Tais materiais são comumente formados em ambientes superficiais. São exemplos o Co e o Cu em óxidos de Fe-Mn, o Zn nas posições de forte ligação nos octaedros de argilomineral esmectítico e o Hg em compostos orgânicos (metil- e etil-mercúrio). Os controles de comportamento desses elementos-traço são basicamente os mesmos que os do item anterior. Entretanto, devido à natureza fracamente cristalina da hospedeira, os elementos-traço tendem a estar mais disponíveis às soluções circundantes que aqueles contidos nas estruturas mais perfeitas e sólidas dos minerais formados em ambientes ígneos, metamórficos e mesmo diagenéticos. A despeito desse fato, geralmente são necessárias dissoluções parciais do mineral hospedeiro, ou então um ataque ácido forte sobre a amostra integral para liberar os seus constituintes-traço.

- Como *elemento-traço adsorvido à superfície de partículas coloidais de óxido de Fe ou Mn, argilas e matéria orgânica ou nas camadas de troca de um argilomineral*. Elementos nessas posições são controlados principalmente por equilíbrio de troca iônica, já que até mesmo pequenas mudanças na composição das soluções circundantes podem liberar os elementos-traço à solução.

Do exposto, fica claro que os elementos-traço incluídos em um mineral hospedeiro que for parcialmente inerte, tanto em ambiente natural quanto de laboratório, permanecerão na fase sólida e apenas serão afetados por processos físicos, tais como seleção por granulometria ou densidade da partícula. Por outro lado, um elemento-traço que ocorra como mineral-traço ou como íon adsorvido pode ser colocado diretamente em solução por mudanças apropriadas na solução circundante. Isso é fundamental, pois os elementos-traço que participam das estruturas dos minerais maiores são colocados em solução somente após a decomposição integral do hospedeiro.

7.2 Análise dos elementos-traço

7.2.1 Preparação das amostras geoquímicas

Existem muitas variáveis que devem ser consideradas na preparação para a análise de uma amostra geoquímica, sendo da maior importância a própria natureza da amostra. Não importa quanto cuidado foi dispensado à coleta da amostra, pois se ela foi incorretamente pre-

parada, os dados analíticos obtidos poderão ser totalmente inválidos. Nos casos mais simples, as amostras de água são diretamente aspiradas pelo equipamento de absorção atômica, sem qualquer preparação, apenas com uma pré-concentração por evaporação, quando os teores de metal na amostra de água forem muito baixos.

Os processos principais a serem considerados na preparação de amostras geoquímicas para análise são: *secagem, britagem, peneiração, quarteamento, moagem ou pulverização e concentração*.

Secagem – A secagem é uma operação fundamental, pois amostras úmidas não podem ser peneiradas de maneira eficaz. Se as amostras forem colocadas em sacos especialmente projetados, elas poderão ser penduradas em varais protegidos na base de campo, de modo a serem transportadas para o laboratório com um mínimo de água. Também podem ser colocadas em recipientes especiais e colocadas em estufas com temperaturas controladas, de não mais que 35°C, para acelerar o processo de secagem. Muito cuidado deve ser dispensado, entretanto, às amostras que serão analisadas para elementos facilmente voláteis, como o mercúrio, já que o elemento de interesse poderá ser perdido em caso de secagem em estufa sem rígido controle de temperatura.

Britagem – A britagem é necessária para reduzir o tamanho das massas de amostras de rocha, facilitando a quarteação e a peneiração, objetivando uma verdadeira homogeneização e representatividade. A britagem pode ser feita em britadores de mandíbula ou manualmente, com uma marreta.

Peneiração – Amostras de solo e sedimentos de drenagem, após a secagem e desagregação, são geralmente passadas em uma peneira de 80 mesh (tabela 7.1), a menos que estudos orientativos indiquem outras frações.

A malha das peneiras deve ser de náilon para evitar contaminação pelo aço ou latão. A agitação das peneiras em vibradores mecânicos é a mais indicada pela homogeneidade de procedimento, mas é a menos indicada pelo ritmo lento de produção.

A unidade de referência de abertura das malhas de uma peneira é o *mesh*, que é a *quantidade de aberturas de uma peneira por unidade de área, ou então a quantidade de fios por polegada linear da malha* (Thrush, 1968).

Tabela 7.1 – Escala de granulometrias de Wentworth, e de relacionamento dos diâmetros em mm e mesh, menores que 3 mesh. Modif. AGI Tables (1965).

Milímetros	Mesh	Nome da fração
6,68	3	
4,699	4	
		pedras finas
4	5	
3,327	6	
2,364	8	
		pedras muito finas
2	9	
		areia muito grossa
1,651	10	
1,168	14	
1	16	
		areia grossa
0,833	20	
0,589	28	
0,5	32	
		areia média
0,417	35	
0,295	48	
0,250	60	
		areia fina
0,208	65	
0,177	80	
0,147	100	
0,125	115	
0,104	150	

Milímetros	Mesh	Nome da fração
0,074	200	
		areia muito fina
0,0625	250	
		silte grosso
0,052	270	
0,044	325	
0,037	400	
0,03125		
		silte médio
0,0185	800	
0,016		
		silte fino
0,00925	1600	
0,008		
0,00462	3200	
		silte muito fino
0,0039		
		diâmetro argila grossa
0,002		
		diâmetro argila média
0,001		
		diâmetro argila fina
0,0005		
		diâmetro argila muito fina
0,00025		

Quarteação – A mistura e a quarteação são particularmente necessárias para a obtenção de porções homogêneas e representativas de uma amostra de grande volume de qualquer material. O processo pode ser efetuado por meio de quarteadores manuais tipo Jones (figura 7.2), por quarteadores mecânicos rotativos, mais utilizados para amostragens de polpas, ou então manualmente. A técnica de quarteação manual mais utilizada é a da rejeição dos quartos opostos de um cone da amostra já preparada, que tenha sido dividido em quatro partes iguais, com uma cruz traçada por meio de uma espátula (figura 7.3).

Moagem ou pulverização - Pequenas porções de amostras obtidas por quarteação, ou mesmo de pequenas amostras em bruto, podem ser moídas em gral de ágata ou de cerâmica, ou em moinho não-contaminante com discos de cerâmica para fornecer uma amostra representativa e com superfície específica maior, fazendo com que o ataque pelos agentes químicos de decomposição seja mais eficaz.

Concentração – As operações de concentração valem-se de propriedades gravimétricas (conjunto de líquidos de densidade variada (ta-

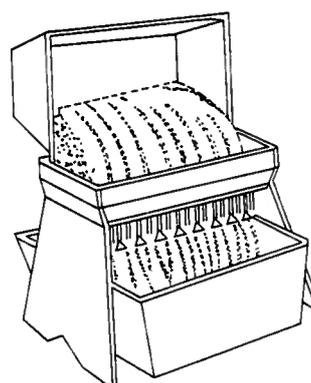


Figura 7.2 – Quarteador Jones. A amostra é dividida em duas porções, por meio de um conjunto de canais que separam o material, vertendo-o em dois recipientes. Seg. Grossi Sad (1986).

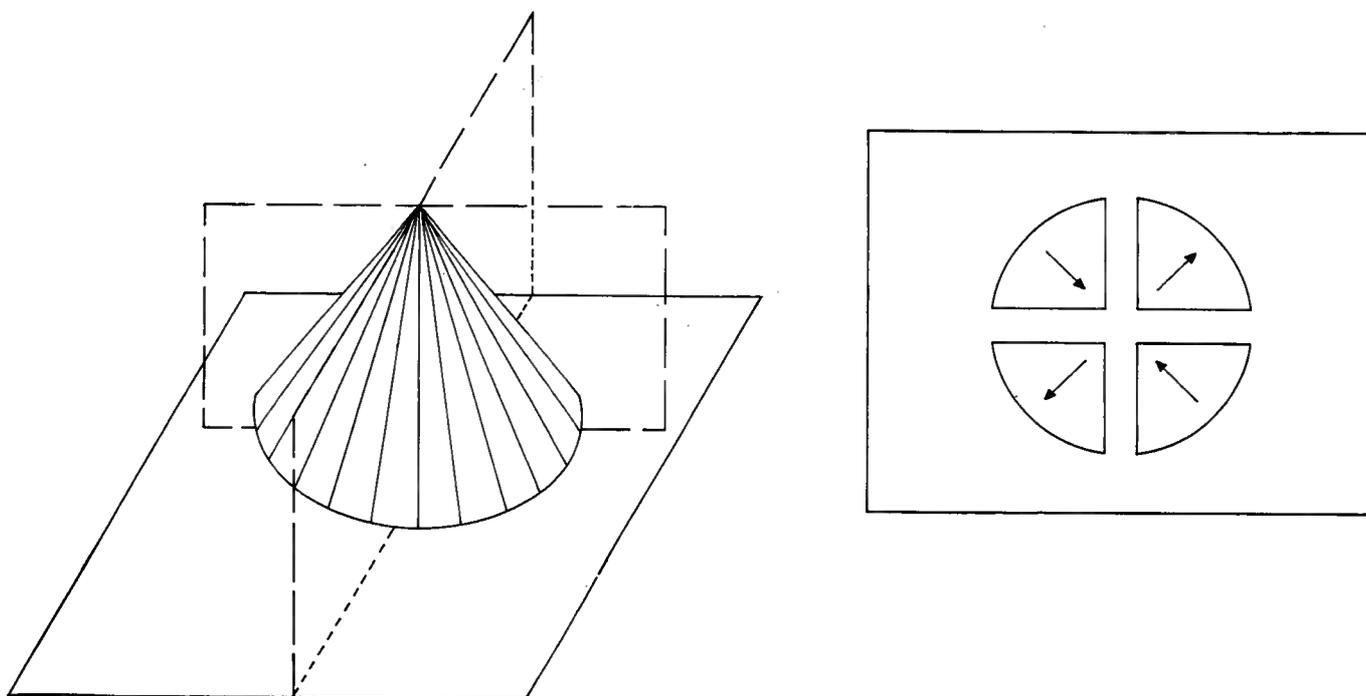


Figura 7.3 – Esquema para quarteação manual de amostras geoquímicas.

bela 7.2), bateia, jigue ou mesa vibratória), magnéticas (ímã de mão ou separadores magnéticos) ou granulométricas (conjuntos de peneiras) de frações específicas da amostra ou então do modo de ocorrência dos elementos na amostra, como a evaporação de águas naturais para aumentar a proporção relativa dos suspensóides. Objetivam salientar a proporção relativa de certas frações, presentes em baixas concentrações na amostra, facilitando assim a sua análise ou determinação.

Das breves descrições fica claro que a preparação das amostras é uma importantíssima faceta do aspecto laboratorial da exploração geoquímica. De fato, Ingamells *et al.* (1972, em Rose, Hawkes e Webb, 1979) mostraram que os métodos de quarteação, moagem e outros, quando aplicados de maneira inadequada, podem resultar em erros analíticos de grandes proporções, atingindo por vezes cerca de 100%. Garret (1969, em Rose, Hawkes e Webb, 1979) examinou a questão de erros analíticos e amostrais na exploração geoquímica e determinou a maneira pela qual esses parâmetros podem ser calculados.

Se os trabalhos de preparação de amostras forem executados corretamente, é uma das operações do processo analítico que mais consome tempo. Em operações comerciais de grande escala, a preparação de amostras é, aparentemente, a principal fonte de erros na determinação dos teores, sobrepunhando qualquer outra atividade do processo analítico, sobretudo nas determinações de metais nobres.

7.2.2 Decomposição das amostras

Muitos métodos de extração de metais-traço em solos, sedimentos e outros materiais geológicos são usados em exploração geoquímica. O usuário pode escolher um método que forneça o melhor contraste entre as anomalias e o teor de fundo, dentro das restrições de custo, tempo, equipamento e passos analíticos encadeados. Em muitos levantamentos geoquímicos, o contraste entre o teor de fundo e as anomalias pode ser melhorado pela extração seletiva, dirigida a formas específicas de ocorrência de um elemento, em vez de seu teor total. Esses méto-

Tabela 7.2 – Conjunto de liquores de densidade crescente para separação gravimétrica em laboratório.

Líquor	Composição química	Densidade
Bromofórmio	CHBr_3	2,89
Tetra brometo de acetilênio	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$	2,96
Iodeto de metileno	CH_2I_2	3,3
Formato talioso	TlCO_2H	3,4
Formato malanato talioso	$\text{CH}_2(\text{COOTl})_2$	4,3

dos de extração seletiva são baseados na forma de ocorrência do elemento.

Segundo Fletcher (1981), os termos *total*, *fácilmente solúvel*, *solúvel a quente*, *extraível a frio* e expressões similares, são amplamente utilizados em exploração geoquímica, sem que tenham entretanto, um significado bem definido. *Total*, freqüentemente, refere-se à decomposição por fusão ou tratamento por ácidos minerais concentrados e a quente, que usualmente extraem de 80 a 100% dos metais na maioria das amostras, mas podem extrair menos que 50% de outros tipos de amostras e alguns minerais específicos. Tais métodos, segundo Fletcher (1981), seriam melhor denominados de *quase-totais*. Desse modo, o termo *total* poderia se referir à análise por espectrografia ótica de emissão, à fluorescência de raios X, à ativação neutrônica, ou ainda à decomposição por HF combinado com outros ácidos fortes, que fornecem o teor total do metal contido na maioria dos materiais naturais. *Solúvel a quente*, geralmente, refere-se ao tratamento com ácidos quentes em concentrações de 0,1 a 1M. *Solúvel a frio* refere-se ao tratamento com soluções tampão de pH, variando entre 4 e 9, geralmente combinados com agentes complexantes como a ditizona (difenilcarbazona) ou EDTA (ácido etileno diamino tetracético), à temperatura ambiente.

Em razão das múltiplas possibilidades de ataque, não parece ser possível nenhuma terminologia concisa para o tema, devendo ser bem especificados todos os procedimentos adotados (Fletcher, 1981).

O tempo, a temperatura e a estabilidade química dos minerais afetam a taxa de decomposição de uma amostra submetida à extração total ou seletiva. Em geral, uma reação de dissolução se processa com uma velocidade inicial relativamente rápida, que vai se atenuando à medida que

o equilíbrio esteja sendo atingido, ou então que a fase atacada esteja sendo consumida (figura 7.4).

As taxas de reação tendem a crescer na razão direta da temperatura. Por exemplo, Ellis *et al.* (1967, em Rose, Hawkes e Webb, 1979), mostraram que as taxas de extração podem aumentar em quase cinco vezes, à medida que a temperatura aumenta de 30°C para 50°C. As diversas fases mineralógicas de uma amostra reagem ou dissolvem-se em taxas diferentes, de maneira que, em casos favoráveis, uma reação, como a dissolução de óxido de Fe, pode se completar, enquanto outra, como a de ruptura das argilas, esteja apenas se iniciando.

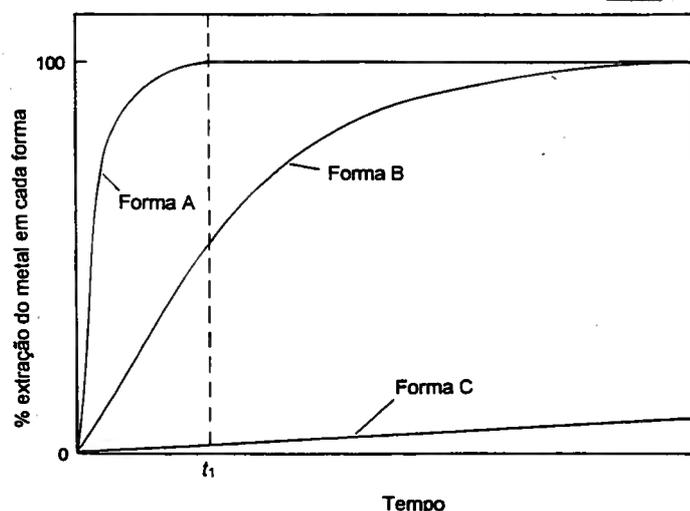


Figura 7.4 – Taxa de extração de um metal em três modos de ocorrência em uma mesma amostra. Ao tempo t_1 , todo metal contido na forma A foi extraído e efetivamente separado da forma C, mas não da forma B. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Granulometrias finas com grandes superfícies de reação também tendem a aumentar a taxa de reação. Na utilização de extrações seletivas é muito difícil separar completamente os diferentes modos de ocorrência, mas o ajustamento do tempo, da temperatura e o extrator utilizado, bem como outras condições de reação, podem fornecer uma separação quase completa dos componentes. Para tipos desconhecidos de amostras ou para novos extratores, devem se realizar novos experimentos, visando a estabelecer as condições ótimas de extração seletiva dos componentes desejados.

As técnicas de decomposição estão resumidas na tabela 7.3. Elas caem em dois grandes grupos: *decomposições fortes*, que são capazes de liberar uma grande proporção de constituintes-traço das estruturas minerais, e *decomposições*

fracas, parciais ou seletivas, idealizadas para a remoção de elementos fracamente ligados, ou associados a frações particulares da amostra. As extrações seletivas podem salientar contrastes de anomalias, quando o elemento estiver concentrado em componentes particulares da amostra, de modo que possa ser dissolvido seletivamente com um reagente adequado. Suas utilizações mais gerais são a extração de metais solúveis ou fracamente ligados, por meio das técnicas de "extração a frio", para a verificação de anomalias hidromórficas. Também podem ser utilizados para diferenciar metais distribuídos entre as fases silicatada e sulfetada de uma rocha ou na liberação seletiva de elementos-traço associados a uma fase mineralógica específica dos solos ou dos sedimentos de drenagem (tabela 7.4).

Tabela 7.3 – Classificação de algumas técnicas de decomposição utilizadas em exploração geoquímica. Modif. Fletcher (1981).

Decomposição	Reagentes
Decomposições fortes	
1. Digestão por ácidos minerais a quente e geralmente concentrados	HNO ₃ , HCl, HClO ₄ , HF
2. Fusões	
fusões ácidas	KSO ₄ , K ₂ S ₂ O ₇
sublimações com haletos de NH ₄	NH ₄ I, NH ₄ Cl
fusões alcalinas	Na ₂ CO ₃ , NaOH, LiBO ₃
fusões álcali-oxidantes	Na ₂ CO ₃ ou NaOH com KNO ₃ ou Na ₂ O ₂
Decomposições fracas, parciais ou seletivas	
1. Decomposições não-seletivas	
ácidos minerais diluídos a frio	HCl 0,1 a 1,0 N
soluções-tampão	citrato NH ₄ /NH ₂ O.HCl pH 2 a 8
agentes quelantes	EDTA 0,05-0,25 M pH 4-7
2. Decomposições seletivas	
remoção de agentes trocáveis	acetato NH ₄ ; MgCl ₂
remoção de matéria orgânica	H ₂ O ₂
remoção de óxidos de Fe-Mn	hidrazina; oxalato NH ₄ , hidroxilamina hidroclórica
sulfetos	KClO ₃ /HCl; ácido ascórbico/H ₂ O ₂ ; bromo

Tabela 7.4 – Algumas técnicas de decomposição utilizadas em exploração geoquímica para minerais específicos. Modif. Fletcher (1981).

Mineral	Fusão	Decomposição ácida
barita	Na ₂ CO ₃	
berilo	Na ₂ CO ₃ ; NaOH	
cassiterita	NH ₄ I; Na ₂ O ₃	
cromita	NaOH; Na ₂ O ₃	HClO ₄
columbita/tantalita	NaOH; Na ₂ O ₃	HF
fluorita	Na ₂ CO ₃ ; NaOH	
ouro	fire-assay	água régia; bromo; solução de cianeto alcalino
monazita	Na ₂ O ₂	H ₂ SO ₄ ; HClO ₄ ; H ₃ PO ₄
zircão	NaOH; Na ₂ O ₂ ; bórax	

As vantagens da aplicação das técnicas de dissolução seletiva na exploração geoquímica são:

1. reconhecimento do modo de ocorrência de elementos de interesse geoquímico;
2. auxílio na escolha dos métodos para amostragem e análise mais adequados;
3. realce dos contrastes geoquímicos, em níveis mais elevados dos que podem ser obtidos por análises totais;
4. evidenciar, pelo uso de meios químicos, as feições relacionadas a um intemperismo pouco evidente.

Já foi discutido que a característica epigenética ou singenética dos padrões de dispersão pode ser reconhecida pelo fracionamento do metal entre as várias fases sólidas, e que o modo de ocorrência do metal pode ser identificado pela sua relativa extratibilidade por diferentes reagentes. Pode-se também dizer que *os componentes epigenéticos de uma amostra tendem a ser mais facilmente extraíveis com reagentes fracos que os componentes singenéticos.*

O conteúdo de metal que pode ser extraído de rochas intemperizadas, coberturas em geral e sedimentos de drenagem, por reagentes químicos fracos (por exemplo: HCl a frio ou solução de citrato de amônio), é denominado na literatura de exploração geoquímica como metal solúvel a frio (*cold extractable metal*). Esse termo é abreviado

como $cxMe$, ou $cxCu$ e $cxZn$, no caso de um metal específico. Assim, a razão $cxMe/Me$ refere-se à proporção percentual do conteúdo metálico total de uma amostra, que é solúvel em ataques fracos.

A presença de grãos detriticos de minerais-minério primários é uma evidência conclusiva da origem singenética clástica da anomalia. Entretanto, quando a mineralização se constituir em minerais-minério instáveis, a maioria do metal da feição clástica anômala estará contida em minerais secundários, principalmente nos argilominerais e nos óxidos hidratados de Fe e Mn. Como esses minerais resistiram ao ataque químico de soluções naturais durante o intemperismo, e possivelmente também a um ciclo de erosão e de transporte, eles tenderão a ser resistentes ao ataque de extratores fracos em laboratório. Como resultado, *a razão $cxMe/Me$ em anomalias singenéticas clásticas tende a ser baixa.* Exceções a essa regra ocorrem onde o intemperismo for incompleto, com a presença de minerais secundários solúveis, ou no caso de material pouco drenado que não tenha sido efetivamente lixiviado.

Nas feições epigenéticas, onde o metal introduzido é de origem hidromórfica e formado por precipitação relativamente recente, a partir de material solúvel em águas superficiais e subterrâneas, o conteúdo em metal solúvel é mantido por trocas ativas com o metal em solução. Conseqüentemente, *a razão $cxMe/Me$ tende a ser elevada.* O teor do metal original da matriz ocorre sob as mesmas formas que nas feições puramente singenéticas, e têm em geral ligações fortes (figura 7.5).

Segundo Levinson (1974), em um ambiente árido, onde os íons podem ser solubilizados nas águas superficiais e transportados apenas por pequenas distâncias antes de se redeporem os procedimentos químicos mais aplicáveis podem ser aqueles que dissolvam tanto as fases solúveis em água quanto as coberturas de óxidos ou carbonatos. Estudos realizados em ambientes tropicais como os de Porto Rico, mostraram que os contrastes geoquímicos mais fortes foram obtidos nas fases hidromórficas de Fe e Mn e, em segundo lugar, os óxidos cristalinos de Fe. Tanto

o ácido oxálico quanto a água-régia poderiam fornecer bons resultados em um ambiente como esse. Segundo Levinson (1974), em levantamentos geoquímicos regionais em ambientes carbonatados, onde os alvos principais eram depósitos do tipo *Mississippi Valley*, foi utilizada a digestão por ácido nítrico, para a definição da tendência regional da mineralização. Por outro lado, em regiões montanhosas, onde o intemperismo mecânico predominava, o uso da água-régia foi o ataque mais eficiente para a definição de anomalias devidas aos minerais-minério primários.

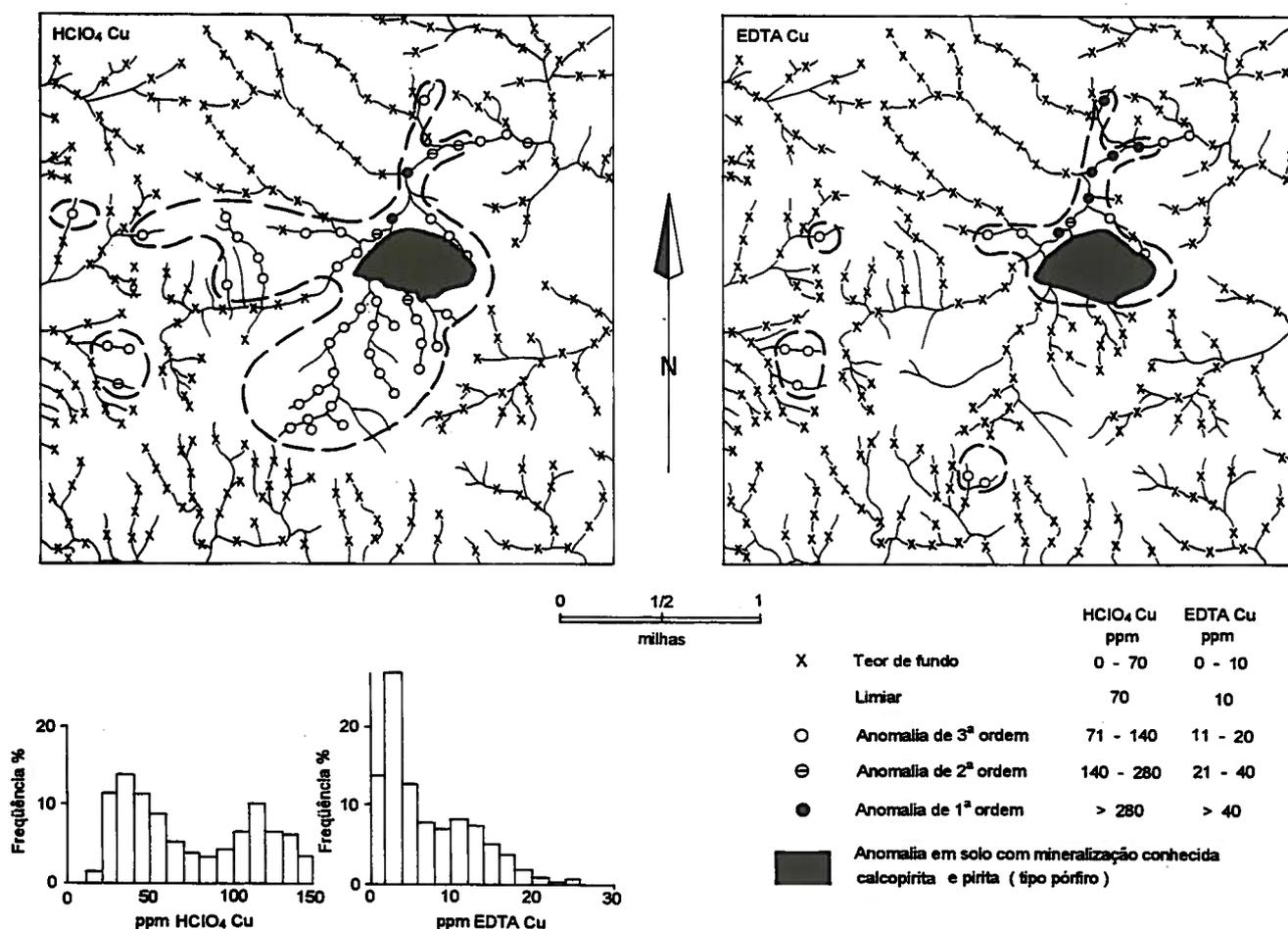


Figura 7.5 – Mapa geoquímico do Cu em sedimentos de drenagem extraído por ácido perclórico e por EDTA, nas ilhas Fidji. Ambos os ataques definem a área de solos anômalos sobre a mineralização. Entretanto, com o ácido perclórico, o limite da anomalia de terceira ordem definida por uma quebra nítida do histograma em 70 ppm e indicado no mapa por uma linha tracejada estende-se a montante da anomalia de solo e é muito maior que a anomalia de *Cu*. Essa grande anomalia tem um controle geológico aparente em razão da presença de rochas intrusivas não-mineralizadas com teores de cobre levemente elevados (Bradshaw et al., 1974, em Fletcher, 1981).

7.2.3 Métodos analíticos

A metodologia analítica utilizada em exploração geoquímica sofreu grandes modificações nos últimos 30 anos. O espectrógrafo de emissão ótica foi o principal instrumento utilizado na ex-URSS, Europa e mais tarde em países da África, desde 1930 até os anos 60, sendo ainda hoje muito utilizado. Os métodos colorimétricos foram as técnicas analíticas principais usadas nos anos 50-60 nas Américas e em algumas partes da África. Desde que a espectrofotometria de absorção atômica foi introduzida na exploração geoquímica, esse método vem superando todos os outros na maioria dos países. Mais moderna, a espectrometria de plasma vem se firmando como a técnica instrumental multielementar de maiores possibilidades para a geoquímica de exploração.

7.2.3a Colorimetria

O método colorimétrico está baseado na formação de compostos coloridos em uma solução, pela reação de um elemento químico com um reagente específico. A quantificação do elemento é possível, já que a intensidade da cor, medida pela absorção da luz de pequena amplitude de comprimento de onda, é proporcional à concentração. Alguns reagentes colorimétricos formam compostos coloridos apenas com um elemento químico específico, mas a maioria deles reage com vários elementos. Assim, é necessária a exclusão prévia dos elementos químicos interferentes, por complexação ou simples separação. É muito comum que o complexo colorido seja extraído da solução aquosa por um solvente orgânico, desse modo concentrando-o e separando-o dos interferentes (Levinson, 1974).

A ditizona é um reagente colorimétrico comum, que pode ser usado para separar e estimar o teor de muitos elementos, pela variação de pH e pela adição de agentes complexantes para os elementos indesejados (Hawkes, 1963; Sandell, 1965; em Rose, Hawkes e Webb, 1979). As vantagens da utilização da colorimetria na exploração geoquímica são a simplicidade, o baixo custo, a portabilidade do equipamento e ainda a facilidade de treinamento de pessoal leigo na operação. As desvantagens são a dificuldade de determinar mais de um elemento por vez e a sensibilidade de muitos reagentes a interferências e a condições químicas aberrantes. Os métodos colorimétricos são disponíveis para quase todos os elementos de interesse em exploração geoquímica.

Com o rápido desenvolvimento dos métodos de espectrofotometria de absorção atômica na década de 70, a colorimetria caiu em desuso e, em nossos dias, muito raramente encontramos referências de sua aplicação

7.2.3b Espectrometria ótica de emissão e espectrografia de plasma induzido (ICP)

Quase todos os elementos químicos, quando vaporizados e ionizados no calor intenso de uma descarga elétrica ou qualquer outra fonte de energia, emitem uma radiação de comprimento de onda característico, no espectro visível e ultravioleta, como resultado do preenchimento dos orbitais eletrônicos externos. Na espectrografia ótica de emissão, a amostra é pulverizada e então submetida à excitação por meio de um arco voltaico. Os elementos presentes podem ser identificados pelo comprimento de onda emitido, e os teores dos elementos podem ser medidos pela intensidade das radiações emitidas, registradas e lidas em chapas fotográficas ou diretamente por fotômetros eletrônicos, possibilitando, nesse caso, um elevado grau de automação.

As vantagens da utilização da espectrometria ótica de emissão são o grande número de elementos que podem ser determinados simultaneamente, o baixo custo para processamento de grandes lotes de amostras e os baixos limites de detecção para muitos elementos químicos, além do registro permanente para futuros estudos de outros elementos de interesse. As desvantagens são o elevado custo do equipamento e a necessidade de operadores altamente treinados. A pequena reprodutibilidade tem sido um problema com as fontes convencionais de arco elétrico.

Equipamentos mais modernos utilizam plasmas (gases ionizados por indução de radio-freqüência) como fonte de calor, que atua sobre a amostra introduzida no equipamento, na forma de uma solução nebulizada. A elevada temperatura do plasma melhora sensivelmente os limites de detecção e minimiza os problemas causados pelas instabilidades no arco voltaico, usado como fonte de calor na espectrografia ótica de emissão. A homogeneidade da amostra como solução aumenta a precisão analítica e melhora sensivelmente os limites de detecção. Outra vantagem é a possibilidade de uso de ataques totais ou seletivos na preparação das amostras, o que permite a realização de estudos acerca da forma de ocorrência e do comportamento geoquímico dos elementos. O aperfeiçoamento da precisão e dos limites de detecção com a utilização de

fontes de plasma, bem como a determinação multielementar simultânea, estão conduzindo a uma utilização cada vez maior dessa técnica (Levinson, 1974).

7.2.3c Espectrofotometria de absorção atômica

Quando os átomos não-ionizados estão no estado de vapor, eles são capazes de absorver fótons com uma energia adequada para excitar os elétrons da sua camada externa. Na técnica da espectrofotometria de absorção atômica, uma fina linha espectral do elemento a ser analisado é gerada por uma lâmpada específica chamada de *cátodo oco*. Após atravessar a solução da amostra a analisar, que está na forma de vapor, esse raio luminoso é em parte ou totalmente absorvido e detectado por sensores específicos. O comprimento de onda absorvido pela amostra nebulizada identifica a presença do elemento, e a quantidade de luz absorvida fornece a medida da sua concentração (teor do elemento). As amostras dissolvidas são aspiradas até a chama onde o vapor atômico se forma, ou então as amostras sólidas ou mesmo líquidas são aquecidas em uma fornalha, com os vapores assim gerados passando através do feixe luminoso.

A espectrofotometria de absorção atômica, principalmente utilizando amostras dissolvidas, tornou-se o método analítico mais utilizado nos anos recentes, devido aos baixos limites de detecção para a maioria dos elementos de interesse em exploração geoquímica, a especificidade para elementos individuais, a possibilidade de determinar vários elementos na solução e a utilização de um equipamento relativamente simples e de custo reduzido. Uma desvantagem dos equipamentos convencionais é a limitação de um elemento a cada dosagem, existindo, porém, a possibilidade de utilização de lâmpadas multielementares. A dosagem de elementos voláteis (As, Sb, Se, Te) é feita pela *técnica de geração de hidretos*. Esses elementos, na presença de hidrogênio nascente, formam hidretos que são carregados até a chama de acetileno do espectrômetro, produzindo assim uma pré-concentração química e um isolamento de interferências. A técnica permite uma melhora nos limites de detecção de 10 a 100 vezes, se compararmos com a solubilização direta (Dutra C.V., 1995, com. pessoal).

O método permite ainda a realização de pesquisas sobre a forma de ocorrência dos elementos químicos nas amostras, já que possibilita a utilização dos métodos de extração parcial (Levinson, 1974).

7.2.3d Espectrometria de fluorescência de raios X

Os elétrons de orbitais internos podem ser excitados por um feixe de raios X, de tal modo que emitam uma fluorescência com um comprimento de onda característico do elemento químico ativado. As vantagens da utilização da fluorescência de raios X incluem a capacidade de análise multielementar, a elevada precisão e o baixo custo por determinação. As desvantagens são o elevado custo do equipamento e os altos limites de detecção, inadequados para muitos elementos de interesse em exploração mineral. Entretanto, quase todos os elementos com peso atômico maior que o Mg podem ser detectados, muitos deles em teores mais baixos que a espectrometria óptica de emissão (Levinson, 1974). A fluorescência de raios X é especialmente indicada na determinação de Ta, Nb, Hf, Zr, U, S, Rb, Sr, Y, Th, W, Ti, As, Cl e Br, não só pela alta sensibilidade alcançada, como também pelas dificuldades apresentadas por outras técnicas (Dutra C.V., 1995, com. pessoal).

Normalmente, os laboratórios de fluorescência de raios X utilizam um tubo de raios X como fonte de excitação. Mas como existe uma identidade dos raios X com os raios gama, uma fonte destes pode ser utilizada como alternativa. Unidades portáteis que utilizam uma fonte radioativa já são comercializadas para dosagem de Au, Ag, U, Pb, Sb, Sn, W e ETR *in situ* em afloramentos, testemunhos de sondagem e para perfilagem contínua ao longo de furos de sonda (Scitec Corp, 1987; Preussag, 1987; Bowie *et al.*, 1965; Kuzendorf, 1973; Wollenberg *et al.*, 1970, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

7.2.3e Fluorimetria

Se uma amostra ao ser fundida na presença de fluoreto de sódio, resfriada e exposta à radiação ultravioleta, vier a emitir uma luminescência na faixa do visível, isso significa que ela contém urânio. Sob condições controladas, essa luminescência é proporcional à quantidade de U presente, até teores extremamente baixos, podendo atingir limites de detecção de cerca de 40ppb. Esse efeito pode ser quantificado por comparação com padrões visuais, ou então instrumentalmente através de dispositivos fotométricos. Esse é um dos métodos analíticos mais simples e eficientes dentre os utilizados para dosagem de tra-

ços de U (Smith e Lynch, 1969, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

7.2.3f Métodos radiométricos

O U, Th e K e alguns de seus produtos de decaimento radioativo podem ser quantificados por meio de sua radioatividade natural, detectada pelo impacto dos raios gama em um cristal sensor, ou então por gamaespectrômetros equipados com cristais específicos, construídos de forma a quantificar apenas uma faixa da radiação.

Na análise por ativação neutrônica, os elementos não-radioativos são convertidos em radioativos, por meio do bombardeamento com partículas subatômicas tais como nêutrons. O elemento é identificado pela energia dos raios gama ou outra radiação emitida, e o seu teor na amostra é estimado pela intensidade da radiação. Para muitos dos elementos químicos podem ser obtidos limites de detecção muito reduzidos, e para alguns deles a determinação pode ser realizada diretamente a partir de amostras pulverizadas, sem processamento químico prévio (Gordon et al., 1968; Plantet et al., 1977, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). As desvantagens da ativação neutrônica são o elevado custo do equipamento, a dificuldade de se dispor de uma fonte de nêutrons, os perigos de manuseio com radiação e a necessidade de operadores altamente treinados (Levinson, 1974).

Já são comercializados equipamentos portáteis de ativação neutrônica, para dosagem *in situ* em afloramentos e testemunhos de sondagem, que utilizam fontes de nêutrons de ^{252}Cs (Moxham et al., 1977, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

7.2.3g Métodos eletroanalíticos

A medida das diferenças de potenciais elétricos e fluxos de correntes elétricas em soluções tem várias aplicações na dosagem de elementos-traço. A determinação do pH por meio de eletrodo de vidro e do Eh pelo eletrodo de platina são os exemplos mais conhecidos. Métodos semelhantes, que utilizam eletrodos específicos para F^- , Cl^- , Cu^{2+} , Pb^{2+} e outros íons, são relativamente fáceis de usar e têm sensibilidade geralmente menor que 1ppm, mas podem estar sujeitos a interferências de outros íons. Como os eletrodos medem a atividade dos íons, em vez de sua concentração total na solução, são muito importantes uma calibragem cuidadosa e a seleção do meio químico

mais adequado. A especificidade e a simplicidade de operação dos equipamentos de eletrodo de íon específico têm possibilitado uma utilização cada vez maior dessa técnica (Levinson, 1974).

7.2.3h Análise por fusão (fire assay)

A técnica de análise por fusão é realizada sobre uma pequena porção da amostra, finamente pulverizada e misturada a óxido de chumbo (litar-gírio), um fundente (carbonato de sódio ou bórax) e um agente redutor (carvão vegetal pulverizado, ou farinha de trigo ou milho). A mistura é então fortemente aquecida para reduzir o óxido de chumbo a chumbo metálico. O chumbo reduzido precipita, levando com ele os metais preciosos e formando um botão no fundo do cadinho, enquanto os silicatos fundidos sobrenadam formando uma escória vítrea, que é desprezada. O botão é então colocado em um cadinho refratário e poroso, denominado de copela, e submetido a uma nova fusão, durante a qual os metais preciosos separam-se do chumbo e de outras impurezas metálicas. Durante a copelação, uma grande parte do chumbo e de outras impurezas como cobre, estanho e outros metais, é oxidada, sendo uma parte vaporizada e outra absorvida nos poros da copela. A pérola resultante é composta apenas de metais preciosos (Au, Ag ou platinídeos) e então pesada em balança, ou submetida a ataque químico, para dosagem por absorção atômica ou outra técnica analítica suplementar (Gasparrini, 1993). A técnica de análise por fusão é capaz de identificar teores tão baixos quanto 0,005g/t Au.

7.2.3i Outros métodos

Uma grande variedade de métodos analíticos pode ainda ser utilizada em exploração geoquímica, incluindo a turbidimetria (absorção ou dispersão de um feixe luminoso por um suspensóide, muito usado para BaSO_4), os testes rápidos de campo (formação de uma mancha colorida específica), a espectrometria de chama, usada principalmente para elementos alcalinos, análoga à espectrometria ótica de emissão, com a diferença de usar uma chama, em vez de uma lâmpada, como fonte para excitação (Levinson, 1974). Outras técnicas analíticas utilizadas na pesquisa geológica, como por exemplo a espectrometria de massa, a cromatografia gasosa e a microsonda eletrônica, têm utilização muito restrita em prospecção geoquímica.

7.2.4 Limites de detecção

O limite de detecção é o teor mínimo (limite inferior) ou máximo (limite superior) de um elemento químico, que um método analítico específico é capaz de detectar. Esse valor varia bastante, dependendo do método analítico e do tipo de amostra. O urânio, por exemplo, pode ser detectado até menos que 1ppm por fluorimetria, 10ppm por fluorescência de raios X e 500 ppm por espectrografia ótica de emissão.

Levinson (1974) sugeriu que o limite inferior de detecção fosse sinônimo de sensibilidade analítica, e que o termo sensibilidade analítica deveria se referir à capacidade de uma técnica analítica para detalhar faixas de teores.

Quando uma amostra contém teores muito baixos de um elemento, não-detectáveis por uma certa técnica analítica, os resultados podem ser reportados como LT (*lower than*), o limite de detecção inferior do método. Por exemplo, uma amostra de sedimento de drenagem, analisada por espectrometria ótica de emissão para a determinação de As, pode ter como resultado LT 50 ppm As. Isso significa que o teor de As na amostra é menor que o limite inferior de detecção da espectrografia ótica de emissão para o As, que é 50 ppm. Pode ocorrer também a situação inversa: uma amostra de minério conter um teor tão elevado de um elemento, que exceda o limite superior de detecção do método analítico. O resultado, nesse caso, seria por exemplo GT 5.000 ppm Ti (GT = *greater than*).

7.2.5 Unidades utilizadas em boletins analíticos

A unidade comum para os elementos-traço é a parte por milhão (ppm). Por exemplo, 8 ppm Cu indicam que a amostra contém 8 gramas de cobre em 1.000.000 de gramas de amostra. Outras unidades comuns são o por cento (%) e a parte por bilhão (ppb). Normalmente, essas unidades estão referenciadas ao peso. As amostras de água, que são geralmente medidas em volume, têm os resultados reportados em miligramas por litro (mg/l), ou microgramas por litro (µg/l).

A tabela 7.5 relaciona várias unidades de uso comum em prospecção geoquímica.

Além dessas unidades utilizadas em análises químicas quantitativas, alguns procedimentos analíticos fornecem resultados qualitativos e semiquantitativos:

Qualitativos – o boletim de análise indica a presença de um determinado elemento químico na amostra, numa faixa larga de teor, como por exemplo:

- constituintes maiores: mais de 5 ou 10%;
- constituintes menores: de 0,1 a 5 ou 10%;
- constituintes-traço: menos que 0,1%.

Ou então:

- elementos predominantes: mais que 1%;
- elementos secundários: de 0,1 a 1%;
- elementos-traço: menos que 0,1%.

Semiquantitativos – segundo Dutra (1985), dois métodos de reportar os resultados da análise espectrográfica semiquantitativa são utilizados: o *six step* e o *three step*. As diferenças estão na constituição dos padrões e na maneira de reportar os resultados. A seqüência de padrões é preparada com a adição de óxidos puros dos elementos a uma matriz mineral. Por diluições sucessivas, as amostras-padrão adquirem teores geometricamente decrescentes. O teor da amostra é determinado visualmente por comparação dos espectrogramas da amostra e dos padrões; se houver coincidência ("empate") das linhas espectrais, o teor da amostra será igual ao do padrão:

10 - 5 - 2 - 1 - 0,5 - 0,2 - 0,1 - - 0,0005 - 0,0002 - 0,0001.

Tabela 7.5 – Unidades mais utilizadas em boletins analíticos e suas correspondências.

10 ⁿ	%	ppm	ppb
2	100	1.000.000	1.000.000.00
1	10	100.000	100.000.000
0	1	10.000	10.000.000
-1	0,1	1.000	1.000.000
-2	0,01	100	100.000
-3	0,001	10	10.000
-4	0,0001	1	1.000
-5	0,00001	0,1	100
-6	0,000001	0,01	10
-7	0,0000001	0,001	1

1 g/t = 1ppm ;

1 onça troy/t = 1 oz/t = 34ppm ;

1 penny weight/t = 1,7ppm ;

1 mg/l = 1000 ppb = 1ppm ;

1 µg/l = 1ppb

Caso a linha espectral da amostra estiver entre as de dois padrões, o teor dela será o valor médio (arredondado) delas:

7 - 3 - 1,5 - 0,7 - 0,3 - 0,15 -- etc.

Alguns laboratórios usam apenas o processo de interpolação (*three step method*), enquanto outros usam ambos (*six step method*).

7.3 Seleção do procedimento analítico

A seleção do procedimento analítico que combine os métodos mais adequados de preparação, ataque, separação e estimativa do conteúdo dos constituintes desejados nas amostras deve se basear em alguns fatores.

Os principais são:

- modo de ocorrência do elemento na amostra;
- quantidade e natureza dos elementos a determinar;
- precisão e limite de detecção necessários;
- economia e logística da operação.

A combinação ótima dos três primeiros fatores é obtida a partir de estudos orientativos, ou por informações prévias de outras campanhas desenvolvidas em condições semelhantes. Já a economia e logística da operação dependem da quantidade de amostras a analisar e da rapidez com que são desejados os resultados. Desse modo, a decisão de instalar um laboratório de campo, por exemplo, deve levar em consideração que muitos dos instrumentos que oferecem vantagens reais de custo por amostra são muito caros e requerem fornecimento de energia, o que limita sua utilização.

O cientista não se distingue por aquilo em que acredita, mas pela maneira e pelo motivo de sua crença. Suas crenças não são baseadas na autoridade ou na intuição mas sim nas evidências.

Karl Kaustky
(1854 - 1938)

8 ANOMALIAS GEOQUÍMICAS

Os critérios e conceitos de estabelecimento de anomalias geoquímicas são baseados na análise do padrão de comportamento dos dados de uma campanha de amostragem geoquímica.

Neste capítulo, são apresentados os conceitos básicos, já que os critérios e técnicas de tratamento de dados serão apresentados no Capítulo 10 – Manipulação e Tratamento de Dados Geoquímicos.

8.1 Distribuição geoquímica dos elementos

A distribuição espacial de um elemento em rochas, solos e outros materiais é uma resposta do somatório de processos de movimentação dos materiais da Terra. Em muitas situações, essa distribuição simplesmente reflete a presença de certas litologias, enquanto em outras, os processos do ambiente hipogênico como as alterações hidrotermais, podem modificar esta relação. Além disso, o intemperismo, a erosão e uma grande variedade de processos do ambiente superficial podem obscurecer e modificar as feições produzidas no ambiente hipogênico.

A identificação de feições ou modelos relacionados a mineralizações é o objetivo principal da exploração geoquímica (figura 8.1). Se os efeitos relacionados com mineralizações forem intensos e localizados, a sua distinção dos efeitos que refletem processos normais será muito simples. Por outro lado, se os efeitos relacionados às mineralizações forem complexos e pouco evidentes, a interpretação será também difícil e complexa. Para um efetivo reconhecimento das feições e padrões relacionados a mineralizações, é necessário, em primeiro lugar, determinar o teor de fundo dos elementos indicadores dos materiais não-mineralizados.

8.1.1 Clarke

O teor médio de um elemento na crosta terrestre é denominado de "clarke". Essa unidade de medida foi proposta em 1923 por A. E. Fersman (1883-1945), em homenagem ao geoquímico americano F. W. Clarke (1847-1934), que foi o pioneiro em estabelecer os níveis de abundância dos elementos nas rochas (Fortescue, 1992). Assim, a definição proposta por Fersman (Fortescue, 1992) para clarke foi *para caracterizar a percentagem média de um elemento em uma parte de um corpo qualquer (por exemplo a litosfera)*.

Segundo Fortescue (1992), a idéia geral era que o clarke fosse fixado como um *datum global* para cada elemento, semelhante ao nível do mar para a topografia. Se isso tivesse sido obedecido, as legendas de todos os mapas geoquímicos poderiam ser padronizadas, e seriam então, facilitadas as comparações entre os padrões de distribuição dos elementos nos mais diversos materiais naturais nas diferentes regiões da Terra.

8.1.2 Teor de fundo

Em prospecção geoquímica, o teor médio de um elemento em materiais geológicos não-mineralizados, é denominado de *teor de fundo* (*background* ou *fond géochimique*). É óbvio que a abundância *normal* de qualquer elemento será bastante diferente a depender do material analisado. Além disso, há que considerar que a distribuição de um elemento em qualquer material geológico raramente é uniforme. Desse modo, é bem mais realista considerar o *teor de fundo como uma faixa de variação em vez de um valor absoluto*, mesmo naqueles materiais de composição uniforme. A natureza do ambiente em que o

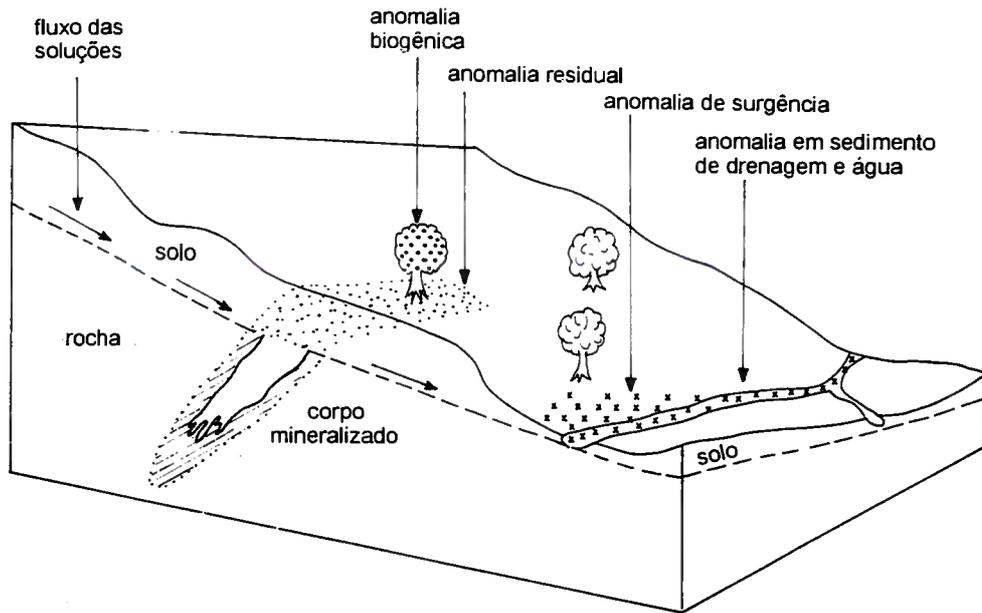


Figura 8.1 – Modelo simplificado do processo de formação dos principais tipos de anomalias geoquímicas no ambiente supergênico. Seg. Hoffman e Thompson (1986).

material se formou desempenha uma forte influência na mobilidade geoquímica, provocando o enriquecimento ou o empobrecimento de determinados elementos. Conseqüentemente, qualquer que seja o tipo de amostra envolvida e para cada nova área estudada, a faixa de valores do teor de fundo deve ser novamente determinada (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Como orientação do nível dos valores de teor de fundo esperados, os dados acerca da composição média das rochas ígneas são bastante úteis (figura 2.2).

Entretanto, a composição de muitos tipos de rochas difere bastante da média geral, tanto para os elementos menores quanto para os elementos-traço. Por exemplo, as rochas ultramáficas da região de Piên, Paraná, são caracterizadas por teores bastante elevados de Cr, Ni e Co (figura 8.2), bem como algumas rochas graníticas contêm teores maiores que os normais para Li e Rb.

Para o caso dos solos, o teor de fundo é sujeito a variações apreciáveis, que quase independem da rocha original. O clima, a vegetação e, principalmente, as condições de drenagem do perfil do solo têm grande influência sobre a composição química dos solos. Isso se observa tanto nos perfis pedológicos bem desenvolvidos e com horizontes bem diferenciados, quanto naqueles com desenvolvimento incipiente, ou ainda na-

queles caracterizados por um notável enriquecimento de óxidos de Fe ou de matéria orgânica.

A faixa média dos valores e os extremos observados em solos normais são mostrados na figura 8.3.

8.1.3 Anomalia geoquímica

Uma anomalia é, por definição, um desvio da normalidade. Uma anomalia geoquímica é um desvio dos padrões geoquímicos considerados como normais para um determinado espaço geoquímico. Govett (1983) definiu anomalia geoquímica como *teores anormalmente altos ou baixos de um elemento ou combinação de elementos, ou uma distribuição espacial anormal dos teores de um elemento ou combinação de elementos, em um tipo de amostra particular, em um ambiente específico, determinado por uma técnica analítica específica*. A essa definição bastante completa, poder-se-ia ainda acrescentar o tipo de fração isolada para a investigação como granulométrica, suspensóides, folha, caule, pêlo, pele, vísceras ou poeira, dependendo do meio amostral selecionado. As anomalias podem ser então litogeoquímicas (rocha), pedogeoquímicas (solos), hidroggeoquímicas (águas superficiais ou subterrâneas), biogeoquímicas (seres vivos de qualquer natureza), atmogeoquímicas (gases) ou relativas aos sedimentos de fundo das drenagens.

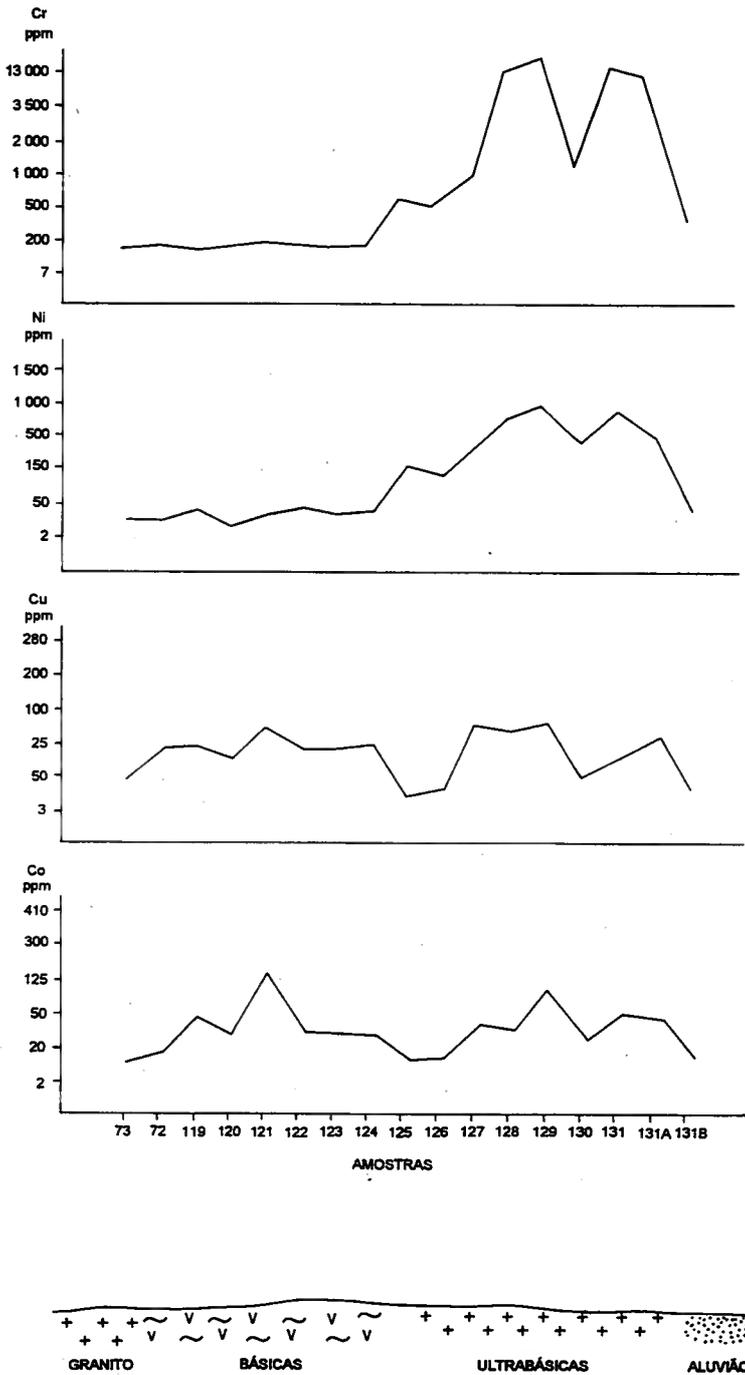


Figura 8.2 – Perfis geológico-geoquímicos na área de Piên, Paraná. Dados da CPRM (1980).

A rigor, um depósito mineral é um fenômeno raro ou anormal na natureza, sendo por si mesmo considerado como uma anomalia geoquímica. Além disso, os padrões de dispersão geoquímica

relacionados tanto à gênese quanto à erosão dos depósitos minerais constituem-se em anomalias.

As anomalias relacionadas a mineralizações são chamadas de significativas e são geralmente positivas, ou seja, compostas por teores maiores que os teores de fundo. Anomalias negativas que tenham utilidade em prospecção, muito raramente são encontradas. Por outro lado, mineralizações não-econômicas ou processos geológicos ou geoquímicos não-relacionados a mineralizações podem produzir altos teores nos elementos indicadores de depósitos minerais. Essas anomalias, cujas respostas são muito semelhantes aos efeitos daquelas relacionadas aos corpos mineralizados, são denominadas de não-significativas.

8.1.4 O limiar

O *limiar* (threshold) é um valor acima do qual o teor de uma dada amostra é considerado como anômalo. Segundo os conceitos dos geoquímicos de exploração da ex-URSS, o limiar é o limite superior das flutuações normais do teor de fundo; qualquer valor mais elevado será considerado como anômalo e valores mais baixos serão vistos como teores de fundo. Em casos mais complexos, podem ser reconhecidos dois ou mais teores de fundo.

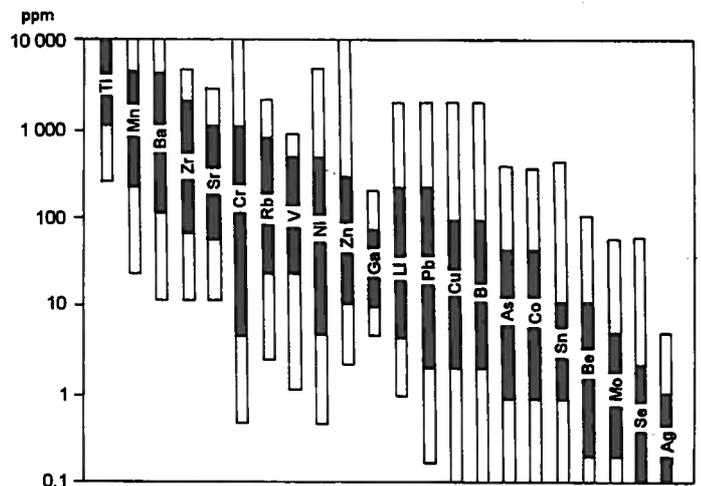


Figura 8.3 – Amplitude de variação dos elementos maiores e traço em solos. As porções brancas das barras indicam os teores menos comuns. Foram ignorados os teores anormalmente elevados, encontrados nas proximidades das mineralizações. Seg. Fletcher (1981).

Em alguns locais, as anomalias relacionadas a mineralizações podem estar localizadas em um grupo de teor de fundo um pouco mais elevado que os valores normais, em um relevo geoquímico como o apresentado na figura 8.4, e composto por: (1) um platô de baixos teores representando o teor de fundo regional; (2) um patamar de valores mais elevados, relacionados ao ambiente propício à mineralização, delimitado pelo limiar regional; (3) as anomalias mais estreitamente relacionadas às mineralizações e que são definidas por um limiar local. O reconhecimento dos limiares local e regional pode ser de grande auxílio em prospecção, já que possibilitam, por exemplo, a delimitação de alvos para trabalhos de detalhe imediato nas anomalias mais intensas e de áreas para novas amostragens nos platôs definidos por valores elevados.

Em outros casos, dados obtidos em estudos orientativos e em vários depósitos minerais conhecidos, podem determinar limiares bem acima das flutuações do teor de fundo. Isso tem como objetivo separar as anomalias significativas daquelas relacionadas a mineralizações fracas ou a

feições geoquímicas incomuns. De qualquer maneira, o limiar é sempre selecionado em um nível que seja mais eficiente na detecção e na delimitação de mineralizações.

8.1.5 Contraste

O contraste (C) de uma anomalia (T) expressa a sua intensidade, sob a forma de uma razão que a relaciona com o teor de fundo (F) ou com o limiar (L), ou:

$$C=T/F \text{ ou } C=T/L$$

Tanto o teor de fundo quanto o limiar são usados por diferentes autores como denominador nessa razão que exprime o contraste. Por esse motivo, deve ser claramente expresso qual o valor de referência (teor de fundo ou limiar) que foi utilizado. Normalmente, relacionar a anomalia com um teor de fundo arbitrário é mais simples e permite comparações mais fáceis, pois os dados ficam padronizados.

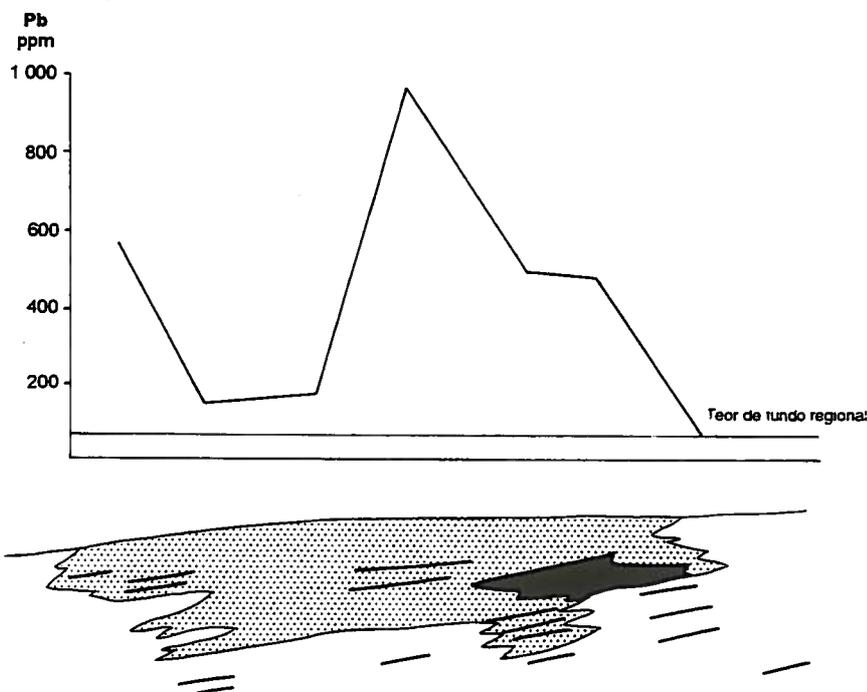


Figura 8.4 – Comparação do teor de fundo regional do Membro Vargas com o teor de fundo local da jazida Santa Maria, RS. Seg. dados Companhia Brasileira do Cobre (inéditos).

8.2 Anomalias não-relacionadas a depósitos minerais

A grande maioria dos levantamentos geoquímicos apresenta uma série de feições consideradas como anormais, que sobressaem no panorama geoquímico de uma área prospectada.

Uma das tarefas mais difíceis e críticas é a discriminação entre as anomalias que devem ser consideradas como alvos para um detalhamento e aquelas que não apresentam significado ou interesse prospectivo. As anomalias não-significativas são, em geral, de um dos três tipos a seguir:

- anomalias relacionadas a litologias caracterizadas por elevados teores de fundo dos elementos considerados;
- anomalias devidas à contaminação pela atividade humana;
- anomalias devidas a erros amostrais e analíticos.

8.2.1 Litologias com altos teores de fundo

Muitos litótipos são caracterizados por concentrações relativamente elevadas de alguns elementos, que também ocorrem nos depósitos minerais (figura 8.5). As feições de dispersão superficial, desenvolvidas a partir da intemperização dessas litologias, podem apresentar muitos dos padrões derivados de mineralizações. A discriminação entre anomalias não-significativas desse tipo e anomalias significativas produzidas por depósitos minerais, é geralmente um problema de solução difícil. Afortunadamente, muitos elementos ocorrem nas litologias com altos teores de fundo, sob formas e associações com outros elementos ou minerais primários, diferentes dos corpos mineralizados. Se essas diversidades entre os elementos, ou a mineralogia primária e suas associações forem transpostas para as feições de dispersão secundária, será possível estabelecer critérios para a eliminação das anomalias devidas apenas à presença de litologias anormalmente enriquecidas.

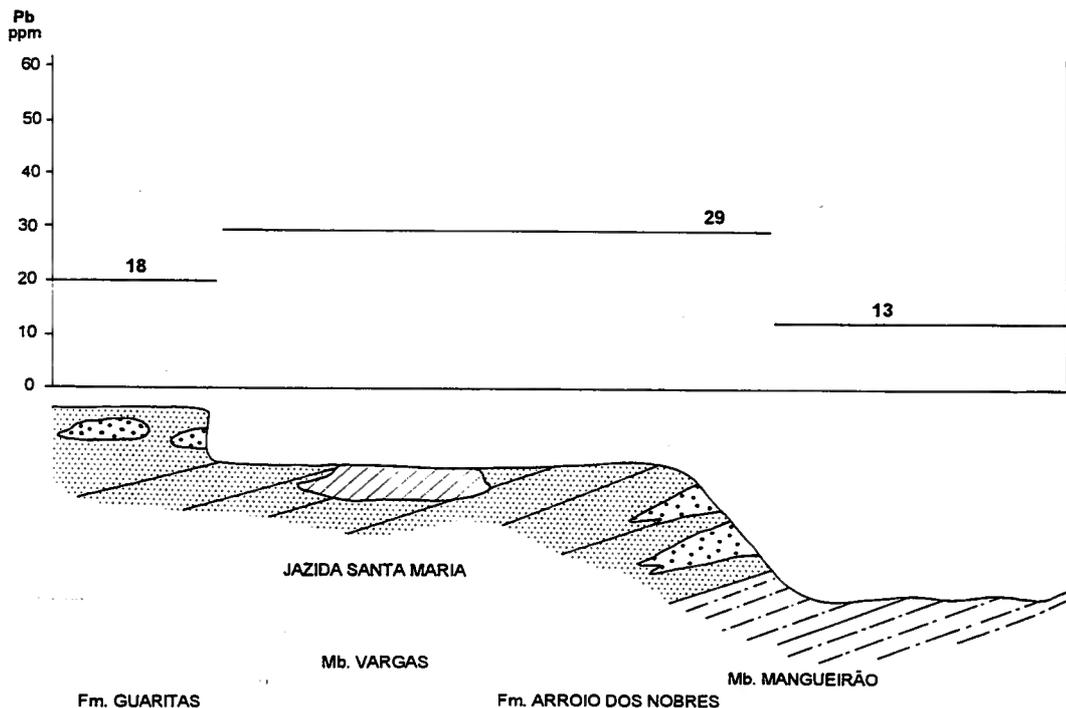


Figura 8.5 – Teores de fundo em Pb de três unidades litoestratigráficas diversas na região das minas do Camaquã, Janela Bom Jardim, RS. Seg. dados da Companhia Brasileira do Cobre (inédito).

A família das ultramáficas, incluindo os peridotitos, serpentinitos e kimberlitos, é provavelmente o exemplo mais espetacular de rochas com altas concentrações em determinados elementos, pois são tipicamente enriquecidas em Cr, Co, Ni e Mg. O produto do seu intemperismo, que pode conter uma elevada concentração de esmectitas, mostra uma elevada capacidade de troca iônica e um elevado conteúdo de cátions facilmente solúveis. A associação dos quatro elementos, normalmente é transposta para as feições de dispersão superficial e serve como chave para a identificação da fonte. A vegetação atrofiada pela carência de K, que cresce nos "solos de serpentina", é também um guia para discriminar as anomalias produzidas pela presença de litologias ultramáficas (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Algumas rochas de elevado teor de fundo em diversos elementos e que devem ser lembradas durante os trabalhos de discriminação de anomalias são os folhelhos negros (ricos em As, Cu, Pb, Mo, Ag, V, U, Zn), a fosforita (rica em P, V, U, Mo, Zn), os depósitos salinos (ricos em SO_4) e os carbonatitos (ricos em P, Ti, Zr, Nb e ETR). A família das máficas, incluindo gabro, basalto e diabásio ou dolerito, caracteriza-se por teores relativamente elevados de Fe, Ti e Cu. O alto pH, produzido durante o intemperismo de rochas carbonatadas, pode restringir de tal maneira a dispersão secundária do seu próprio conteúdo metálico, podendo desenvolver fortes anomalias. Os ácidos produzidos pela oxidação de folhelhos piritosos podem apresentar o efeito inverso e acelerar a lixiviação dos metais a partir de rochas de composição normal, dando origem a extensas anomalias hidromórficas.

Nas anomalias de origem clástica, a contaminação de metais exóticos tem formas de ocorrência (ligas, por exemplo) muito diferentes daquelas dos metais de origem natural. Entretanto, a distinção não poderá ser feita tão facilmente se a fonte de contaminação for derivada de antigos trabalhos mineiros. Para a maioria das feições hidromórficas e biogênicas, entretanto, é extremamente difícil identificar se os metais tiveram origem natural ou artificial.

A forma das feições de contaminação é principalmente condicionada pela geometria da área-fonte. No processo de dispersão, leques e caudas muito extensas podem se desenvolver a partir da fonte, caso o material tenha sido transportado pelo vento, em solução aquosa ou nos sedimentos de drenagem. A característica mais típica das feições de contaminação é que sua fonte está localizada invariavelmente à superfície. Por isso, as anomalias não-significativas nos solos são mais intensas e, em muitos casos, restritas aos horizontes superficiais, o que contrasta com as anomalias significativas de origem clástica ou hidromórfica. Exceto pela sua origem superficial, as feições de contaminação não mostram nenhuma diferença das anomalias significativas hidromórficas ou biogênicas.

8.2.2 Contaminação

As fontes de contaminação decorrentes da atividade humana são numerosas e de composição química muito variável, como os rejeitos de minas e de operações de fundição (figura 8.6), fertilizantes, pesticidas e defensivos agrícolas ricos em metais, fumaças industriais e residenciais, efluentes líquidos e resíduos sólidos de vários tipos.

A dispersão pode ocorrer por movimento gravitacional de partículas sólidas, por transporte eólico ou em solução aquosa. Os vegetais podem se contaminar em qualquer estágio da dispersão e, por isso, as feições de contaminação podem se formar em ambientes clásticos, hidromórficos ou biogênicos.

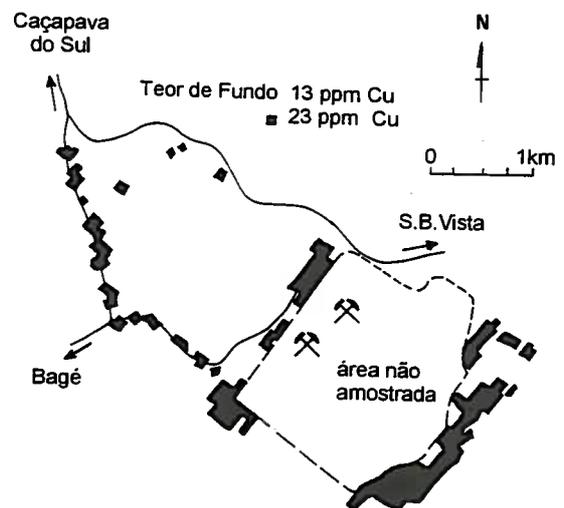


Figura 8.6 – Contaminação ao longo do leito de uma rodovia abandonada e que serviu ao transporte de concentrado de cobre das minas do Camaquã, RS. Notar o alinhamento de pontos anômalos seguindo o traçado da estrada. Seg. dados da Companhia Brasileira do Cobre (inédito).

Não obstante as dificuldades que, em alguns locais, são impostas pelas contaminações, são raros os problemas desse tipo que sejam insuperáveis em levantamentos geoquímicos, mesmo em áreas densamente povoadas ou intensamente pesquisadas e lavradas.

Segundo Tooms (1965), em áreas de longa história mineira, a contaminação é um problema real, pois nas localidades onde existiram ou ainda existam fornos de fundição, poderá ocorrer contaminação por meio das fumaças produzidas pela operação industrial. Nas drenagens, é muito difícil, senão impossível, diferenciar as anomalias de origem natural daquelas onde o elemento anômalo foi introduzido por contaminação.

Na região de Mufulira, Zâmbia, Tooms (1965) estudou o efeito do uso dos resíduos da fundição do cobre como fertilizante em algumas plantações. A contaminação resumiu-se quase que totalmente à superfície do solo, e algumas anomalias muito tênues, relacionadas com mineralizações cupríferas, puderam ser detectadas a cerca de 40 cm de profundidade, apesar da fortíssima contaminação na superfície arável. Na mina de Bushman, Botsuana, e na mina de Bawdwin, Myanma (ex-Birmânia) (Tooms, 1965), o problema da contaminação está na dificuldade de identificar quais são as anomalias de chumbo relacionadas aos antigos fornos de fundição. Em Bushman, a contaminação devida a esses antigos fornos atinge apenas 70 cm de profundidade, o que provavelmente se deve à aridez da região e ao pH elevado no solo, de cerca de 8,0 a 9,5. Em Bawdwin, a contaminação de chumbo relacionada a antigos fornos de fundição chineses se inicia na superfície, localizadamente atingindo até a rocha. A contaminação se reduz com a profundidade e pode ser distinguida das anomalias relacionadas a mineralizações, pela utilização de ataques químicos fracos, já que o chumbo proveniente de contaminação é extraível a frio.

8.2.3 Erros de amostragem

Anomalias espúrias, relacionadas a erros de amostragem, podem ser muito difíceis de discriminar ou prevenir, especialmente nos levantamentos de rotina, nos quais a coleta das amostras é executada por pessoal pouco capacitado.

Na maioria dos casos, essas anomalias aparecem pela coleta de amostras, que, ima-

ginadas como similares ao restante da campanha (figura 8.7), são enriquecidas em metais por algum processo natural não-relacionado à mineralização. Em áreas de teor de fundo, os processos naturais do intemperismo podem produzir enriquecimentos em metais, facilmente confundidos com anomalias relacionadas a depósitos minerais.

Enriquecimentos naturais dos metais, comumente ocorrem na matéria orgânica do horizonte rico em húmus, no horizonte limonítico de certos solos podzólicos e em materiais clásticos, que por alguma razão têm uma elevada capacidade de troca iônica. São também muito bem conhecidos os enriquecimentos de metais em zonas de surgência (*seepage*), vinculados a altos teores de matéria orgânica.

Por esses motivos, não se pode nunca desprezar a necessidade de um rígido controle da amostragem, para que os materiais coletados sejam comparáveis em todos os aspectos e para que seja possível quantificar e qualificar as alterações no ambiente amostral.

8.2.4 Erros analíticos

Anomalias sem qualquer significado podem aparecer como resultado de erros cometidos durante o processamento analítico. Essas feições podem ser facilmente verificadas e até eliminadas pela identificação e reanálise das amostras duvidosas. Valores erráticos isolados são, *a priori*, suspeitos e as amostras correspondentes devem ser reanalisadas pela mesma técnica analítica e no mesmo laboratório das dosagens originais. O laboratório deve ser alertado para o problema, acompanhar o processo de reanálise e verificação e ser informado dos resultados obtidos, no caso de um laboratório extra ser utilizado. As anomalias produzidas por tendências analíticas podem ser identificadas pela associação com grupos ou lotes de amostras, ou com determinados analistas ou operadores do instrumental de laboratório. Tais erros podem ser eliminados pela reanálise completa do lote em uma seqüência aleatória.

O método comum para proteção contra tendências analíticas é o sistema de análise duplicada de amostras-padrão, aleatoriamente distribuídas nos lotes (ver a seção "Avaliação da qualidade das análises geoquímicas" do Capítulo 10 – Manipulação e Tratamento de Dados Geoquímicos).

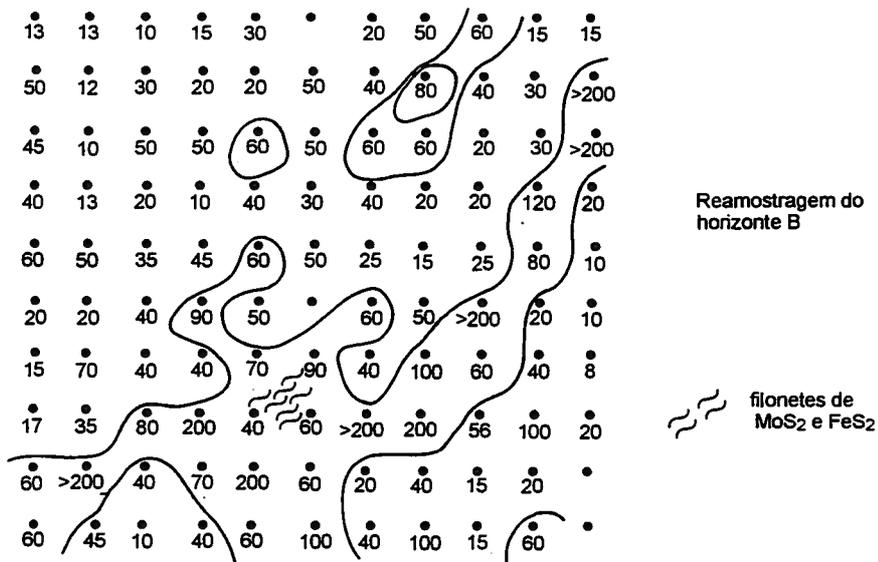
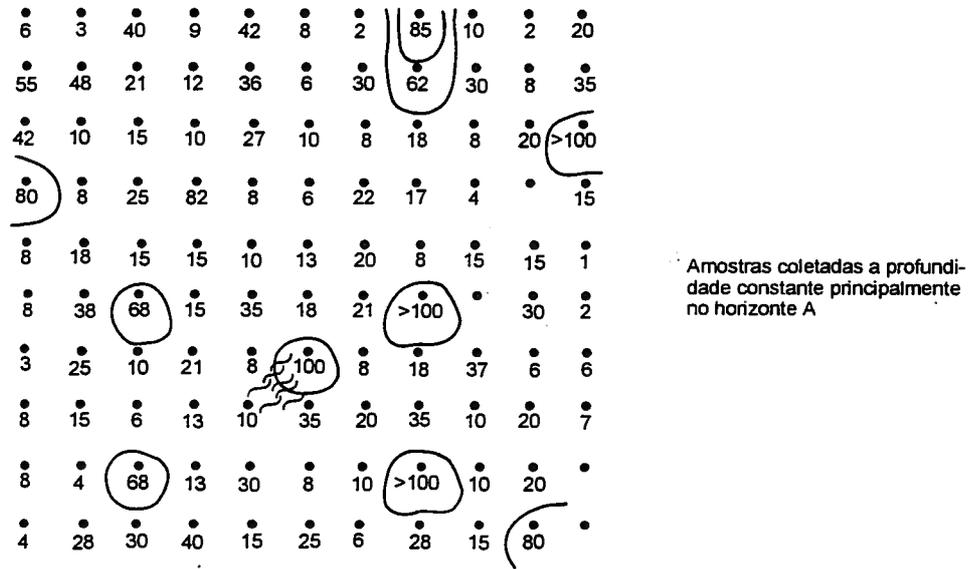


Figura 8.7 – Amostragem de solos em profundidade constante e no horizonte correto. Observar a eliminação das anomalias no primeiro caso. Seg. Elliot (em Bradshaw, Clews e Walker, 1972).

8.3 Anomalias no ambiente hipogênico

8.3.1 Zonalidade dos halos geoquímicos primários

Na ex-URSS, muitos estudos foram desenvolvidos acerca da distribuição dos elementos calcófilos nas proximidades dos veios, substituições e *skarns* (Yanishvsky, 1965; Grigorian, 1974; Ovchinnikov e Baranov, 1972; Khetagurov *et al.*, 1970; Beus e Grigorian, 1977). Ao redor de todos os corpos de minério pesquisados, foram encontrados halos com teores elevados de diversos elementos e principalmente metais. Em muitos depósitos pequenos e médios, a quantidade de metal disseminado nas encaixantes é muito maior que a dos próprios corpos mineralizados. Os halos anômalos em certos metais se estendem de maneira característica até dezenas de metros a partir dos corpos de minério. São assim detectadas anomalias nas estruturas alimentadoras sob o depósito (*anomalias inframinério*), em rochas adjacentes ao depósito ou ainda acima da mineralização (*anomalias supraminério*), como pode ser visto na figura 3.4.

Segundo Beus e Grigorian (1977), em um depósito cuprífero os metais são verticalmente zonados na seguinte seqüência: o Co e o Mo com seus teores mais elevados e halos mais amplos ao longo das estruturas alimentadoras; o halo mais amplo do Cu abaixo do corpo de minério; o do Zn e do Pb no nível do depósito; o do As logo acima do depósito; e, finalmente, o do Sb e o do Ba muito acima da mineralização. Esses halos seriam úteis na detecção de depósitos não-aflorantes e até profundos, servindo para ampliar os alvos de exploração em regiões com qualquer tipo de cobertura.

As razões entre os metais muito distanciados nas seqüências de zonação são úteis na identificação da seqüência do zoneamento e da posição da amostragem realizada. Por exemplo, as razões Ag/Cu e Pb/Ba podem ser usadas para comparar amostras com diferentes quantidades de sulfetos totais. Como extensão desse conceito, Beus e Grigorian (1977) recomendam o uso de "razões multiplicativas" tais como $(Ag \times Pb \times Zn) / (Cu \times Bi \times Co)$, que intensificam os halos de grupos de elementos com comportamento geoquímico similar e também suavizam os erros analíticos e de amostragem. A minimização das diferenças locais, na seqüência de zonação, possibilitaria melhores comparações entre diferentes distritos mineiros.

As melhores amostras para a definição dos halos geoquímicos primários são compostas de vários metros contínuos de testemunhos de sondagem, ou

então de vários fragmentos de afloramentos diferentes. Podem também ser utilizadas amostras de solo, porém, os efeitos de lixiviação e de enriquecimento no perfil de solo devem ser levados em consideração, especialmente no caso de comparações entre elementos que tenham comportamentos geoquímicos diferentes (Beus e Grigorian, 1977).

O distrito de Coeur d'Alene mostra muitas das feições apresentadas nos depósitos minerais estudados pelos geoquímicos da ex-URSS (Gott e Botbol, 1973, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). A pesquisa realizada ajudou a interpretar a estrutura do distrito, bem como sugerir sua ampliação. Teores de Ag no solo e na rocha delinearam áreas com depósitos profundos de Pb e Zn; entretanto, os depósitos da área de Lucky Friday, situados a cerca de 700 m de profundidade, não foram detectados. Com relação ao Te ocorreu o contrário, já que não foram encontrados teores desse metal nas proximidades dos depósitos conhecidos, mas sim sobre os depósitos profundos de Lucky Friday. As anomalias de Te parecem definir um halo geoquímico primário situado muitas centenas de metros acima dos depósitos econômicos de Pb-Zn. De maneira similar, valores elevados de Cd, e mesmo da razão Cd/Zn, também funcionam como bons indicadores de mineralização em profundidade. Uma seqüência de zoneamento vertical de (Te - Mn - Cd - Ag - (Zn - Pb)) foi sugerida por Rose, Hawkes e Webb (1979) a partir dos dados de Gott e Botbol (1973). Crosby (1969) e Chan (1969), citados por Rose, Hawkes e Webb (1979), descreveram em Coeur d'Alene halos com teores elevados de Hg, na forma de capuz com centenas de metros, envolvendo o corpo de minério não-aflorante.

8.3.2 Anomalias de fuga

Uma comparação dos halos geoquímicos primários mostra que o padrão em rochas fraturadas é mais irregular, porém mais amplo que o da rocha maciça. Isso se deve às facilidades no fluxo das soluções, guiado pelas fraturas, o que constitui um *halo de fuga* (*leakage halo*).

Na mina de Gregory, na Inglaterra (Webb, 1958, em Rose, Hawkes e Webb, 1979), uma anomalia de Pb e Zn, em solo residual espesso, ocorre sobre um veio verticalizado, encaixado em calcários e sob uma cobertura de 200 m de folhelhos e arenitos (figura 8.8). A anomalia está presente somente quando o fraturamento dos folhelhos e arenitos é suficiente para permitir a migração das soluções mineralizadoras.

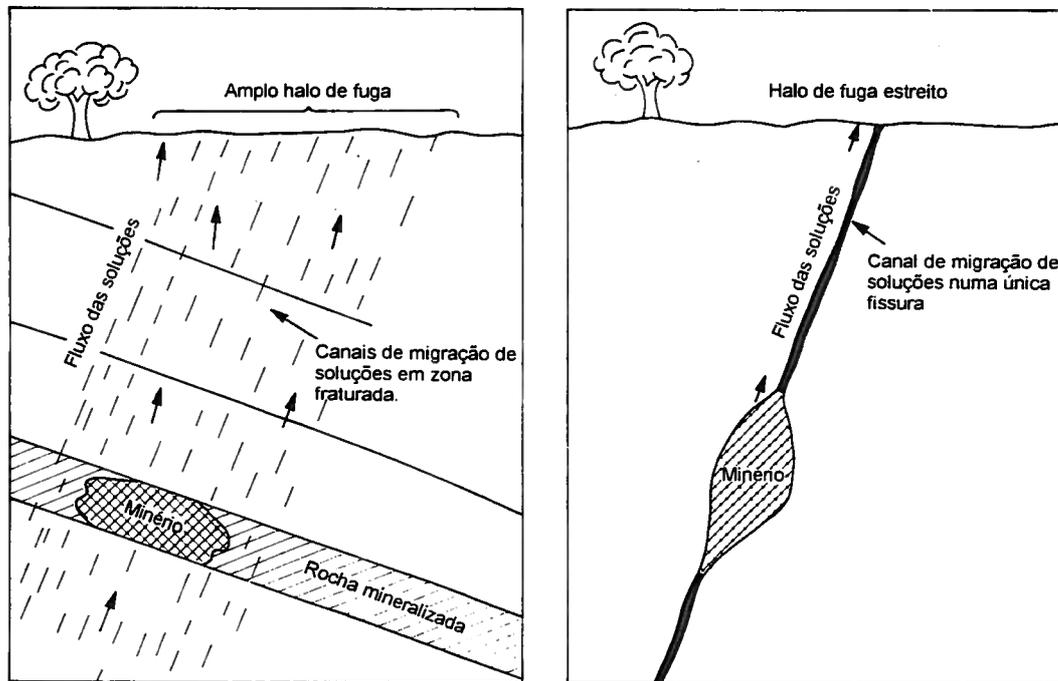


Figura 8.8 – Anomalia de fuga, provocada pela presença de intenso fraturamento nos arenitos encaixantes da mineralização. Mina de Gregory, Inglaterra. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Na jazida Santa Maria, RS, Brasil (Licht, 1982), o halo geoquímico primário das mineralizações de Pb, Zn, Cu e Ag reflete variações do ambiente sedimentar à época da deposição dos corpos de minério. As mineralizações econômicas, estratiformes e *stratabound* estão situadas a cerca de 60 m de profundidade, mas nas rochas à superfície foram obtidos teores de até 10.000 ppm Pb. Para que esses teores elevados fossem detectados à superfície, o autor sugeriu uma soma dos efeitos do fraturamento das rochas encaixantes (*leakage halos*) com os halos geoquímicos primários da mineralização (figura 8.9).

O distrito de Pachuca Real del Monte, no México, mostra fortes anomalias de Hg acima dos corpos não-aflorantes de minério argentífero, que, no entanto, estão ausentes nas encaixantes adjacentes aos veios (Friedrich e Hawkes, 1966, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Próximo dos depósitos de Sn de Altengberg, na Europa Central (Rose, Hawkes e Webb, 1979), os halos de fuga de Ga e Mo estendem-se lateralmente até cerca de 200 m do *graisen* minerali-

zado. As anomalias de Bi, Sn e Li estendem-se até 500 m e todos os elementos, exceto o Li, mostram forte zonação vertical e desaparecem logo abaixo do nível do *graisen*. Na antiga Tchecoeslováquia, acima de depósitos de estanho do tipo *graisen*, foram detectadas anomalias de Sn, Rb, W e Mo, mas, acima de *skarns* estaníferos, estavam presentes fortes anomalias Sn, Cu, As, Zn e B (Pokorny, 1975, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Em Camp Johnson, próximo a Willcox, Arizona, Copper e Huff (1951, em Rose, Hawkes e Webb, 1979), descreveram um amplo halo de fuga em rocha fraturada, cerca de 130 m acima de um corpo de minério não-aflorante. O minério está alojado em uma das camadas de uma sequência de rochas calcárias, parcialmente silicificadas, e com mergulho moderado. Fragmentos de rocha aflorante coletados em intervalos curtos, foram compostos em seções alinhadas de cerca de 17 m. Os teores dos metais pesados mostraram uma anomalia com forma similar à projeção horizontal do depósito mineral, porém, com um deslocamento lateral de cerca de 70 m.

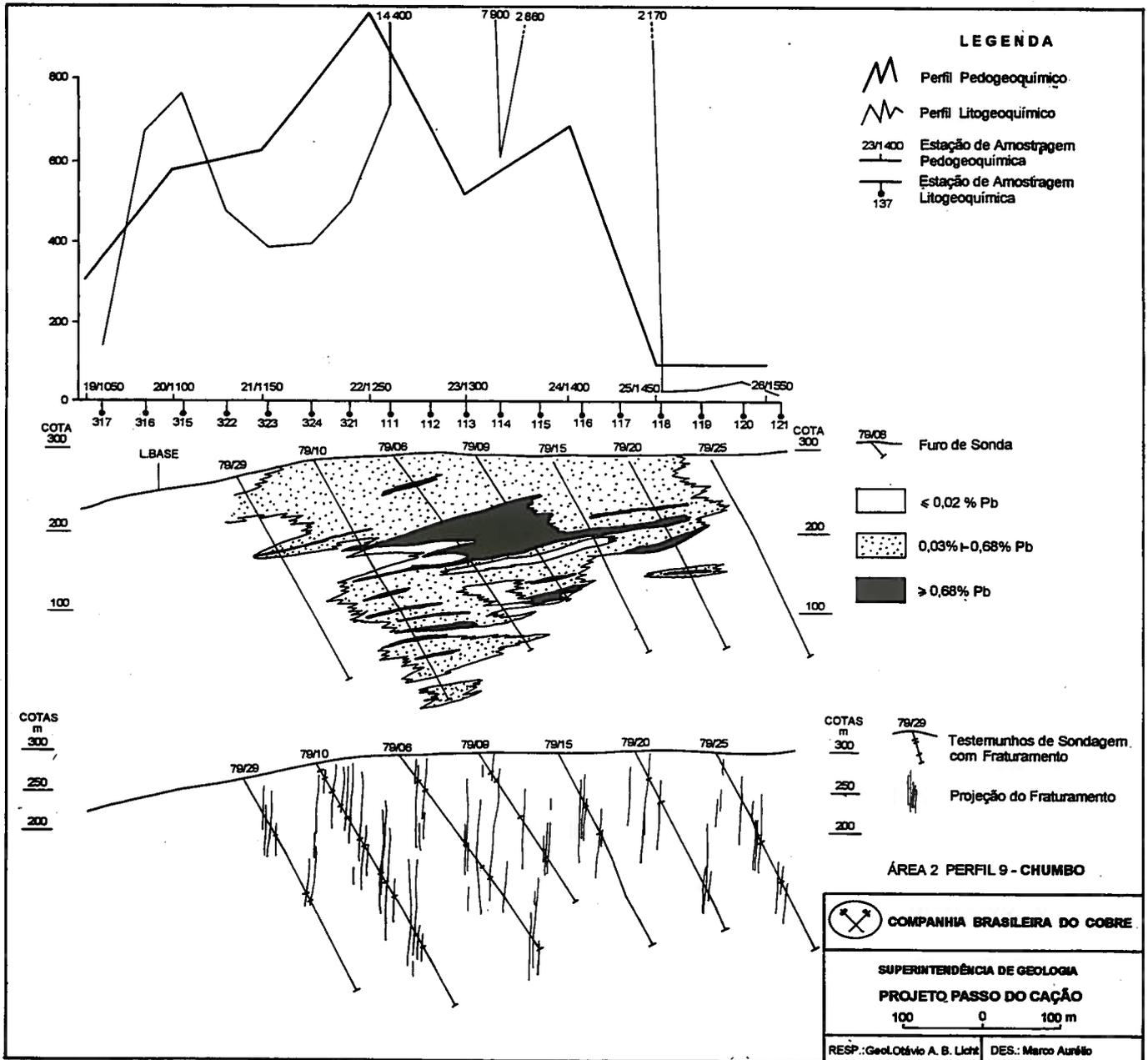


Figura 8.9 – Anomalia de fuga da mineralização plumbo-zincífera, provocada pelo fraturamento dos arenitos encaixantes. Jazida Santa Maria, RS. Seg. Licht (1982).

No distrito de Tintic, em Utah, USA, minérios complexos de Pb-Zn-Ag ocorrem em calcários paleozóicos cobertos por riólitos estéreis (Loving *et al.*, 1948; Bush e Cook, 1960; em Rose, Hawkes e Webb, 1979). Estudos realizados na superfície do riólito sobreposto às mineralizações conhecidas delinearam extensas áreas de argilização e piritização. Esses halos de alteração, entretanto, são tão extensos que mostraram-se limitados como guias na exploração por sondagens. Por outro lado, amostragens e análises químicas dos riólitos alterados definiram uma clara anomalia de metais, que correspondeu à projeção na superfície dos canais através dos quais as soluções escaparam, e também à projeção do

principal corpo mineralizado. Mesmo que o riólito não seja um bom hospedeiro para a mineralização, o metal migrou ao longo do fraturamento e depositou-se em quantidade suficiente para ser detectado pelas análises químicas.

Nos depósitos de cobre pórfiro, os processos mineralizadores se associam a venulações e disseminações de sulfetos de Cu e Fe a grandes volumes de rocha. Além disso, o minério e as encaixantes foram submetidos a uma alteração hidrotermal extensiva, formando-se novos minerais pela adição e perda de elementos maiores e traços (Lowell e Guilbert, 1970; Rose, 1970; em Rose, Hawkes e Webb, 1979) (figura 8.10).

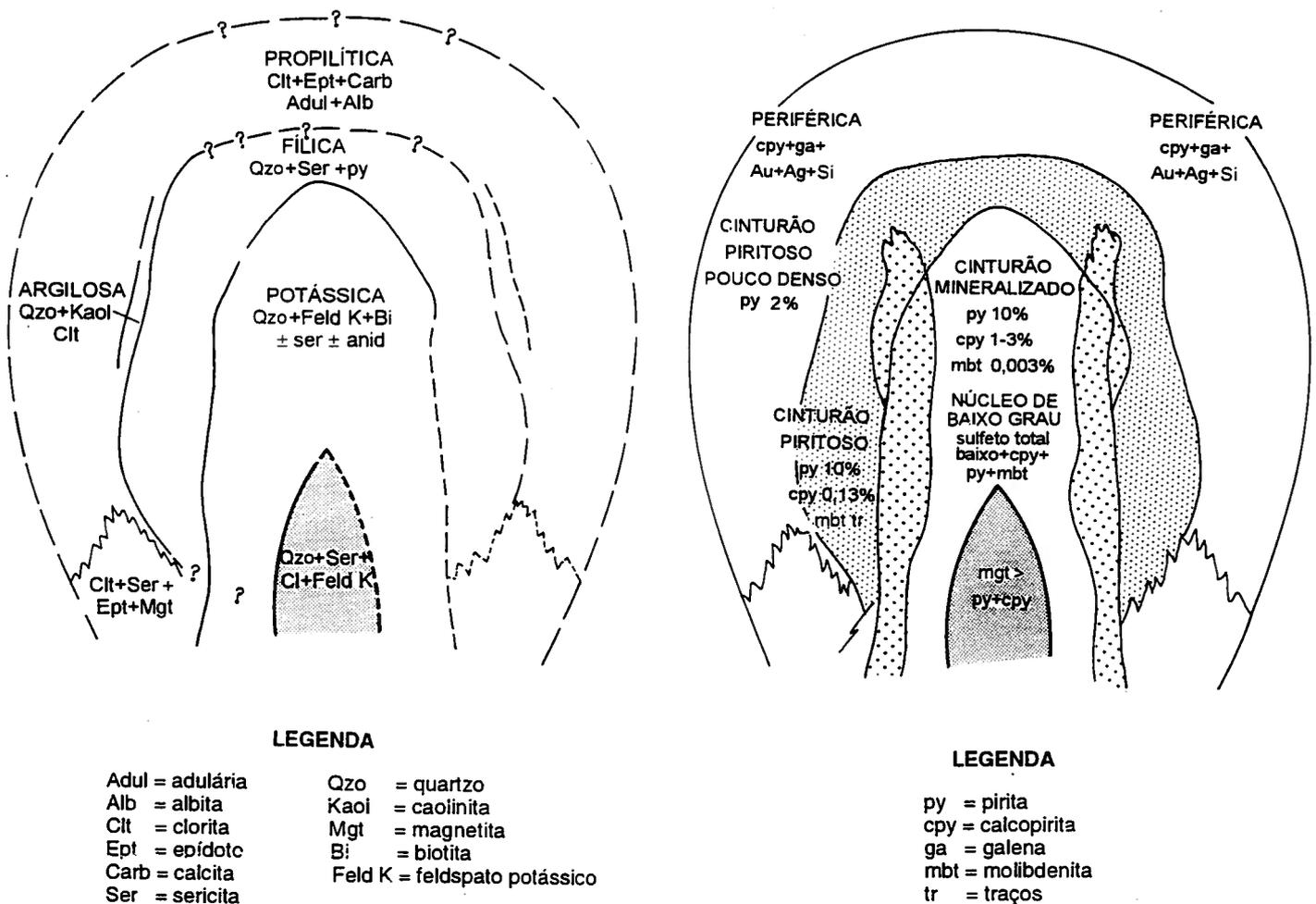


Figura 8.10 – Modelos esquemáticos da zonalidade (a) da alteração hidrotermal e (b) dos minerais metálicos, nas jazidas de cobre pórfiro. Seg. Guilbert e Lowell (1974, em Biondi, 1986).

Uma zona central de alteração potássica penetrativa, na qual o ortoclásio e a biotita foram formados às expensas do plagioclásio e dos minerais máficos, coexiste com as regiões mais ricas em cobre. Na periferia, e cortando a zona potássica, estão as zonas de alteração sericítica, onde a rocha é transformada em sericita, pirita e, em alguns depósitos, argilominerais. Circundando externamente essas zonas de forte alteração, a rocha é propilitizada (alterada a clorita, calcita, argilominerais, albita, pirita, etc.). As zonas potássica e sericítica são normalmente fragmentadas e venuladas por quartzo, sulfetos e outros minerais. Na zona propilitica, grandes veios muito espaçados estão presentes, e a fragmentação é menos evidente.

Segundo Rose, Hawkes e Webb (1979), os padrões de enriquecimento e perda em elementos litófilos são relacionados às modificações mineralógicas. Na zona potássica, o K, Cu e S são usualmente adicionados e o Ca, Na e Mg são perdidos.

Modificações similares, porém mais extremas na composição química são geralmente encontradas na alteração sericítica. Na zona propilitica, no entanto, as adições e perdas de elementos maiores são geralmente mais reduzidas, exceto para H₂O, CO₂ e S. Os padrões dos elementos-traço litófilos, tais como Rb, Sr, Li, Ga e V tendem a ser similares aos dos elementos maiores com os quais se relacionam (K, Ca, Mg, Al e Fe, respectivamente). Na maioria das zonas mineralizadas do tipo cobre nos pórfiros, o Sr é empobrecido e o Rb enriquecido. Tanto os elementos-traço quanto os maiores podem ser guias úteis no estudo da zonação e da alteração em distritos de cobre pórfiro. Segundo Overstreet e Marsh (1981), em Porto Rico, o ouro é um elemento muito útil na detecção de pórfiros, pois o teor de Au na cobertura é semelhante ao do depósito primário. As distribuições relativas de Au, Cu e Mo servem para discriminar depósitos primários de concentrações secundárias (tabela 8.1).

Tabela 8.1 – Critérios para discriminação de tipos de mineralizações em Porto Rico. Seg. Overstreet e Marsh (1981).

depósitos secundários	Au e Mo anômalos Cu próximo do teor de fundo
coberturas de depósitos primários	Au e Cu anômalos Mo próximo do teor de fundo

Segundo Hausen *et al.*, (1973, em Rose, Hawkes e Webb, 1979), teores relativamente elevados em Ni e S e uma razão S/Ni próxima da unidade são características dos serpentinitos nas proximidades de mineralizações níquelíferas.

Os guias geoquímicos para a exploração de jazimentos vulcanogênicos na Turquia são os seguintes (Cagatay e Boyle, 1977):

- F e As são indicadores muito sensíveis para a atividade hidrotermal e processos de mineralização (piritização), respectivamente. Por isso, esses elementos possuem boas propriedades vetoriais para indicar mineralizações em uma escala de reconhecimento;
- As, Pb, Zn e Cu têm halos primários característicos, em uma escala de detalhe e apresentam elevados contrastes nas encaixantes dacíticas da mineralização;
- As, F, Cu, Pb, Zn, Cd, Ag e Ba apresentam halos primários significativos, marcados por enriquecimentos de seus teores, bem como uma íntima associação com as mineralizações;
- Fe e Cu anômalos estão associados às disseminações piritosas estéreis de Sarisú;
- F mostra uma forte correlação com o vulcanismo calcoalcalino submarino que produz mineralizações de sulfetos maciços e *stockwork* de pirita. O F migra muito e fornece halos primários muito mais amplos e com contrastes muito mais intensos que qualquer dos outros elementos.

Govett e Nichol (1979) concluíram que, no Canadá, os sulfetos maciços são hospedados preferencialmente pelas rochas félsicas calcoalcalinas, do que pelas rochas máficas e toleíticas máficas a félsicas.

Os ciclos de vulcanismo produtivos de mineralizações se caracterizam por teores levemente mais elevados de Fe, Mg e Zn e teores mais baixos de Na₂O e CaO. No entanto, as diferenças entre os dois ciclos vulcânicos são melhor discriminadas quando é observado o grau de fracionamento em SiO₂ em relação ao Fe₂O₃ e Zn, já que os ciclos produtivos têm teores de Fe₂O₃ e Zn claramente mais elevados que os não-produtivos, para teores equivalentes de SiO₂.

Cameron (1974), por sua vez, concluiu que as mineralizações estão restritas aos ciclos calcoalcalinos, porém, os que hospedam mineralizações Pb-Zn (Cu) são claramente mais silicosos que os do tipo Zn-Cu. O teor de S nas seqüências ácidas a intermediárias, associadas a sulfetos maciços, é muito mais elevado que nas estéreis.

8.4 Anomalias no ambiente supergênico

8.4.1 Forma das feições anômalas

A classificação das feições superficiais, de acordo com seu formato e posição com respeito à fonte, é bastante útil, não apenas no dimensionamento dos programas de amostragem, como também na identificação da causa provável da anomalia. As várias formas de dispersão superficial estão ilustrados na figura 8.11.

A terminologia utilizada (Rose, Hawkes e Webb, 1979) é simplesmente descritiva, já que as feições desenvolvidas diretamente sobre a fonte são chamadas de *sobrejacentes*, e aquelas, que apesar de produzidas por fontes geoquimicamente anômalas, se localizam sobre litologias estéreis, são chamadas de *deslocadas*. Os movimentos direcionais que ocorrem durante a dispersão resultam em assimetria ou anisotropia da feição, que adquire a forma de um leque ou de uma pluma a partir da fonte, ou então de uma cauda ao longo de um caminho restrito como uma drenagem.

Para uma descrição completa é necessário também considerar a distribuição dos teores anômalos dentro da feição. As anomalias são consideradas como *intensas* se os valores crescerem fortemente até picos bem marcados, ou então *difusas* se a feição for mais ou menos dispersa, não mostrando um ponto focal bem pronunciado. Uma anomalia será *homogênea* se houver regularidade de distribuição dos valores anômalos dentro da feição, caso contrário será *heterogênea*.

8.4.1a Clásticas

A forma das anomalias clásticas, de origem singenética, depende muito do meio em que ocorrer a dispersão. As anomalias sobrejacentes são típicas de coberturas residuais, enquanto as laterais podem resultar da compactação durante o intemperismo, embora isso cause deslocamentos normalmente pequenos. O rastejo (*creep*) por gravidade pode causar distorção das anomalias produzindo, em casos extremos, leques bem desenvolvidos que se estendem vertente abaixo a partir da fonte. Em aluviões depositadas como fluxo de detritos de áreas de pedimentos, as anomalias também tomam a forma de leques, abrindo-se a partir do depósito ou do ponto onde

a água superficial abandona um canal restrito. A anomalia aluvial será linear quando o canal de drenagem for bem definido ao longo do curso. Nos sedimentos de fundo dos lagos também pode ocorrer o desenvolvimento de anomalias em forma de leques, com foco no ponto de descarga.

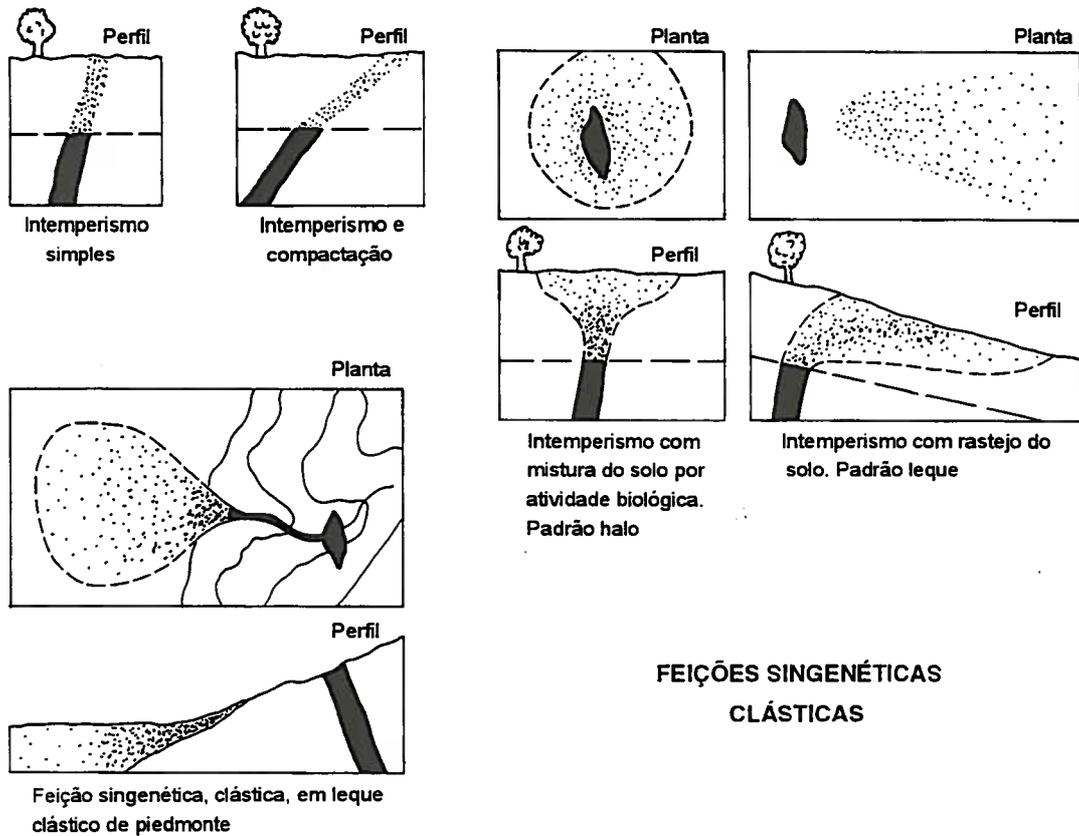
8.4.1b Hidromórficas

A forma das feições hidromórficas depende principalmente do padrão local de fluxo das soluções. Caudas lineares de dispersão ocorrem quando o fluxo é fortemente acanalado, como nas drenagens superficiais. As feições de água subterrânea, por outro lado, tendem a ter a forma aproximada de um leque com pequenas alterações locais, que são o resultado do fluxo através de canais de permeabilidade preferencial. As anomalias hidromórficas sobrejacentes, em alguns locais, precipitadas a partir das soluções percolantes na cobertura de um depósito mineral não-aflorante, variam de forma, desde halos até leques, de acordo com a intensidade do fluxo lateral.

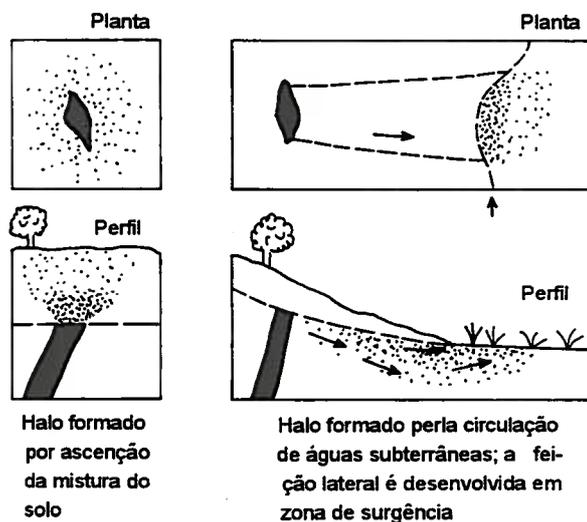
A forma das anomalias hidromórficas pode ser ainda mais complicada pela distribuição assistemática dos locais favoráveis à precipitação. Esse efeito é particularmente notável em feições laterais desenvolvidas nas zonas de surgência do freático (*seepage*), onde a migração das soluções é controlada pela topografia do substrato rochoso e a precipitação governada pela distribuição local das condições apropriadas de Eh-pH, matéria orgânica e argilominerais.

8.4.1c Biogênicas

A forma das anomalias biogênicas nas plantas e no solo abaixo delas é determinada pelo padrão de disponibilidade do metal na zona das raízes. Por esse motivo, as anomalias biogênicas podem variar desde sobrejacentes até laterais, desde halos até leques ou caudas, quando as águas subterrâneas ricas em metais forem canalizadas através do sistema de drenagem subsuperficial. Em vista da complexidade do ciclo biogeoquímico, as anomalias biogênicas são menos nítidas e definidas que as clásticas singenéticas na zona das raízes. Entretanto, é possível que se formem halos muito fortes e contrastados, quando as plantas estiverem enraizadas diretamente no depósito mineral subjacente.

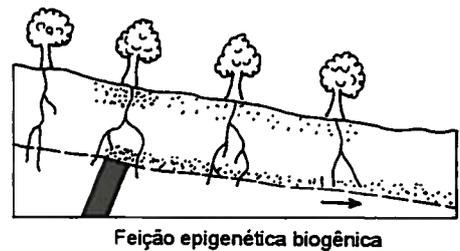


FEIÇÕES SINGENÉTICAS CLÁSTICAS



HIDROMÓRFICAS

FEIÇÕES EPIGENÉTICAS



BIOGÊNICA

Figura 8.11 – Forma das feições de dispersão superficiais. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

8.4.2 Na cobertura residual

Durante a atuação dos processos de intemperismo e pedogênese, os elementos-traço presentes na rocha são incorporados aos solos residuais subjacentes. Quando esses processos acontecem sobre corpos mineralizados, os altos teores dos elementos associados ao jazimento darão origem a teores anormalmente altos nos solos residuais subjacentes (Bradshaw e Thompson, 1979). A natureza do material original do solo pode não ficar muito clara quando forem observadas apenas a sua cor e textura, deixando de lado o seu quimismo. Como resultado disso, muitos depósitos minerais devem ter passado despercebidos em inspeções rotineiras, pela inexistência de indicações visíveis de sua presença, na cobertura residual. A identificação e localização de anomalias no solo residual representam o método geoquímico mais direto e eficiente para localizar uma mineralização. No entanto, pode ocorrer que mesmo com a rocha exposta, o intemperismo e a lixiviação venham a mascarar e obscurecer o conteúdo primário em metais.

Normalmente, ficam retidos no resíduo dos processos intempéricos alguns vestígios das características químicas e mineralógicas dos materiais originais, que poderão vir a ser úteis quando faltarem critérios mais claros. Assim, as anomalias geoquímicas nas rochas intemperizadas e nos solos residuais têm sido utilizadas com grande sucesso como guias para mineralizações não-aflorantes, sob as mais variadas condições e situações.

Os modelos residuais simples são geralmente complicados pelos padrões hidromórficos superpostos no material residual, ou então pela precipitação de metais transportados pela percolação de águas subterrâneas enriquecidas. Essas feições podem se formar a distâncias consideráveis do depósito mineral buscado. O quadro pode ser ainda mais complicado, se ocorrerem concentrações metálicas anômalas que apresentem pouca relação com a mineralização.

8.4.2a Anomalias singenéticas

O objetivo da prospecção geoquímica por solos é o reconhecimento de padrões produzidos pelos elementos selecionados e que reflitam as condições da rocha subjacente. Ocasionalmente, as variações no quimismo do subs-

trato rochoso podem dar origem a feições residuais que simulam aquelas relacionadas a depósitos minerais.

Na África, são típicos os casos de solos desenvolvidos sobre diques de diabásio que contêm mais de 250 ppm de Cu e 140 ppm Ni. Estas serão consideradas como fortes anomalias quando comparadas com o teor de fundo de 50 ppm e 20 ppm Ni dos granulitos e gnaises encaixantes. As anomalias de cobre relacionadas a mineralizações de Cu-Co podem ser, entretanto, diferenciadas por seus baixos teores em Ni e pela elevada razão Co/Ni (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Melcher (1958), no primeiro levantamento geoquímico de solos, sistemático e de grandes dimensões que se noticiou no Brasil, coletou 25.000 amostras em malha regular, determinando os teores de chumbo por ditizona, na província plumbozincífera do vale do Ribeira. Concluiu que os teores médios encontrados estavam entre 20 e 30 ppm, com teores máximos de 860 ppm, e considerou como critério de indicação de alvos duas ou mais amostras agrupadas com teores de mais que 100 ppm Pb. Diversos alvos foram selecionados e a pesquisa posterior indicou ocorrências de galena até então desconhecidas.

Zeegers *et al.* (1980, em Wilhelm e Zeegers, 1984) estudaram o comportamento do Cu e Mo em ambiente tropical semi-árido com formação de couraças ferruginosas (lateríticas) sobre o depósito de cobre pórfiro de Goren, Alto Volta. O comportamento do Cu e Mo comparados com o do Fe mostra:

- Uma profunda lixiviação do Cu, desde os níveis inferiores do perfil do solo menos alterados, aumentando em direção aos níveis encouaçados com teores elevados de Fe;
- Inversamente, a manutenção do Mo em um nível de teor muito homogêneo, ao longo da mesma seqüência de alteração.

Nos solos residuais, esses padrões são mantidos apesar da atuação de alguns processos superpostos que tendem a mascará-los. Alguns dos processos superficiais tendem a homogeneizar o conteúdo elementar do solo, enquanto outros tendem a diferenciar os horizontes na vertical. Esse sistema dinâmico é ainda mais complicado pela adição e remoção de elementos durante o intemperismo e a pedogênese. Os efeitos desses fatores na formação de anomalias no solo residual são melhor entendidos quando se consideram alguns princípios físicos e químicos das anomalias de solo residual. Dentre os mais importantes estão:

1) Modo de ocorrência dos elementos – Os elementos derivados do intemperismo ocorrem no solo de maneira totalmente dependente das suas propriedades, do seu modo de ocorrência no material original, da química e da mineralogia do solo. Alguns metais, como o Sn, W e Au, ocorrem no solo como componentes de minerais resistentes, muito embora o Au também migre na forma iônica. A maioria dos metais em solos bem desenvolvidos ocorre como minerais supergênicos ou como componentes firmemente ligados aos argilominerais ou aos óxidos hidratados de Fe, Mn e Al e até mesmo à matéria orgânica. A lista dos minerais-minério relativamente resistentes ao intemperismo é longa, e inclui a cassiterita, a wolframita, a scheelita, a columbita-tantalita, o pirocloro, o diamante, o ouro, a platina, o berilo, a cromita, a ilmenita e o coríndon. A relação dos minerais de ganga resistentes inclui o quartzo, a turmalina, o topázio, a granada, a magnetita, a barita e a fluorita. A granulometria em que ocorrem tais minerais vai depender da resistência ao desgaste e da granulometria original. A tabela 8.2 apresenta os minerais formadores de rocha e os minerais-minério, suas estabilidades relativas aos processos do intemperismo e os elementos maiores e traços que são liberados para o ambiente sob a ação do intemperismo.

Alguns minerais secundários, que podem ocorrer no solo pela intemperização dos minerais-minério, primários e instáveis, são, por exemplo, a malaquita, a anglesita e a ferrimolibdita. As condições para a formação de minerais desse tipo são muito específicas.

A malaquita, por exemplo, não irá se formar em solos ácidos, mas sim em regiões de solos neutros a alcalinos, com valores de pH mais altos que 5.3, que é o pH de hidrólise do Cu.

A maioria dos elementos móveis e semimóveis nos solos residuais bem drenados, sobre mineralizações oxidadas, está, em geral, firmemente ligada a argilas e óxidos de Fe e Mn e, desse modo, tende a se concentrar nas frações finas do solo (tabela 8.3).

(2) Intensidade e contraste da anomalia – De uma maneira geral, o contraste da anomalia no solo tende a refletir o contraste primário entre a mineralização e as encaixantes estéreis. Essa tendência, no entanto, é submetida a um grande número de agentes que impossibilitam uma correlação perfeita entre os dois domínios. Tais fatores são a intensidade de intemperismo sobre a mineralização e a encaixante, as variações relacionadas à topografia, à drenagem e ao tipo e à maturidade do perfil do solo, os quais podem se modificar bastante em pequenas distâncias (figura 8.12).

Os halos geoquímicos simétricos são característicos dos terrenos planos. Em terrenos com topografia inclinada, as anomalias tendem a se desenvolver com assimetria, vertente abaixo, e, assim, quanto mais inclinada for a vertente, tanto mais distorcida será a anomalia (figura 8.13).

Isso acontece tanto pela movimentação física das partículas quanto pela solução, migração e precipitação dos metais solúveis pelas águas de imbibição do solo (figura 8.14).

Tabela 8.2 – Estabilidade e composição química de alguns minerais importantes para prospecção geoquímica, seg. Andrews-Jones (1968). Os elementos maiores entre parênteses são subsidiários; elementos-traço entre parênteses são raros; ETR = terras-raras.

Estabilidade	Mineral	Elementos maiores	Elementos-traço	Mineral-minério	Elementos maiores	Elementos traço
Muito estáveis	Quartzo	Si	Ge, (Li, Al, Fe, Mg, alcalinos)	Ouro	Au	Te, Ag, Cu, Fe, Hg
	Zircão	Zr, Si	Nb, Ta, Hf, Y, U, Th, Pb	Platina	Platinóides	Au, Ag, Cu, Fe, As, Ni, Cr, Sb, Te, Hg
	Coríndon	Al	Mg, Fe, Ti, Cr, (Ni, V)	Rutilo	Ti	Nb, Ta, Fe, (Sn, Cr, V)
	Espinélios	Mg, Fe, (Mn, Zn), Al	Ti, Cr (Sn)	Cromita	Cr, (Mg, Fe), Al	Ti, Mn, Zn, Pb, Ca
	Topázio	Al, F, Si	Fe			
	Turmalina	Na, Mg, Fe, Al, Si, B	Li, F, Ca, Cr, Ga, Sc, Sn, Cu			

Continua na próxima página

Continuação da Tabela 8.2

Estabilidade	Mineral	Elementos maiores	Elementos-traço	Mineral-minério	Elementos maiores	Elementos traço
Estáveis	Muscovita	K, Al, Si	Cr, F, Rb, Sr, Ba, Ga, V, Cs, Li, Ti, Na, Ca, Mn	Columbita-tantalita	Nb, Ta, (Fe, Mn)	ETR, Ti, Zr, Sb, Bi
	Feldspatos alcalinos	K, Al, Si, (Na, Ca)	Ba, Rb, Sr, Ti, (Fe, Mn, Mg), Cu, Ga, Li, Ti, Cs, Pb,	Galena	Pb, S	Bi, Sb, As, Ag, Se, Te, Ti, (Pt, Pd, Mo, Ni, Hg)
	Plagioclásios sódicos	Na, Al, Si, (Ca)	Ba, Sr, Rb, Ti, Ga, Cu, Fe, Mn	Barita	Ba, (Sr), S	Pb, Ca, (Hg, Co)
	Granadas	Ca, Mg, Fe, Al, Si	Mn, Cr, Ga, Y, Ti	Ilmenita	Fe, Ti, (Mg, Mn)	V, Cr, Zn, Ni, Co
	Andalusita	Al, Si	(Na, K)	Cassiterita	Sn	Ta, Nb, Fe, Ti, Mn, In, Ag, Pt, (Sc)
	Cianita	Al, Si	(Cr, Na)	Monazita	Fe, (Mg, Ti)	Cr, Ni, Co, V, Mn, Zn
	Silimanita	Al, Si	(Ca, Na, K)			
Pouco estáveis	Anfíbólios	Ca, Mg, Fe, Al, Si	Cr, Mn, Ti, Li, Zn, Sr, Ba, F	Wolframita	W, Fe, Mn	ETR, Nb, Ta, Sc, Zr, Hf, In, Sn
	Piroxênios	Ca, Mg, Fe, Si, (Na, Li, Al)	Mn, Ni, Cr, Ti, V, (Co, Pb, Zr, Ce, Sc, Ba)	Hematita	Fe	Mn, Ti
	Apatita	Ca, P, F, Cl	ETR, Sr, Mn, U, Th, (Pb)	Scheelita	Ca, W	ETR, Nb
	Esfeno	Ca, Ti, Si, F	ETR, Sr, Ba, Th, Sn, Nb, Ta, V			
	Estaurólita	Fe, Mg, Al, Si	(Zn, Co, Ni)			
	Cloritóide	Fe, Mg, Mn, Al, Si	Ti, Y			
	Grupo do epidoto	Ca, Fe, Mn, Al, Si	ETR, Y, Th, U, Nb, V, Sn, Zn, (Cr, Pb, Sr)			
Instáveis	Plagioclásio cálcico	Ca, (Na), Al, Si	Sr, Mg, Ba, Ga, Cu, Ti, Mn	Pirrotita-Pentlandita	Fe, Ni, S	As, Sb, Co, Mn
	Feldspatódides	Na, K, Al, Si, (Ca)	Mg, Mn, Ti, F, S, (Mo, Be)	Esfalerita	Zn, S, (Fe)	Cd, Mn, As, Ga, In, Ge, Co, Hg, Au, Ag, Co, Ni, Mn, Pt, Se
	Anfíbólios alcalinos	Na, Mg, Fe, Al	(Ti, Mn, Li, Zn, F)	Calcopirita	Cu, Fe, S	Au, Ag, Co, Ni, Mn, Pt, Se, In
	Augita	Ca, Mg, Al, Si, (Ti)	Cr, Ni, Co, V, Zn, Mn, Pb, Cu, Zr, Sc, Ga, Li, Sr, ETR	Arsenopirita	As, F, S	Au
	Biotita	K, Mg, Fe, Al, Si	Rb, Sr, Ba, Li, Cs, F, Na, K, Co, Ni, Sc, V, Zn, Cd, Cu, Ca, Mn	Pirita	Fe, S	Ni, Co, (Au, Ag, Ti, V, Tl)
Instáveis	Série das hornblendas	Na, Fe, Mg, Ca, Al, Si	Mn, Li, Ga, Sc, Ni, Co, V, Sr, Rb, Cu, Cr, Zr, Zn, Pb, Ba, ETR	Molibdenita	Mo, S	Ag, Au, Re, Pt
	Clorita	Mg, Fe, Al, Si	Cr, Ti, Mn, Ni	Fluorita	Ca, F	ETR, Sr
	Olivina	Mg, Fe, Si	Cr, Ni, Co, Zn, Ti, Cu, Mo, Mn, Li, Ge			
	Glauconita	K, (Na, Ca), Fe, Mg, Al, Si	Ti			
	Calcita	Ca, C, (Mg, Mn)	Fe, Ba, Sr, Co, Zn			
	Dolomita	Ca, Mg, C, (Mn)	Fe, Pb, Zn, Co, Ba			
	Gipso	Ca, S	Mg, Si, Fe, Ti, Sr, B, Cu, Al, Mn, (Li, Be, Y, Zr, Bi, Ba, Au, Ca), Br, Cu			
	Halita	Na, Cl	Br, Cu			

Tabela 8.3 – Distribuição dos metais móveis e muito pouco móveis em frações de granulometrias variadas em solo residual anômalo. Seg Geoch. Prospect. Research. Center, Imperial College, em Rose, Hawkes e Webb (1979).

mesh	μm	Elementos muito pouco móveis minerais primários resistentes (ppm)				Elementos móveis minerais secundários (ppm)				
		Cr Zimbabwe	Sn Malásia	Be Zimbabwe	Nb Zâmbia	Zn Inglaterra	Cu Zâmbia	Co Zâmbia	Ni Tanzânia	Mo S. Leca
10	1.980									
			150							
20	894	3.000	2.100	70	500	200	20	6	600	20
35	471	4.000	6.700	25	800	240	30	4	600	30
80	186	10.000	4.000	20	1.060	180	40	4	600	70
135	104	11.000	2.400	15	2.300	300	25	6	600	90
200	76									
		-	1.000	15	1.800	300	35	10	-	-
-	20									
		8.000	175	10	1.700	500	170	24	1.200	100
-	2									
		-	45	3	250	1.500	500	40	-	-

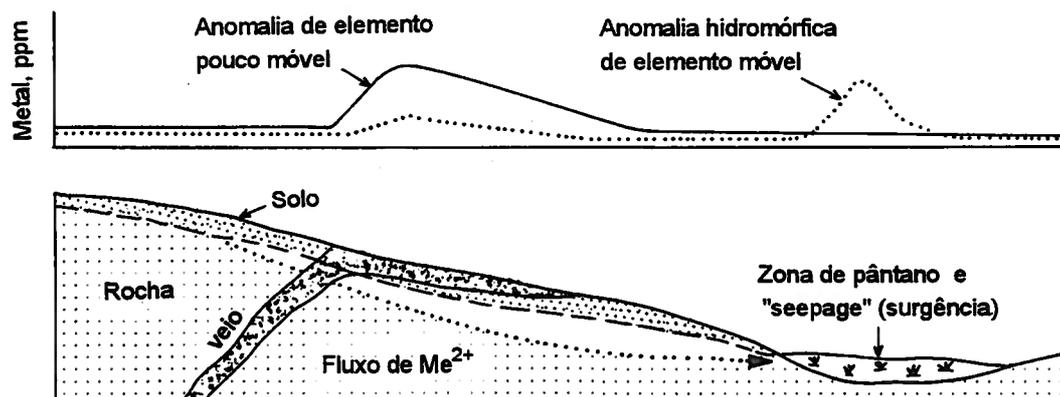


Figura 8.12 – Separação ideal dos elementos móveis e muito pouco móveis no espaço geoquímico. Seg. Fletcher (1981).

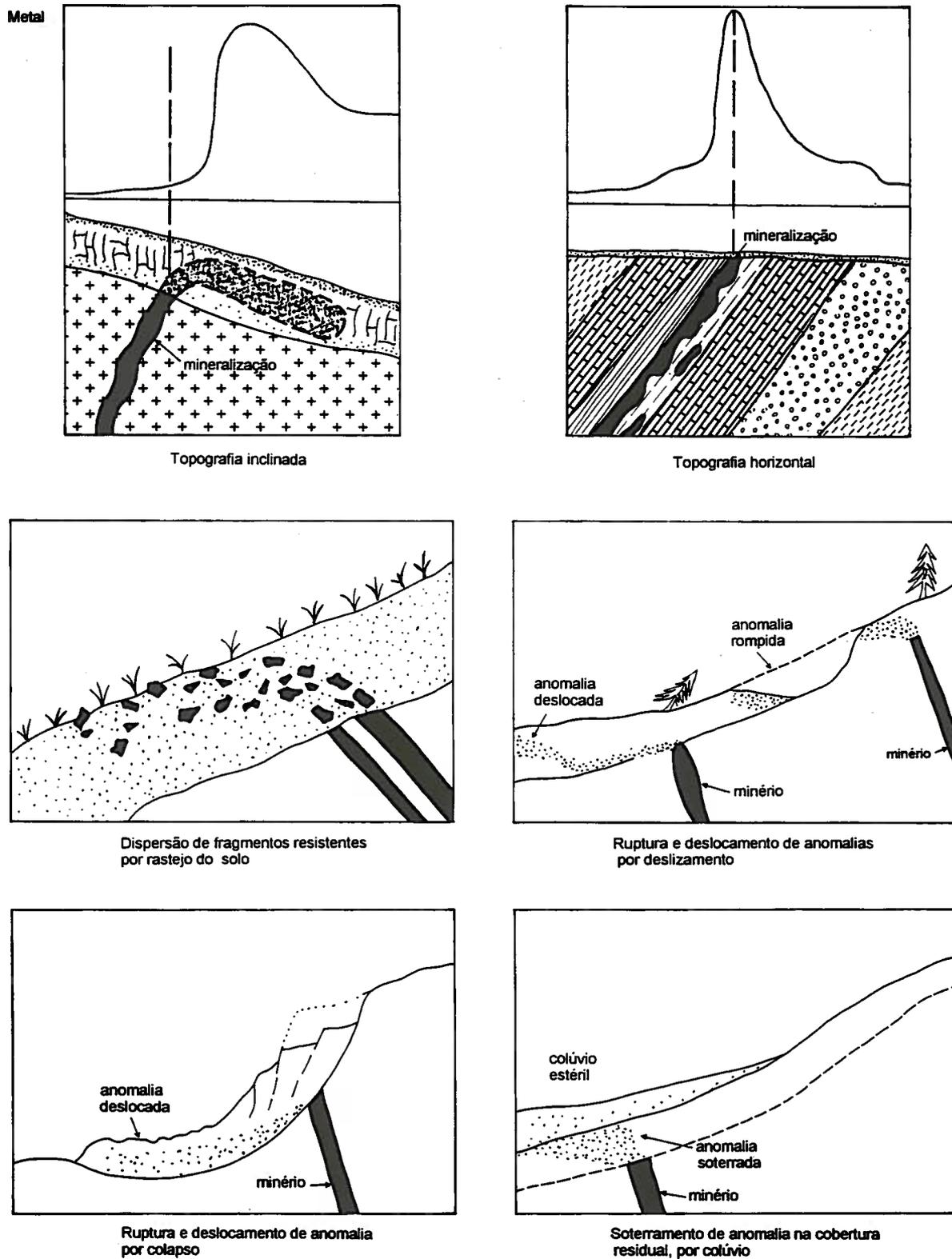


Figura 8.13 – Efeito da topografia no formato e no deslocamento de anomalias de solos. Seg. Granier (1973) e Rose, Hawkes e Webb (1979).

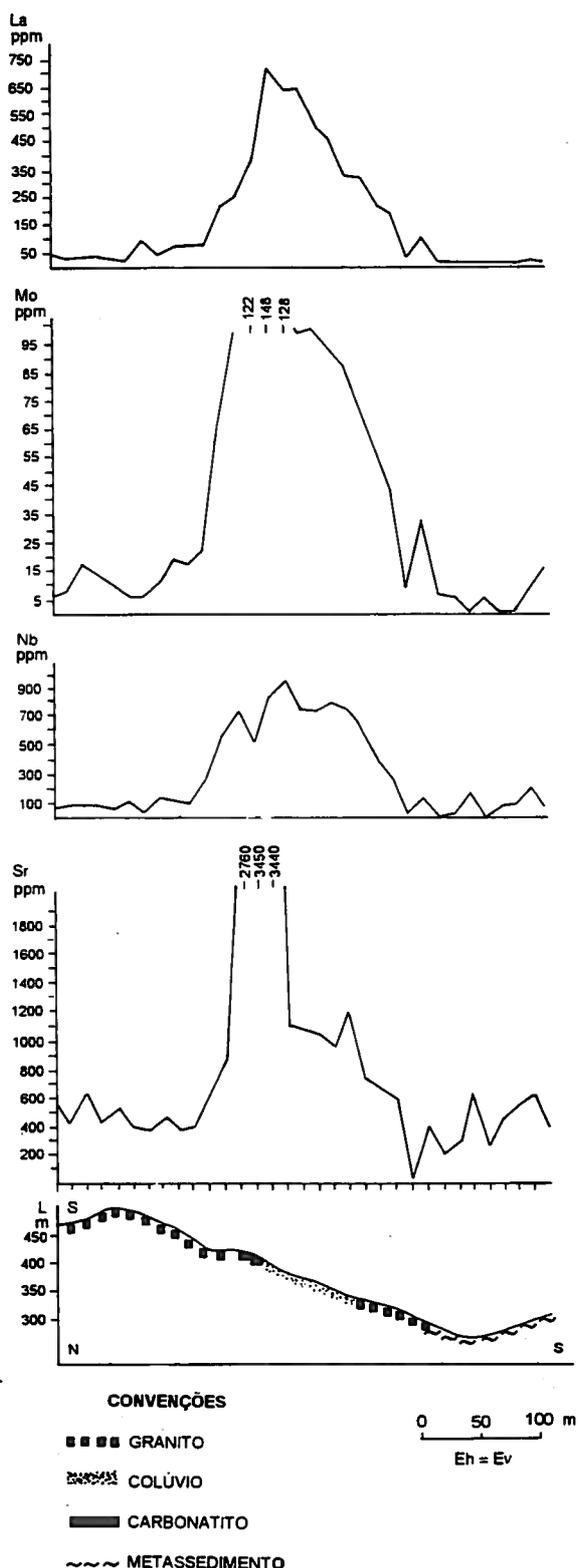


Figura 8.14 – Efeito da topografia no formato e no deslocamento de anomalias em solos, nos solos residuais do carbonatito da Barra do Itapurapuã, Paraná. Seg. Licht e Ramos (1982).

Elementos muito pouco móveis, como Sn e Cr, tendem a permanecer no local, onde também sofrem enriquecimentos relativos, mantendo ou até ampliando os contrastes. Já com os elementos mais móveis que sofrem um transporte mais efetivo e fácil, como Cu, Zn, Mo e U, os valores da intensidade e do contraste das anomalias serão muito menores que no minério primário.

De maneira geral, os elementos menos móveis tendem a manter, ou até ampliar, os contrastes e intensidades das anomalias, o que não acontece com os mais móveis.

(3) Homogeneidade da feição anômala – A homogeneidade, regularidade e consistência das anomalias nos solos residuais dependem diretamente do modo de ocorrência, da granulometria e da distribuição dos minerais que contêm o elemento procurado, na litologia original.

Os metais-minério que ocorrem como grãos discretos de minerais resistatos, geralmente, mostrarão anomalias irregulares. Por outro lado, são muito mais regulares as anomalias dos elementos que se dispersam na forma hidromórfica, como constituintes menores de argilominerais e de óxidos hidratados de Fe e Mn, no corpo do solo. Desse modo, elementos menos móveis como Sn, Be e Pb tendem a apresentar anomalias mais irregulares e descontínuas que os elementos mais móveis como Zn, Cu e Co. Entretanto, mesmo estes podem vir a apresentar anomalias irregulares, quando estiverem concentrados em uma fase mineralógica ou granulométrica, ou então segregados fisicamente como bolsões dentro do corpo do solo.

(4) Variações com a profundidade e com o tipo de solo – A variação da distribuição dos metais com a profundidade é um processo natural do intemperismo e da formação do solo. Em solos imaturos, as variações do perfil não são importantes, embora, sob condições apropriadas, alguns metais como Cu, Pb e Zn, que tendem a se enriquecer no húmus, possam se acumular no topo orgânico do solo.

Em solos maduros, muitos dos elementos móveis tendem a se acumular no horizonte B e se empobrecer no A.

Nos latossolos, observa-se um enriquecimento dos metais no horizonte B, onde ocorrem concentrações dos óxidos de Fe e Mn, constituindo um horizonte ferruginoso.

(5) Eliminação de anomalias significativas – Alguns dos fatores responsáveis pela geração de anomalias não-relacionadas a depósitos minerais podem atuar no sentido inverso, fazendo com que anomalias significativas nas vizinhanças de litologias enriquecidas em metais passem despercebidas. Desse modo, se durante a formação do solo o horizonte A sofrer uma lixiviação tão completa que nenhum valor anômalo seja preservado, é possível que os horizontes inferiores ainda apresentem fortes anomalias. Amostras que, pretendendo representar solos hidromórficos, sejam tomadas erradamente em solos bem drenados, podem "perder" uma anomalia de surgência.

8.4.2b Anomalias epigenéticas

Muitas das anomalias epigenéticas nas coberturas residuais ou transportadas são formadas pelo afloramento do lençol freático na base das vertentes, onde ocorre a quebra da topografia. Esses locais, denominados de *seepage* ou surgência, são áreas úmidas ricas em matéria orgânica, que ocorrem nas cabeceiras das drenagens. Os *seepages* apresentam, com vistas à prospecção, a vantagem de fornecerem amostras representativas de áreas maiores que a amostra de solo, embora menores que a representada por uma de sedimentos de corrente. A par disso, os solos de *seepage* apresentam uma concentração maior em elementos metálicos que os solos vizinhos, em vista de aí termos uma série de

barreiras geoquímicas. Esse fato é abordado por vários autores (Horsnail e Elliot, 1971; Tooms e Webb, 1961). (Ribeiro et al., 1974).

Na região de Cromínia-Pontalina, Ribeiro *et al.*, (1974) caracterizaram os *seepage* como tendo a forma de uma pêra, com comprimento de cerca de 60m e largura de 40m (figura 8.15). A vegetação regional é o cerrado e, no *seepage*, é composta por buritis e gravatás com gramíneas nas cabeceiras. Os solos dos cerrados são latossolos vermelhos, ricos em sesquióxidos de Fe e pobres em argilas. Em contraste, dentro dos *seepage*, os solos são pretos, argilosos, perenemente úmidos e ricos em matéria orgânica.

Ribeiro *et al.* (1974) realizaram um levantamento regional de 1.968 km², coletando 1.558 amostras de *seepage*, concluindo ser este um meio amostral com uma maior representatividade em área, quando comparado com os meios tradicionais de amostragem.

Entretanto, consideraram-no como um meio amostral de difícil interpretação, pela geração de anomalias não-significativas, produzidas pelas grandes flutuações de teor dentro dos *seepages*.

Bandeira de Mello (1988) avaliou o efeito e a efetividade da amostragem de *seepages* na formação Marizal, Bahia (figura 8.16).

Os realces geoquímicos obtidos para Pb e Zn mostraram-se mais consistentes que os meios convencionais para indicar alvos prospectivos, indicando áreas que não haviam sido apontadas pela amostragem dos solos residuais e sedimentos de drenagem (tabela 8.4).

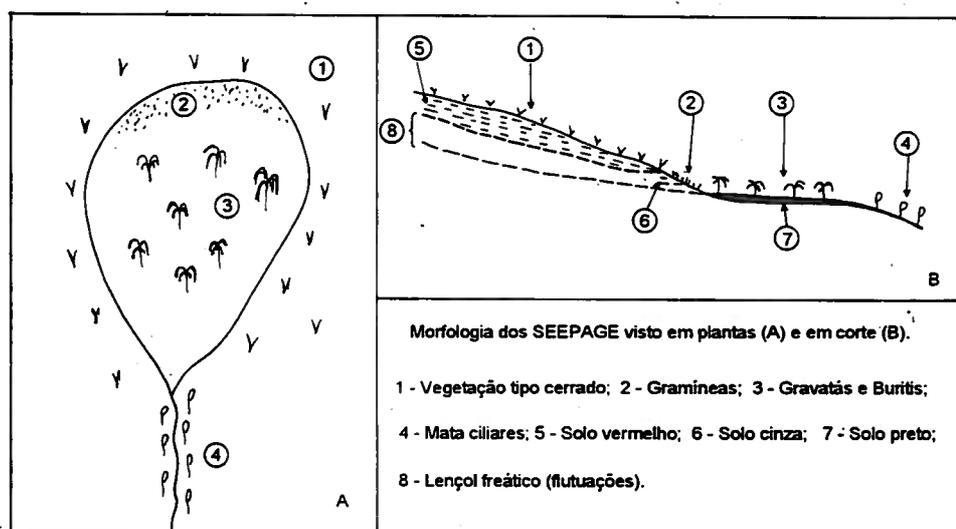


Figura 8.15 – Morfologia de um seepage (a) em planta e (b) em corte. Seg. Ribeiro *et al.* (1974).

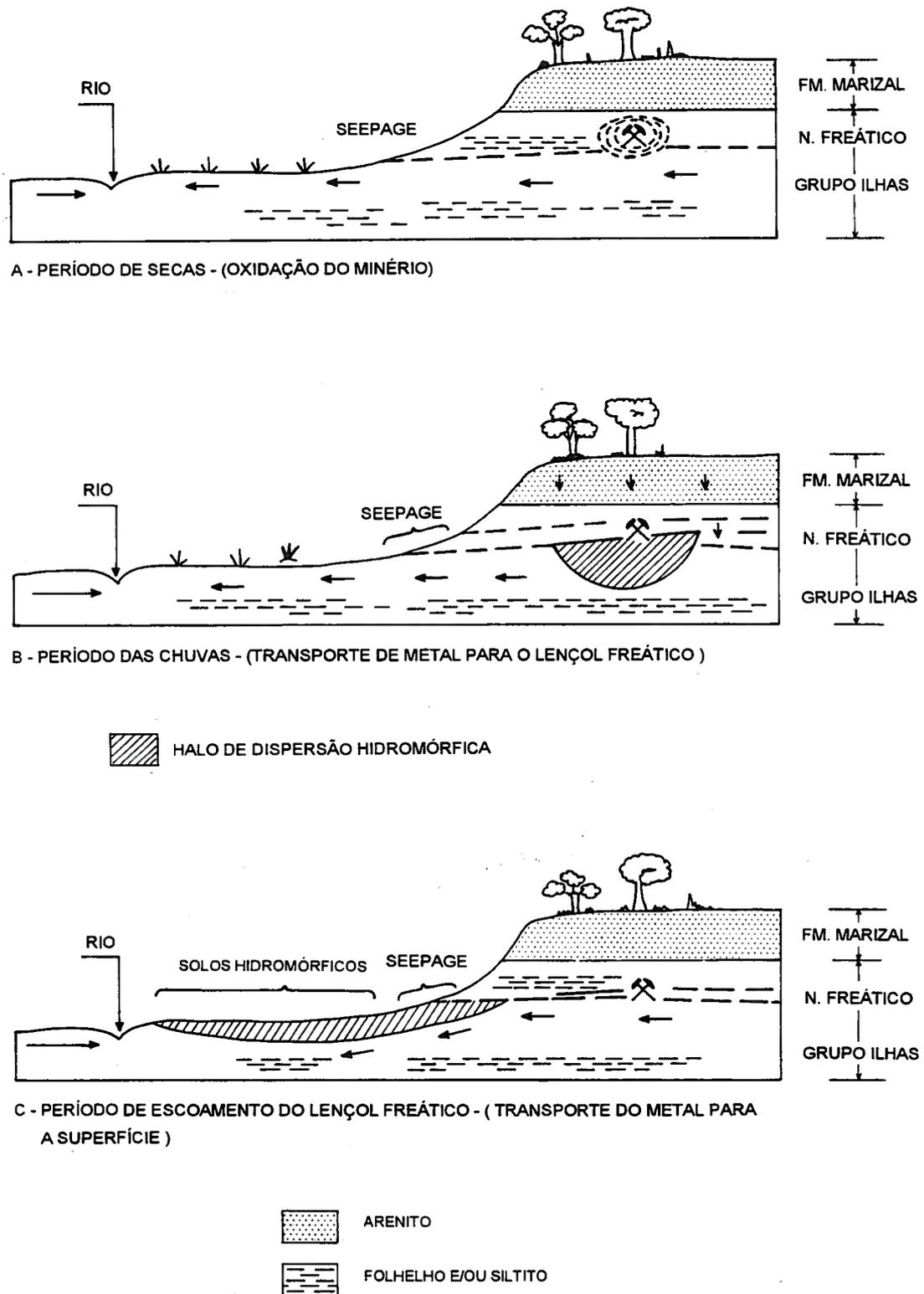


Figura 8.16 – Esquema da migração e acumulação metálica para a formação de seepages e solos hidromórficos enriquecidos em metais. Modif. Bandeira de Mello (1988).

Tabela 8.4 – Limiares das diversas extrações utilizadas na comparação entre solos hidromórficos e seepages e sedimentos de drenagem. Seg. Bandeira de Mello (1988).

Elemento	Meio amostral	Limiar	EDTA	Hidr. hidrocl. + HCl	HNO ₃
Pb	Sedimentos de drenagem	1	18	41	89
		2	14	27	48
		3	12	18	26
Pb	Solo hidromórfico e seepage	1	135	530	450
		2	98	400	270
		3	70	295	160
Zn	Sedimentos de drenagem	1	9	101	41
		2	8	53	32
		3	7	28	25
Pb	Solo hidromórfico e seepage	1	80	380	375
		2	55	225	225
		3	37	138	137

Observações: Limiares estimados através da técnica de Lepeltier (1969); Hidr. hidrocl = hidroxilamina hidroclórica

8.4.2c Discriminação entre gossans verdadeiros e falsos

Um dos problemas da maior importância em exploração geoquímica é o de identificar e discriminar os produtos da alteração intemperica de mineralizações, das produzidas sobre litologias ricas em Fe. São freqüentes as confusões entre esses produtos do intemperismo, já que os processos do ambiente supergênico tendem a obscurecer o quimismo, a mineralogia e a textura originais. Alguns estudos têm sido desenvolvidos no sentido de diferenciar o chapéu de ferro formado sobre as mineralizações intemperizadas (*gossans*) dos materiais de aparência similar, tais como limonitas lateríticas, que podem ser produzidas pelo intemperismo de simples carbonatos de ferro. Esses estudos têm se baseado principalmente no conteúdo de certos elementos-traço, tanto nas mineralizações quanto nos produtos de intemperismo.

Alguns elementos-traço tendem a ser fortemente adsorvidos pelos óxidos hidratados amorfos, gerados pela oxidação de sulfetos. Esses materiais amorfos tendem a cristalizar sob a forma de hematita e goetita, retendo os elementos-traço na estrutura neoformada. Geralmente, o Pb, o Cu e a Ag são adsorvidos mais fortemente pelos óxidos de ferro que o Zn. Outros elementos sob a forma de ânions, tais como MoO_4^{2-} , AsO_4^{2-} e SeO_4^{2-} , também tendem a ser adsorvidos por óxidos de ferro, especialmente sob condições ácidas.

Na Austrália, as condições de intemperismo profundo produzem muitas confusões e mascaramentos, até mesmo na identidade da rocha original, pela grande produção de materiais ferrugi-

nosos, facilmente confundíveis com *gossans*, gerados pela intemperização de mineralizações a pirrotita-pentlandita. Estudos geoquímicos como o de Cox (1975, em Rose, Hawkes e Webb, 1979) têm indicado critérios mais confiáveis, tais como os enriquecimentos de Ni e Cu individualmente e da associação Cu-Ni altos, Mn-Cr baixos e altos teores de Ir, Pd e Te. Entretanto, algumas condições localizadas de intemperismo podem modificar até mesmo esses critérios.

Mantos de intemperismo e lixiviação sobre depósitos de cobre pórfiro podem fazer variar amplamente suas respostas geoquímicas, principalmente para o cobre, em virtude da quantidade de pirita e de minerais reativos, tais como feldspatos, clorita, biotita e esmectita. Esses minerais atuam no sentido de neutralizar o pH fortemente ácido pela oxidação da pirita. Desse modo, o balanço entre a quantidade de pirita e de minerais reativos provocará maior ou menor presença de Cu na capa lixiviada. O depósito de Ajo, no Arizona, USA (Gilluly, 1946, em Rose, Hawkes e Webb, 1979), apesar de mostrar uma forte zona de enriquecimento supérgeno, ainda conserva teores anômalos na cobertura lixiviada. Já o corpo de Ruth, Ely, no Nevada, USA (Rose, Hawkes e Webb, 1979), que é um depósito de alto teor, apresenta menos de 100 ppm Cu na capa lixiviada, porém o Mo, com comportamento geoquímico bastante diverso do Cu, se enriquece nas capas de onde quase todo o Cu foi lixiviado, como ocorre em Porto Rico (Learved e Boissen, 1977, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). Esse enriquecimento em Mo ocorre sob a forma de ferrimolibdita formada pelo baixo pH (Overstreet e Marsh,

1981). Os depósitos auríferos de Cortez, Nevada mostram uma íntima associação com As, Sb, e Hg em rochas e solos; com teores de Hg > 200 ppm e o As e Sb formando halos ao redor das mineralizações mais intensas (Overstreet e Marsh, 1981).

Nas porções áridas e semi-áridas do oeste da Índia, no estado de Rajasthan, foram estudadas as composições químicas de diversos *gossans* produzidos sobre mineralizações sulfetadas e poli-metálicas (Talapatra, 1978). Amostras compostas de fragmentos de *gossans* verdadeiros e falsos foram coletadas, moídas e a fração < 80 mesh analisada para Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Cr, V, Sr, Ga, Ba, Mn, Sn, Mg, Sb, Cd, As, Ag, Mo, Bi e Zr. Com base em grupos de elementos presentes em teores baixos e altos, foi possível discriminar três tipos de *gossans* característicos de cada tipo de mineralização original e um falso *gossan* (tabela 8.5).

8.4.3 Na cobertura transportada

Colúvios são todos aqueles depósitos de origem local construídos nas encostas das vertentes e que resultam do movimento de rastejo ou fluxo de detritos. Sua granulometria varia entre fragmentos de rocha pobremente selecionados até argilas finas e depende da natureza da área-fonte. Muito embora os colúvios tenham normalmente uma expressão restrita, existem casos de preenchimento de vales com dezenas de metros de espessura.

As aluviões incluem o mesmo tipo de materiais, apenas melhor selecionados e estratificados. Em vales confinados, as aluviões são lateralmente restritas, embora em regiões de vales amplos e superfícies maduras elas possam atingir grandes extensões.

Tabela 8.5 – Médias aritméticas dos elementos analisados nos *gossans* verdadeiros e falsos no estado de Rajasthan, Índia. Modif. Talapatra (1978).

Elemento	Tipos de <i>gossans</i>			
	Dariba (Pb-Zn)	Khetri (Cu)	Saladipura (FeS)	Kalighati (estéril)
Pb	0,58 %	14,29	314,50	9,17
Zn	0,13 %	357,14	875,00	533,33
Cu	403,80	0,31%	64,90	162,50
Ni	27,28	33,21	28,40	78,33
Co	5,54	55,36	10,90	21,67
Mo	6,30	9,11	< 5	9,38
Sr	82,50	113,57	-	44,09
Ba	N.C.	118,93	-	121,25
Mn	936,63	497,86	385,90	745,83
V	116,40	-	81,90	-
Cr	22,59	43,93	55,80	14,58
Mg	1.131,43	-	-	-
Sb	200,00	< 100	< 30	< 100
Cd	< 40	< 100	-	< 100
As	455,43	< 1000	215,80	< 1.000
Ag	24,53	2,75	1,77	0,71
Sn	< 10	5,71	< 20	< 10
Ga	5,61	6,25	13,20	4,38
Bi	< 10	< 20	< 10	< 20
Zr	-	-	71,70	-

Todos os valores em ppm, exceto quando indicado.

N.C.: não-calculada;

- : não-detectado

8.4.3a Anomalias singenéticas

As feições clásticas singenéticas desenvolvidas nas coberturas transportadas mostram o efeito da movimentação puramente mecânica das partículas sólidas. A despeito da força propulsora ser a água ou o vento, o padrão geral de movimentação da matéria particulada desde sua fonte até o sítio de deposição é virtualmente o mesmo. Como consequência, todas as anomalias singenéticas em coberturas transportadas tendem a ser mais ou menos alongadas na direção do movimento. Esse modelo simples, devido simplesmente à dispersão mecânica, pode ser complicado por uma certa reconstituição e redistribuição por ação da água de embebição ou mesmo da mistura do solo. Como regra geral, a concentração dos materiais provenientes de minérios é maior nas vizinhanças imediatas da fonte, decaindo rapidamente com a distância, como resultado da diluição por material estéril. Muito embora seja a regra geral acontecer um rápido decaimento com a distância, a atuação de fatores ambientais em alguns tipos de dispersão mecânica pode produzir feições que persistem por distâncias consideráveis.

Nas anomalias singenéticas, os metais-minério ocorrem na forma de fragmentos resistentes de rochas e de minerais-minério primários e secundários, e também como material reconstituído que estava em solução e reprecipitou. A determinação do conteúdo metálico presente na forma de minerais resistentes geralmente requer o emprego de ataques químicos vigorosos, o que não é necessário com o material neoformado, que é composto basicamente por precipitados de óxidos de ferro e íons adsorvidos, todos facilmente solúveis.

Nas proximidades da fonte, o teor dos metais na cobertura inconsolidada geralmente aumenta com a profundidade. Caso a cobertura tenha sofrido transporte, o padrão pode ser assimétrico, com um suave decaimento a partir da fonte. Por outro lado, caso a cobertura tenha sido depositada em uma série de camadas, a feição singenética pode existir apenas nos horizontes inferiores. As anomalias singenéticas nas coberturas transportadas podem ser derivadas de um corpo de minério. Se ele ainda estiver encoberto, os eventos de produção de coberturas transportadas e de movimentação não produzirão anomalias singenéticas. Por essa razão, as anomalias singenéticas geralmente estão ausentes nas camadas superficiais das coberturas transportadas, podendo estar presentes apenas nas camadas mais profundas (figura 8.17).

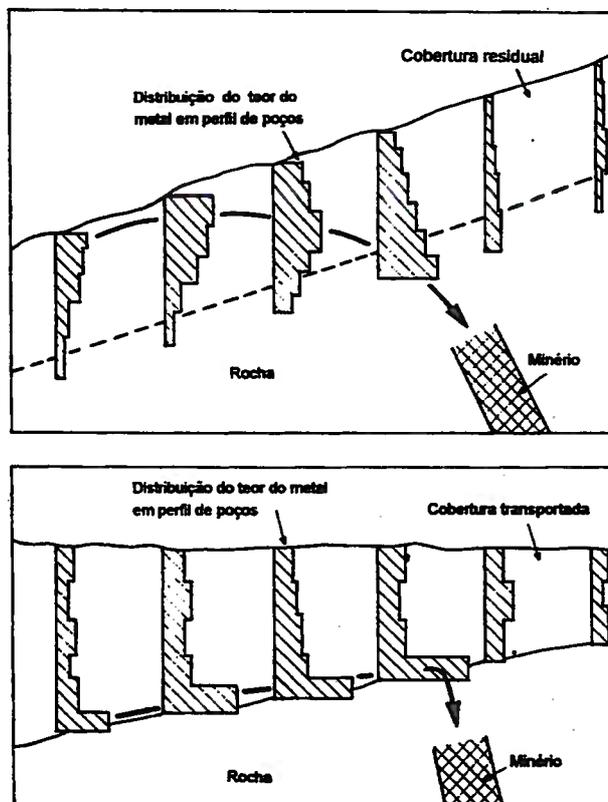


Figura 8.17 – Distribuição idealizada da variação dos teores de um metal com a profundidade, a partir de um corpo mineralizado sotoposto a uma cobertura residual (A) e outra transportada (B). Modif. Rose, Hawkes e Webb (1979).

8.4.3b Anomalias epigenéticas

As anomalias epigenéticas assumem importância especial nas coberturas transportadas, já que as feições singenéticas não têm uma associação consistente com as mineralizações não-aflorantes, como no caso das coberturas residuais.

Desse modo, as anomalias epigenéticas hidromórficas (*seepages* ou surgências) e principalmente biogênicas podem ser os guias geoquímicos mais adequados para as mineralizações encobertas por coberturas transportadas.

8.4.3c Anomalias não-relacionadas a mineralizações

Os depósitos superficiais de material transportado representam uma amostra composta mais ou menos homogênea de todas as rochas que ocorrem na área-fonte. Como resultado, as

anomalias para um determinado tipo de rocha ou mineralização são menos desenvolvidas e contrastadas que nas coberturas residuais. Exceto quando rochas de um quimismo atípico tiverem grande representatividade, ou quando a cobertura não tiver uma componente de movimentação apreciável, as feições não-relacionadas a mineralizações serão resultantes principalmente dos processos de classificação durante o transporte e deposição, do que das variações na composição química e mineralógica das rochas-fonte.

8.4.4 Nas águas naturais

Os teores anômalos dos elementos químicos contidos nas águas superficiais ou subterrâneas constituem padrões conhecidos como anomalias hidrogeoquímicas. Os elementos móveis são capazes de viajar em solução nas águas naturais e por isso são de grande utilidade na prospecção geoquímica. Talvez a aplicação de maior sucesso em análises de água superficiais e subterrâneas em exploração geoquímica seja a determinação de U e de F, mas também tem mostrado sua utilidade para uma ampla gama de elementos, incluindo Mo, Zn, Cu, SO₄, He, Rn, F, Cl, I, Se, As, Sb, Bi, Ce, Sn, Pb, Ag, Au, Cd, Hg, Ni, Co, Cr, W, V, Nb, B, Be, K, Rb e Cs (Shvartsev *et al.*, 1975, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

A CPRM (1985) apresentou os resultados obtidos com a prospecção hidrogeoquímica para fluorita na região do morro da Fumaça, Santa Catarina, enfatizando que todas as drenagens com anomalias hidrogeoquímicas de flúor estavam relacionadas a indícios de mineralizações. Alguns estudos geoquímicos orientativos realizados por Ramos, M.M. (inédito) no vale do Ribeira, Paraná, e por Martins *et al.* (1982), no Rio de Janeiro, também verificaram e comprovaram a correlação e a aplicabilidade do método hidrogeoquímico na prospecção de mineralizações de fluorita (figura 8.18).

A água superficial e o material sólido suspenso ou em solução provêm primariamente do escoamento superficial, fontes e surgências de águas subterrâneas. Assim, todo e qualquer sal solúvel transportado pelas drenagens está relacionado aos constituintes, que deixaram de ser precipitados e que vão produzir as feições hidrogeoquímicas anômalas nas drenagens.

Um fluxo estável das águas de drenagem é um dos fatores da maior importância na homogeneidade da feição anômala, já que apenas um mínimo de turbulência é necessário para que haja a mistura de águas de diferentes características

físico-químicas. Entretanto, quando não houver turbulências importantes ou onde a largura da drenagem for maior que a profundidade, como nos rios largos e rasos das planícies, a composição deve permanecer homogênea por grandes distâncias.

O metal anômalo pode entrar nas drenagens a partir das cabeceiras, ou em alguns pontos ao longo do seu curso. Quando ocorrer um forte influxo de metal em um único ponto, a anomalia tenderá a mostrar um decréscimo progressivo, a partir de um pico bem definido. É mais comum que o metal entre ao longo do curso da drenagem em uma série de pontos, tornando assim a feição anômala mais dispersa e de difícil interpretação, já que não pode ser esperada nenhuma origem única e bem definida para a anomalia.

8.4.4a Persistência de anomalias

A utilização das anomalias hidrogeoquímicas na exploração mineral depende muito do quanto elas se estendem a jusante da fonte. A amplitude ou a persistência de uma anomalia hidrogeoquímica é condicionada principalmente pelo contraste na fonte, diluição e precipitação ou adsorção.

(1) contraste na fonte: a rápida solubilização dos minerais-minério favorece um forte contraste na fonte. A taxa de solução da maioria dos minerais-minério primários depende muito da estabilidade deles sob as condições de intemperismo, do acesso das soluções percolantes ao minério e da solubilidade dos produtos supergênicos.

Sob muitas condições ambientais, a taxa de solubilidade da maioria dos minerais primários depende da diferença entre sua própria solubilidade na água circundante e o conteúdo do metal na água. A maioria dos óxidos (magnetita, cassiterita e cromita) tem solubilidades baixas. Já os minerais evaporíticos são relativamente solúveis e se dissolvem rapidamente. A despeito das baixas solubilidades na água pura, os minerais sulfetados são bastante vulneráveis ao ataque sob condições oxidantes de intemperismo, pela alta solubilidade de seus produtos de oxidação. A taxa de oxidação é diretamente afetada pela quantidade de oxigênio livre dissolvido nas águas. A taxa de decomposição dos sulfetos pode ser acelerada pela presença de pirita ou de marcassita, já que a oxidação desses minerais libera soluções sulfúricas extremamente corrosivas que atacam rapidamente os outros minerais-minério primários e aumentam a solubilidade dos metais.

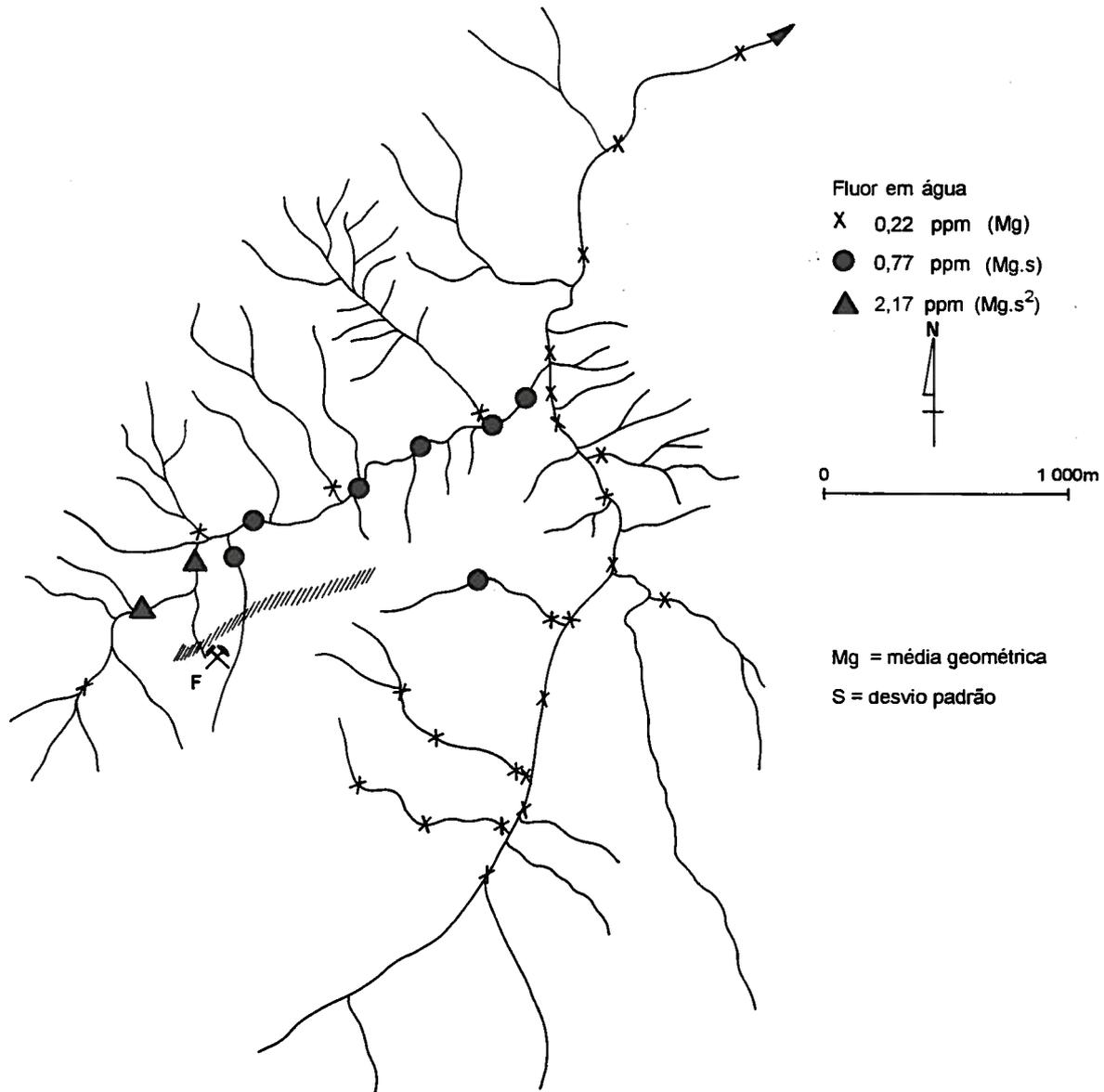


Figura 8.18 – Distribuição e persistência dos teores de flúor na água de drenagem, determinados por eletrodo de íon específico. Prospecto do Brás, PR. Seg. Ramos, M.M. (inédito).

Assim, mantendo constantes outros fatores, um minério rico em pirita deve liberar muito mais metais que um minério pobre em pirita. Rochas fortemente piritizadas, com pequenas quantidades de metais-minério, podem liberá-los para a solução em quantidades tão elevadas quanto os minérios de alto teor que não contenham pirita, isso pelo menos nos estágios iniciais da oxidação. A rápida liberação dos metais pode ser inibida pela presença de rochas

carbonatadas, que neutralizam os ácidos antes que eles ataquem os minerais-minério. A neutralização do pH também pode causar a precipitação dos metais, pela formação de minerais secundários (carbonatos ou hidróxidos) ao ser atingido o pH de hidrólise.

(2) decaimento por diluição: o padrão de decaimento dos metais anômalos nas águas que drenam um depósito mineral oxidado é, em parte, o

efeito de simples diluição por águas não-mineralizadas. Quando a diluição por incrementos graduais de água estéril for o único fator no decaimento de uma anomalia geoquímica, as feições anômalas poderão ser seguidas por longas distâncias, até que se percam nas oscilações do teor de fundo. Já uma diluição catastrófica por aporte de grande volume de água estéril, nas proximidades da fonte, pode dissipar completamente as anomalias.

Um exemplo interessante sobre a persistência e decaimento dos teores de Cu, Zn e Fe em águas de drenagem superficial em Butte, Montana, é dado por Huff (1947, em Clews, 1965) (tabela 8.6). O decaimento dos teores deve ocorrer pela combinação da elevação do pH e pela diluição por águas "estéreis". Considerando que os teores de fundo sejam de 0,05 a 0,08 ppm Cu, 0,4 a 0,8 ppm Fe e menos que 3 ppm Zn, esses patamares somente serão atingidos a 27 milhas pelo Fe, 41 milhas pelo Cu e mais de 82 milhas pelo Zn, a jusante das minas de cobre de Butte, USA, (Clews, 1965).

(3) decaimento por barreiras de precipitação: as anomalias hidrogeoquímicas normalmente decaem mais rapidamente que por simples diluição. À medida que águas ricas em metais se movem através de ambientes diferentes daqueles em que se originaram, essas variações podem causar algum tipo de precipitação de todo ou parte do metal dissolvido nela. A essas modificações das condições hidrogeoquímicas denominam-se de barreiras de precipitação, cujos tipos principais e os elementos afetados são, segundo Perel'man (1965), os seguintes:

a. oxidante – precipitação de óxidos de Fe, Mn e S a partir de soluções redutoras. Usualmente causado por surgências ou por fluxos de águas redutoras originadas nos pântanos;

b. redutor – precipitação de U, V, Se, Cu e Ag como metais ou óxidos de valências baixas pela redução de águas oxidantes, causada pelo encontro com matéria orgânica ou mistura com águas ou gases redutores;

c. redução/sulfeto – precipitação de Fe, Cu, Ag, Zn, Pb, Hg, Ni, Co, As e Mo e também U, V, Se na forma de sulfetos, pela redução de águas sulfatadas (oxidantes), geralmente pela atuação de bactérias redutoras. As causas são as mesmas do tipo redutor, mas requerem a presença de sulfato dissolvido;

d. sulfato/carbonato – Ba, Sr, Ca precipitados como sulfato ou carbonato, como resultado de mistura de águas, oxidação de sulfetos ou passagem por rochas carbonatadas;

e. alcalino – precipitação de íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e outros íons pela elevação do pH, o que geralmente ocorre pelo contato de águas ácidas sobre rochas carbonatadas ou pela mistura com águas alcalinas;

f. adsorvivo – adsorção ou coprecipitação de íons, em acumulações de óxidos hidratados de Fe e Mn, argilas ou materiais orgânicos. Cátions dos metais de transição (por exemplo, Cu, Pb, Zn, Co, Ni e aqueles de valências elevadas) tendem a ser mais fortemente adsorvidos que ânions e cátions de baixas valências.

8.4.5 Nos sedimentos de drenagem

A feição de dispersão dos sedimentos das drenagens, na forma de cauda, é produzida pela destruição supergênica dos depósitos minerais e dos seus halos geoquímicos primários e secundários, e pela remoção dos elementos químicos característicos de um depósito pelas águas superfi-

Tabela 8.6 – Valores de pH e teores de alguns metais em águas de drenagem na região das minas de cobre de Butte, Montana, USA. Seg. Clews (1965).

Drenagem	Distância das minas (milhas)	pH	Cu (ppm)	Zn (ppm)	Fe (ppm)
Silverbow Creek	2	4,5	70	400	80
	6	4,8	20	150	30
	12	4,8	15	100	11
Deer Lodge River	18	5,0	10	80	2,5
	27	5,8	0,5	25	0,8
	41	5,8	0,08	10	0,4
Clarke Fork River	82	5,8	0,05	3	0,8

ciais e subterrâneas, que serão posteriormente precipitados nas aluviões do sistema fluvial. Esses elementos são removidos e transportados quimicamente na forma de soluções ou colóides, ou mecanicamente na forma de produtos sólidos da desintegração. A precipitação das partículas sólidas acontece onde ocorrem variações na energia e na capacidade da drenagem em transportá-las. A distância até onde os produtos de desintegração são transportados é inversamente proporcional à granulometria das partículas. Isso significa que as partículas mais finas são transportadas a distâncias maiores da fonte. Próximo da fonte, elas podem precipitar naqueles locais das drenagens onde a velocidade decresce abruptamente, o que pode acontecer por irregularidades do fundo, obstruções e alargamentos do canal.

A maioria dos minerais-minério que contêm os elementos indicadores é relativamente frágil e quimicamente instável. Como resultado, a sua migração nas águas superficiais ocorre principalmente na forma de suspensões finamente dispersos, bem como na forma adsorvida em argilas, matéria orgânica e óxidos hidratados de Fe e Mn. Os poucos minerais que se acumulam nos plácemes, como a cassiterita, wolframita, platina, nióbio-tantalatos e ouro, são exceções. A capacidade das partículas finamente dispersas em sorver, à sua superfície, os íons presentes na solução, aumenta a quantidade de informações que podem ser obtidas na fração fina dos sedimentos de drenagem. Pode-se considerar que essa fração contém dois tipos de informações geoquímicas: uma acerca da composição dos produtos sólidos do intemperismo e que permanecem em suspensão, e outra sobre os íons presentes e dissolvidos na água.

Wilhelm e Zeegers (1984) com base em estudos realizados em ambientes equatoriais da Guiana, Suriname, Brasil, Guiné e Gabão, mostraram que as melhores respostas geoquímicas são obtidas nas faixas mais finas e mais grossas dos sedimentos de drenagem, pois podem ser distinguidos três domínios mineralógicos:

- nas frações grossas, maiores que 32 mesh, uma fase de óxidos de ferro, provavelmente ligada à alteração laterítica, está relativamente enriquecida em cobre, representando a componente detrítica da dispersão geoquímica;
- nas frações intermediárias, entre 32 e 250 mesh, a preponderância do quartzo produz uma forte redução dos teores do cobre e dos outros metais;

- nas frações finas, menores que 250 mesh, uma assembléia de minerais argilosos e de fases coloidais compõe, respectivamente, a porção microdetrítica e a porção química.

A associação de elementos indicadores e farejadores encontrada nas caudas de dispersão depende da composição da mineralização e dos halos primários, bem como das características da migração supérgena dos elementos nos vários ambientes geoquímicos.

As caudas de dispersão são geneticamente associadas aos halos de dispersão secundária no solo e às concentrações de minério *in situ* nas rochas; por esse motivo, a extremidade superior da cauda de dispersão é coincidente com os halos de dispersão secundários, já que se formam às suas expensas.

A amplitude das caudas de dispersão depende principalmente das características dos ambientes geoquímicos da região compreendida pela bacia de captação, mas também das dimensões da fonte mineralizada que está sendo erodida. No entanto, a relação direta entre o tamanho da fonte mineralizada e a extensão e intensidade da cauda de dispersão deve ser considerada com reservas, visto que determinados depósitos que se encontram em níveis iniciais de erosão podem apresentar pequenas áreas de exposição. Por outro lado, depósitos já erodidos e cujas raízes estejam atualmente expostas aos processos superficiais podem produzir halos de dispersão intensos e muito contrastantes com a paisagem geoquímica local.

Sob o predomínio do intemperismo físico, característico dos ambientes áridos, o balanço entre os componentes clásticos e hidromórficos tem a predominância do primeiro, e as caudas de dispersão tendem a ser muito reduzidas. Pelo contrário, as províncias que incluem áreas florestadas com solos e águas ácidas ou neutras são caracterizadas por forte migração de colóides minerais e orgânicos nas águas naturais. Essa condição é responsável pelo aumento da mobilidade da maioria dos elementos-traço, produzindo longas caudas de dispersão.

As regiões tropicais úmidas apresentam condições especialmente favoráveis à migração aquosa (*hidromórfica ou salina*) dos elementos-traço. Nelas, a remoção supérgena dos elementos indicadores dos horizontes superficiais dos depósitos minerais e seu transporte nas formas coloidal e sorvida pelas águas superficiais é muito importante. No Panamá, por exemplo, foram encontrados teores de cobre de mais de 200 ppm em sedimentos de drenagem a distâncias de 12 a

15 km de uma importante anomalia de solo, sobre um depósito de cobre pórfiro. Da mesma forma, teores anômalos de cobre foram identificados a 16 km de uma anomalia de solo relacionada a um depósito de cobre pórfiro nas Filipinas (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Os metais contidos nos sedimentos de drenagem podem ter alcançado a sua posição e forma mineralógica atuais por vários caminhos.

8.4.5a Modo de ocorrência dos elementos

Segundo Rose, Hawkes e Webb (1979), os elementos anômalos nos sedimentos de drenagem podem ocorrer nas seguintes formas:

Minerais-minério primários, tais como wolframita, cassiterita, columbita, pirocloro, ouro, platina, etc. A maioria desses minerais é resistente e densa e, por isso, desloca-se junto com a fração pesada do sedimento. O berilo e a fluorita são exceções, já que têm baixa densidade e, por isso, tendem a se mover e a se concentrar junto com a fração leve.

Minerais secundários, tais como malaquita, anglesita, fragmentos de *gossans*, óxido de ferro e outros produtos do intemperismo. Muitos desses minerais são relativamente friáveis e tornam-se cada vez mais finos com o transporte, segregando-se e dissolvendo-se na água. A maioria dos sedimentos contém material argiloso, mas geralmente a proporção em relação à fração arenosa é muito menor que no solo original.

Precipitados a partir de material dissolvido e suspenso na água na forma de minerais-traço, de óxidos de Fe e Mn ou de outros precipitados que tenham incorporado elementos anômalos. O material, geralmente, recobre a superfície dos grãos clásticos ou então ocorre como partículas muito finas que tendem a permanecer em suspensão. Perhac e Whelan (1972) mostraram que o material retido na filtração das águas de drenagem tem um conteúdo maior em elementos-traço que o sedimento de fundo.

Ions trocáveis adsorvidos em óxidos de Fe e Mn, matéria orgânica, argilas e outras fases minerais. Essas formas estão em equilíbrio com a água da drenagem e refletem os teores dos elementos na água.

Matéria orgânica com elementos incorporados inclui os fragmentos de plantas que crescem sobre a mineralização, o material orgânico degradado nos solos próximos da mineralização e a matéria orgânica formada pela atividade biológica nas drenagens.

É evidente que, em qualquer anomalia, a presença e a proporção relativa desses diferentes materiais dependerão de diversos fatores, como a natureza do substrato rochoso, a história prévia da dispersão dos constituintes anômalos, a origem dos sedimentos da drenagem e o grau de seleção e segregação do material no canal de drenagem.

Uma das técnicas mais utilizadas para verificação do modo de ocorrência dos elementos é através de extrações parciais ou seletivas. A razão entre o teor obtido com técnica de extração parcial (cxME) e o teor obtido com extração total (Me) é denominada de extratibilidade:

$$\text{Extratibilidade} = \text{cxMe/Me}$$

Em anomalias predominantemente clásticas com abundância de minerais primários e resistentes, a extratibilidade é baixa e geralmente menor que 5%.

Em anomalias hidromórficas derivadas da precipitação ou da adsorção de elementos anômalos, a extratibilidade é geralmente maior que 5%.

Em alguns casos, a maior parte dos metais anômalos pode ter sido precipitada a partir de águas ricas em metais, tais como efluentes de minas, o que vai produzir valores de extratibilidade maiores que 50% (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

8.4.5b Contraste

Um dos principais fatores controladores do contraste de anomalias nos sedimentos de drenagem é o contraste primário na fonte e a importância da diluição com material estéril.

Quando as anomalias de sedimento de drenagem provêm da erosão dos solos residuais ou de zonas de surgência, o contraste nos sedimentos de drenagem simplesmente refletirá o contraste original da anomalia no solo. De maneira similar, se a anomalia nos sedimentos resultar da precipitação de águas enriquecidas em metais, o contraste dependerá da diferença de teores entre as águas anômala e não-anômala. Em ambos os casos, o contraste de uma anomalia nos sedimentos de drenagem decrescerá com o aumento da distância, desde a fonte da anomalia até o ponto de entrada no canal de drenagem, refletindo a diluição com material estéril.

O contraste também varia com o modo de ocorrência dos elementos na amostra, e com o

método analítico utilizado para detectá-los. Dependendo da mineralogia responsável pela anomalia nos sedimentos da drenagem, o metal se concentrará em frações específicas, combinando granulometria e densidade. Segundo Fletcher, W.K. (1989, com pessoal), no rio Pelly, território do Yukon, Alaska, o halo de dispersão secundário (clástico) de scheelita atinge os 30 km de extensão.

A maioria dos metais anômalos nos sedimentos de drenagem está concentrada na fração mais fina. Desse modo, observa-se um relacionamento inverso entre o teor de metal e a granulometria, constatado sob uma grande variedade de climas (tabelas 8.7 e 8.8). Quando se comparam os resultados analíticos de amostras anômalas e de teor de fundo, observa-se que os máximos contrastes são obtidos nas frações com granulometrias intermediárias, entre 80 e 200 mesh, mesmo que essas frações não apresentem os teores absolutos mais altos. Esses experimentos também mostram que o contraste pode ser mais acentuado para o $CxMe$ que para o Me_{total} (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Os minerais primários resistentes tendem a se concentrar nas frações mais grossas do sedimento. Um exemplo desse tipo de situação está ilustrado na figura 8.19, com o Be mostrando o

maior contraste nas frações grossas, onde está presente na forma de berilo, enquanto os contrastes mais fracos das frações finas devem-se ao Be contido nas argilas. A maioria dos minerais-minério resistentes está concentrada na fração densa; assim, quando se prospectar Sn, serão obtidos valores relativos muito maiores pela análise dos concentrados de minerais densos, onde se concentra a cassiterita detritica. Para que o contraste possa ser salientado, é necessário investigar a presença do mineral problema nas áreas mineralizadas e nas encaixantes estéreis. Se ele ocorrer em ambos os casos, as semelhanças entre as duas situações certamente dificultarão as conclusões. Desse modo, o teor de fundo regional do Sn na forma de cassiterita, que ocorre nas rochas como um mineral-minério, é normalmente muito baixo, enquanto o teor de fundo de Cr, na forma de cromita, que ocorre como acessório em rochas ultramáficas, pode ser alto.

Em Americano do Brasil, Goiás (Barringer, 1976), os teores máximos de Cu, Ni, Co e Cr ocorrem próximos da mineralização com um corte bem definido a montante. Uma cauda de dispersão prolonga-se por cerca de 3 km a jusante da mineralização, com os teores decrescendo com a distância e caindo até o teor de fundo (figura 8.20).

Tabela 8.7 – Distribuição de teores de Cu, Pb e Zn em diferentes frações granulométricas dos sedimentos de drenagem, com ataque $HCl+HNO_3+HClO_4$. Jazida Santa Maria, RS. Seg. Licht (1982).

Amostra	Fração (mesh)	Peso (%)	Cu (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)	Mn (ppm)	Fe (%)
1	>80	92,6	24	24	34	0,20	2,50
	<80 >150	3,2	90	24	68	0,12	3,10
	<150	4,2	174	38	284	0,18	3,40
2	>80	94,0	20	150	140	0,19	4,50
	<80 >150	2,0	26	66	180	0,16	1,98
	<150	4,0	60	124	546	0,24	3,60
3	>80	93,9	8	182	118	0,26	2,00
	<80 >150	2,3	44	244	532	0,34	1,40
	<150	3,8	66	154	254	0,22	0,97
4	>80	98,3	14	102	46	0,32	1,87
	<80 >150	0,70	38	88	138	0,16	2,32
	<150	1,0	104	144	394	0,33	2,38
5	>80	99,1	4	16	24	0,08	0,53
	<80 >150	0,4	82	62	152	0,14	2,80
	<150	0,5	124	94	580	0,19	2,76

Tabela 8.8 – Conteúdo de Zn e Zn+Cu+Pb trocáveis em diferentes frações granulométricas em sedimentos de drenagem. New Brunswick, Canadá. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Fração (mesh)	Peso %	Zn total (ppm)	cxMe (ppm) (Zn, Cu, Pb)
<8 >32	65	500	6
<32 >80	35	500	15
<80 >115	4	800	25
<115 >200	3	800	45
<200	3	1.000	75

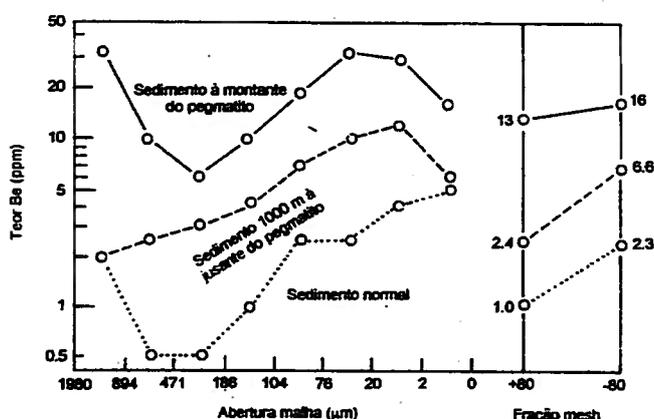


Figura 8.19 – Teores em Be de diversas frações granulométricas em sedimentos de drenagem em Ishasha, Uganda. Seg. Debnam e Webb (em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

8.4.5c Padrões de decaimento

O padrão de decaimento nas anomalias dos sedimentos de drenagem será aproximadamente semelhante, não importando se os teores anômalos ocorrerem sob a forma de grãos detríticos ou como precipitados de origem hidromórfica. Por outro lado, o decaimento e a persistência dessas anomalias são bastante influenciados pelos seguintes fatores:

- o contraste na fonte;
- a introdução do metal na drenagem;
- diluição pelo acréscimo de material erodido das margens ou pelo aporte de sedimento dos tributários "estéreis".

Quando houver a lavagem da fração fina e rica em metais, os decaimentos serão rápidos Govett (1961, em Rose, Hawkes e Webb, 1979); já quando ocorrer a acumulação da fração fina, os decaimentos serão lentos e a anomalia persiste por grandes distâncias (Rose *et al.*, 1970).

Outro fato que necessita ser considerado é que as taxas de erosão podem variar bastante no interior de uma bacia de drenagem, principalmente quando se trata de bacias com grandes dimensões, que contenham rochas com diferentes resistências ao intemperismo e assim erodidas em taxas específicas. Essa diversidade tem influência direta na abundância dos elementos acridos ao ambiente

O teor do metal nas barras ao longo do canal ativo da drenagem é também importante na determinação da persistência das anomalias dos sedimentos. Na maioria dos casos, esse fator relaciona-se com a origem aluvial ou coluvial dessas barras. Em alguns casos, as drenagens são bordejadas por uma planície aluvial, que contém um conteúdo metálico igual ao teor anômalo dos sedimentos ativos. Nessas áreas, a persistência de uma anomalia depende da distância entre as confluências de drenagens "estéreis" e o seu tamanho, em comparação com a drenagem anômala. Quando as barras são compostas principalmente por colúvios dos vales adjacentes, ou quando a diluição da anomalia nos sedimentos começa logo que a drenagem anômala deixa a área-fonte, as caudas de dispersão nas drenagens podem ser drasticamente reduzidas.

A mineralização sulfetada de Americano do Brasil, Goiás (Barringer, 1976), foi indicada por altas concentrações de Cu, Ni, Co e Cr nos sedimentos ativos de drenagem. O Cr relaciona-se com o dunito e o peridotito, que são as rochas hospedeiras dos sulfetos disseminados; o Cu e o Co estão relacionados predominantemente com os sulfetos, e o Ni relaciona-se tanto com a mineralização sulfetada quanto com as litologias ultramáficas.

8.4.5d Intensificação de anomalias

Dependendo do modo de ocorrência do metal, o efeito da diluição pode ser artificialmente minimizado no laboratório, com técnicas de preparação de amostras que separem o material estéril, que age como diluente, dos componentes de interesse. Anomalias muito persistentes de F foram obtidas nos sedimentos das drenagem que

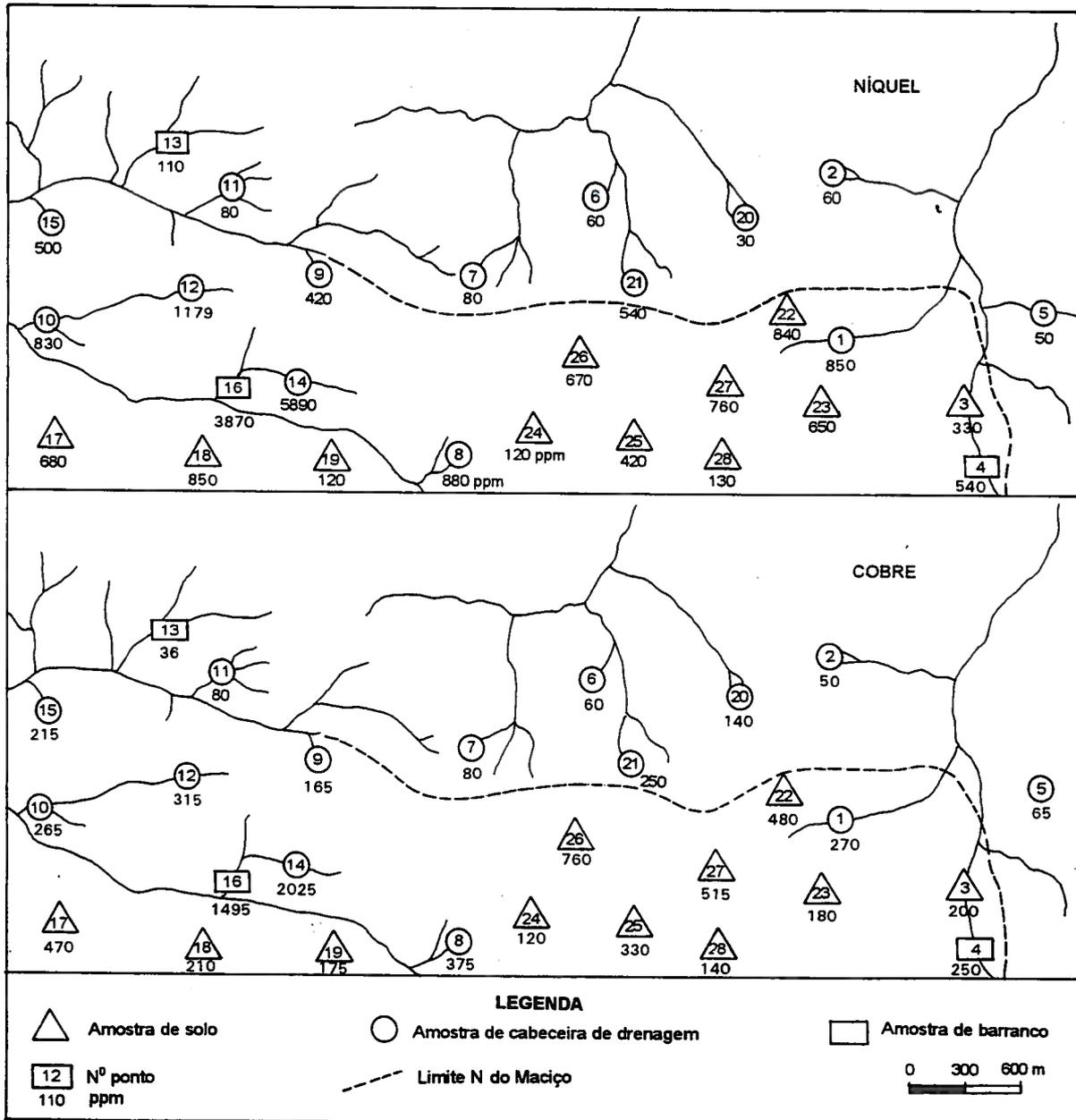


Figura 8.20 – Distribuição dos teores de Ni e Cu em amostras de solo, cabeceiras de drenagem e barranco, no maciço básico e ultrabásico de Americano do Brasil, GO. Seg. Ribeiro et al. (1986).

cortam o depósito de fluorita do Brás, Paraná, quando a fração não-magnética dos concentrados de bateia foi analisada, após ataque por ácido clorídrico 0,01N (Ramos, M.M. inédito) (figura 8.21). Descrições acerca do uso dos minerais pesados com essa finalidade estão em Leake e Smith (1975), Overstreet (1962, em Rose, Hawkes e Webb, 1979) e Bell (1976). As anomalias de minerais densos são capazes de decair muito rapidamente nas áreas

onde as rochas estéreis contenham minerais densos como acessórios abundantes, tais como ilmenita, granada, magnetita, zircão e monazita.

Sob essas circunstâncias, os concentrados obtidos terão grandes volumes diluindo a presença dos minerais densos de interesse. As anomalias poderão ser intensificadas com métodos de separação magnética ou eletrostática, ou por procedimentos analíticos seletivos.

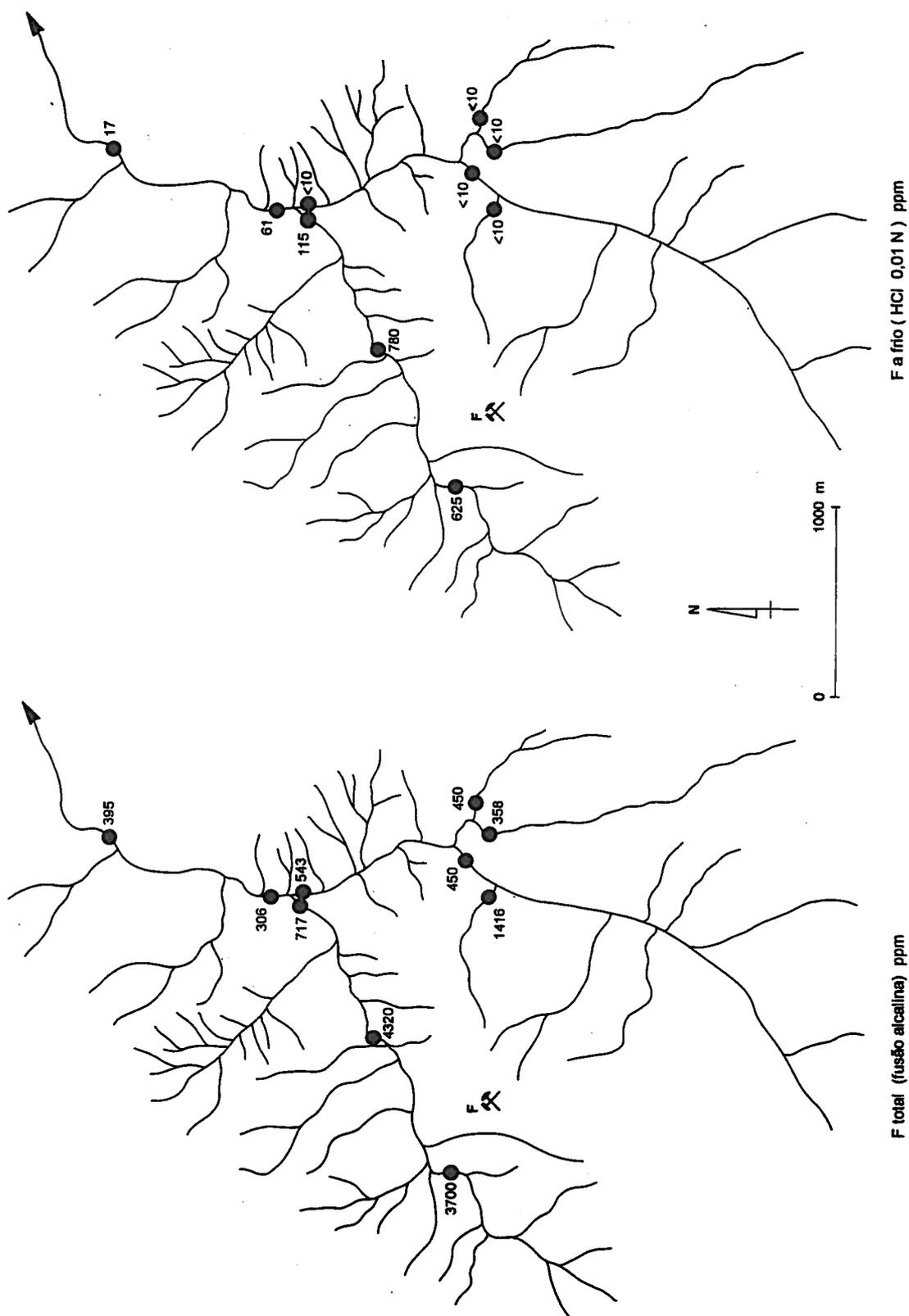


Figura 8.21 – Intensificação de anomalias de flúor, pela utilização de ataques químicos diversos, em amostras da fração não-magnética de concentrados de basteia. Prospecto do Brás, PR. Seg. Ramos, M.M. (inédito).

Algumas anomalias não são identificáveis pela simples análise dos sedimentos totais, sendo, porém, facilmente detectadas pelos concentrados mineralógicos obtidos com a bateia. Alguns minerais detríticos são preferencialmente enriquecidos nas frações clásticas finas dos sedimentos de drenagem.

Análises da fração menor que 80 mesh dos sedimentos das drenagens que cortam um carbonatito na Zâmbia mostraram que as anomalias de Nb, na forma de pirocloro, estendiam-se por 20 km até a confluência com a drenagem de ordem maior (Watts et al., 1963, em Rose, Hawkes e Webb, 1979). A persistência dessa anomalia foi atribuída ao fato de a drenagem anômala correr, em grande parte de seu curso, através de uma planície aluvionar com baixa energia de transporte.

Alguns minerais detríticos leves, como por exemplo o berilo, não podem ser efetivamente separados do quartzo, o qual serve como principal diluente mineral nos sedimentos. Mesmo assim, sob condições apropriadas, a anomalia pode ser detectada a grandes distâncias.

Outra técnica utilizada para intensificar anomalias é a aplicação de extrações seletivas para os elementos contidos nos óxidos de Fe e Mn. Segundo Carpenter e Hayes (1979), os conceitos geoquímicos que dão a base para o uso das coberturas de óxidos de Fe-Mn como meio amostral são muito simples. Durante o intemperismo, o Fe^{2+} e Mn^{2+} são liberados para as águas de percolação e subterrâneas. Nas vizinhanças de um depósito sulfetado que esteja sendo oxidado, também há a liberação de teores anômalos de Cu^{2+} , Zn^{2+} e outros íons metálicos. Quando as águas subterrâneas entram em

contato com águas de drenagens superficiais, os óxidos de Fe-Mn precipitam, capturando e coprecipitando outros íons disponíveis. A determinação das abundâncias de Cu, Zn e outros metais, em relação ao Mn e/ou Fe, permite que se identifique o ponto onde as águas subterrâneas enriquecidas em metais surgiram à superfície.

Carpenter e Hayes (1979) demonstraram que amostras de filmes de óxidos de Fe-Mn, que recobriam os seixos das drenagens a jusante da mina Magruder, Georgia, USA, estavam muito enriquecidas em Cu, Pb, Zn com relação ao mesmo material a montante da mina. As análises feitas com ácido oxálico e HCl (1:4) mostraram fortes anomalias a jusante da mina, o que não ocorreu com as análises feitas após abertura com cloridrato de hidroxilamina. As anomalias obtidas com os ataques por ácido oxálico e HCl (1:4) mostraram uma persistência de 3 km a jusante da mina Magruder.

Carpenter *et al.* (1975, em Rose, Hawkes e Webb, 1979) e Whitney (1975) descreveram o caso de teores anômalos de Cu e Zn obtidos por extração total na fração menor que 80 mesh de sedimentos de drenagem, e que foram detectados até apenas 1,5 km da fonte. Já os teores anômalos obtidos por extração com cloridrato de hidroxilamina específica para óxidos de Fe e Mn, persistiram por mais de 5 km. Para o Pb, nenhuma anomalia foi observada nos óxidos de Fe e Mn.

Outras frações especiais ou tipos de sedimentos de drenagem que podem aumentar os contrastes são as frações orgânicas dos sedimentos e a matéria em suspensão nas águas (Brundin e Nairis, 1972; Perhac e Whelan, 1972).

Tente de novo. Fracasse de novo.
Fracasse melhor.
Samuel Beckett
(1906 - 1989)

9 PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA

Um programa de prospecção geoquímica bem planejado deve ser executado em uma sequência lógica, onde cada fase é mais detalhada e tem maior poder de discriminação da fonte anômala que a fase precedente. Desse modo, um máximo de área é coberto com um mínimo de custo, descartando áreas desfavoráveis com facilidade e velocidade. Segundo Closs L.G. (1986), uma campanha de exploração geoquímica se constitui em quatro componentes básicas, que levam em consideração os seguintes aspectos:

- **Concepção** – Tipo de alvo ou mineralização procurado, a escala e o tipo de trabalho, as condições fisiográficas acerca do tipo de intemperismo e solo, o material disponível para amostragem, a mobilidade dos elementos de interesse e as técnicas analíticas mais adequadas e disponíveis;
- **Amostragem** – Técnicas de campo, registro de parâmetros descritivos de campo, representatividade da amostragem e quantidade e densidade média de amostras por unidade de área;
- **Análise** – Preparação das amostras, análise química, qualidade dos dados analíticos e forma de registrar os resultados;
- **Interpretação** – Classificação dos dados, apresentação dos dados, comparação com outros tipos de dados, como geofísica ou unidades litológicas, identificação das áreas consideradas como prioritárias para o detalhamento das informações e continuidade dos trabalhos de exploração.

Todos esses processos e variáveis estão envolvidos no objetivo fundamental da exploração geoquímica, que é o de obter a discriminação de áreas estereis e mineralizadas.

9.1 Importância dos estudos geoquímicos orientativos

Pequenas variações nas condições ambientais e geológicas podem produzir modificações radicais na resposta dos elementos aos métodos geoquímicos. Por isso, ao serem abordadas novas áreas, a realização de *estudos geoquímicos orientativos* é vital para o sucesso da investigação, principalmente naquelas áreas onde não estejam disponíveis quaisquer informações ou experiências anteriores de exploração geoquímica. Um estudo geoquímico orientativo deve ser planejado sem idéias pré-concebidas, pois só assim ele será capaz de fornecer as respostas que permitam selecionar as técnicas mais apropriadas para cada depósito e para os espaços geológico, fisiográfico e geoquímico nos quais esteja inserido, fornecendo as informações necessárias para embasar tecnicamente um levantamento sistemático.

Como um estudo geoquímico orientativo é uma investigação preliminar, concebida para otimizar o planejamento de um levantamento sistemático, a intenção é testar procedimentos que maximizem o contraste de anomalias significativas e minimizem a quantidade das não-significativas, tudo isso pelo menor custo.

A realização de um estudo geoquímico orientativo deve responder às seguintes questões básicas:

- Quais os processos de dispersão ativos na área?
- Quais os meios amostrais disponíveis?
- Que meio amostral deve ser utilizado?
- Como devem ser coletadas as amostras?
- Qual deve ser o espaçamento da amostragem?
- Como as amostras devem ser preparadas?
- Como as amostras devem ser analisadas?
- Qual a suíte de elementos a ser analisada?

- Qual deve ser a forma de interpretação e apresentação dos dados?

Um estudo geoquímico orientativo deve ser executado sobre um depósito ou ocorrência mineral que não tenha sido perturbado ou contaminado pela ação do homem, de modo que sejam observadas as feições de dispersão e o comportamento geoquímico dos elementos na sua condição original. O alvo dos estudos geoquímicos orientativos e a região envolvente devem ser bem conhecidos sob o ponto de vista geológico, estrutural e fisiográfico, e essas características devem refletir aquelas da região problema. Os detalhes dos estudos geoquímicos orientativos variam com o tipo de mineralização procurado, a escala e o estágio dos trabalhos de prospecção e com o tipo de material disponível para amostragem.

O meio amostral ideal deve obedecer às seguintes exigências:

- Acumular e concentrar elementos ou substâncias que estejam intimamente relacionados com o corpo mineralizado;
- Ser abundante na área pesquisada;
- Ser fácil e rapidamente amostrado no campo;
- Fornecer um amplo halo de dispersão secundário ou uma longa cauda de dispersão dos elementos ou substâncias relacionados com a mineralização, que crescem ou decrescem de forma previsível em direção aos corpos de minério;
- Ser capaz de revelar a presença de concentrações minerais não-aflorantes e encobertas por solo ou rocha estéril;
- Ser fácil de analisar.

Amostras de rocha, mineralização, solo, sedimentos ativos e inativos das drenagens, água e vegetação podem ser coletadas e analisadas em diversas posições com relação ao alvo da investigação. Amostras próximas e distantes do alvo servirão para medir o comprimento e persistência dos halos de dispersão primários e secundários. Amostras da mineralização e de litologias estéreis serão utilizadas para comparar os contrastes e a forma de ocorrência dos elementos formadores do minério. Amostras de várias profundidades servirão para visualizar a migração dos elementos nos processos hipogênicos, no caso de amostras de rocha mineralizada, ou dos processos supergênicos de pedogênese, no caso de amostras de solo. Amostras separadas em diversas frações granulométricas de densidade ou de suscetibilidade magnética serão utilizadas para conhecer o modo e a forma de ocorrência dos elementos farejado-

res, ou indicadores da mineralização-alvo. É lógico que nem todas essas técnicas serão empregadas em qualquer estudo geoquímico orientativo. Elas serão selecionadas de acordo com as características do alvo e com os propósitos da investigação.

Essa é uma razão fundamental para que haja um planejamento racional do estudo geoquímico orientativo, já que cada estação de amostragem pode gerar uma quantidade muito grande de subamostras, cada qual representando profundidades, distâncias ou frações específicas, nas quais várias técnicas de preparação e análise serão aplicadas para a determinação de diversos elementos químicos. Com isso, a quantidade de alíquotas a analisar e os dados a interpretar crescem geometricamente.

É indiscutível que a decisão de executar um estudo geoquímico orientativo representa um investimento relativamente elevado, mas será sempre um dispêndio reduzido quando comparado com o investimento total de um projeto de prospecção. Isso é particularmente verdadeiro quando forem adotados procedimentos amostrais e analíticos arbitrários e inadequados, fazendo com que o projeto seja inconclusivo e signifique um grande desperdício de recursos.

Apesar da importância dos estudos geoquímicos orientativos, a bibliografia não é muito rica em exemplos de investigações desse tipo.

Frizzo (1991) salientou que os dados e as informações de procedimentos de campo, laboratório e de interpretação de dados constam dos artigos técnicos e relatórios ostensivos de diversas organizações. Por isso, indicou a possibilidade de serem recuperadas as informações de todas as fontes bibliográficas disponíveis, associadas e comparadas segundo critérios morfoclimáticos, geológicos e geoquímicos. Por isso, Frizzo (1991) apresentou um modelo de ficha de coleta dos dados, preparada para posterior digitação e tratamento dos dados em microcomputador. A ficha divide-se em:

- Área de características: contém 14 campos que permitem o registro de informações acerca de região, clima, precipitação pluviométrica, topografia, tipo e densidade de vegetação, litologias, tipos de solos, elementos químicos e tipos de mineralização, materiais amostrados, elementos analisados, tipo de análise e extração, finalidade do estudo, referência bibliográfica e disponibilidade dos dados originais;
- Área de resultados: contém 17 campos relacionados a material amostrado, ordem e bacia

de drenagem, espaçamentos das estações de amostragem, variação sazonal, horizontes do solo, profundidade de amostragem, quantidade de amostras, frações granulométricas, magnéticas e minerais, preparação, análise e extração, elementos químicos, associações geoquímicas, métodos estatísticos e apresentação dos resultados.

9.1.1 Estudos litogeoquímicos orientativos

Uma investigação desse tipo pode ser planejada (tabela 9.1) para embasar dois tipos de levantamentos:

- a. campanhas de amostragem sistemática de rocha aflorante em regiões com coberturas de solo ou vegetação inexpressivas, para a delimitação de alvos de prospecção;
- b. Campanhas de amostragem de testemunhos de sondagem e amostras-canal em galerias, para conhecimento dos halos geoquímicos primários e subsidiar a locação de sondagens exploratórias de ampliação de reservas em serviços de geologia mineira.

Deve ser dispensado um cuidado especial à amostragem, pois a variabilidade das feições mineralizadas pode comprometer as conclusões da investigação; assim, o tipo, volume e método de coleta devem ser estabelecidos durante o estudo geoquímico orientativo.

As amostras compostas por pequenos fragmentos coletados aleatoriamente e que representem uma área são preferíveis às amostras pontuais, pois as anomalias de fuga são comumente localizadas ao longo de fraturas, e os teo-

res dos elementos de interesse são erraticamente distribuídos na escala de amostra de mão. Do mesmo modo, as amostras de no mínimo um metro de testemunhos de sondagem são preferíveis às pontuais.

Evidente que em situações especiais, amostras de materiais de veio, óxidos de ferro e outros tipos de materiais especiais devem ser coletadas, tanto nas áreas mineralizadas quanto nas estéreis, possibilitando a comparação dos teores absolutos, contraste e modo de ocorrência dos elementos. Um conjunto amplo de elementos químicos deve ser selecionado e ter sua aplicabilidade testada durante o estudo geoquímico orientativo, já que certos elementos farejadores são adequados apenas para certos distritos ou províncias geoquímicas.

As técnicas de pesquisa dos halos geoquímicos primários de Beus e Grigorian (1977), Yanishevsky (1965) e Boyle (1982) devem ser sempre consideradas, visando ao estabelecimento da composição e posição relativa dos halos geoquímicos primários com a mineralização.

Em Tennant Creek, no norte da Austrália, formações ferríferas magnetíticas abrigam mineralizações de altos teores de Cu-Au-Bi. Entretanto, apenas uma pequena proporção desses corpos magnetíticos na área contém mineralizações econômicas. Stoltz *et al.* (1994) relataram uma investigação realizada sobre uma grande quantidade de corpos visando identificar a assinatura geoquímica dos que contêm mineralização aurífera. Concluíram que teores elevados de apenas um elemento, como Pb ou Cu, não podem ser usados como indicação da presença de mineralização de Au, mas que a pre-

Tabela 9.1 – Fatores a serem avaliados em um estudo geoquímico orientativo. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

1. Tipo de amostras (rocha, material de veio, comparação com sedimentos de drenagem e solos).
2. Tamanho e características das amostras (grande volume, compostas, canal, testemunhos de sondagem).
3. Melhores elementos indicadores (elementos maiores da mineralização, elementos farejadores, elementos correlacionados para utilização de razões).
4. Aplicabilidade do uso de fases minerais ou materiais individualizados (óxidos de ferro, sulfetos, biotita, magnetita, etc.).
5. Efeitos do intemperismo, litótipos, alteração hidrotermal e outras variáveis geológicas para determinação de teor de fundo e limiares de anomalias.
6. Forma, dimensões e homogeneidade das anomalias e reprodutibilidade em um único local de amostragem.
7. Método de ataque e análise das amostras (ataque forte, ataques seletivos para óxidos ou sulfetos).
8. Fontes de contaminação (metais de equipamentos de coleta e sondagem ou de britagem e moagem, poeira).

sença de altos teores de dois ou mais elementos como Cu, Au, Bi, Mo ou Pb podem melhorar a discriminação.

O valor da razão $[100Zn/(Zn+Pb)]$ fornece um critério adicional para essa discriminação. Os corpos estéreis se caracterizam por valores muito elevados dessa razão (entre 90 e 100), enquanto os mineralizados têm uma grande variabilidade desse índice (entre 0 e 100). Os valores de 0 a 10 desse índice têm uma grande probabilidade de conterem mineralização aurífera associada.

No jazimento niquelífero de O'Toole, em Fortaleza de Minas, Taufen e Brenner (1987) definiram no diagrama triangular Ni-Cu-Zn (figura 9.1) um estreito campo delimitado por altos teo-

res de Ni e Cu e baixo Zn, que abrigou as amostras de *gossans* verdadeiros.

Segundo os autores, isso é explicado pelo enriquecimento em Cu nos minérios primários de pentlandita-pirrotita-calcopirita, que produzem os *gossans* verdadeiros, contra teores comparativamente baixos de Cu nas rochas máficas e ultramáficas, fontes dos falsos *gossans*. Soluções ácidas (com pH próximo de 3,0), produzidas pela oxidação e intemperismo dos minérios sulfetados, lixiviam o Zn, causando seu empobrecimento nos *gossans*. O intemperismo das rochas máficas e ultramáficas não sulfetadas não produz as soluções ácidas e, assim, os falsos *gossans* gerados são ricos em Zn. Por outro lado, o Pd e a Pt também provaram ser de grande utilidade

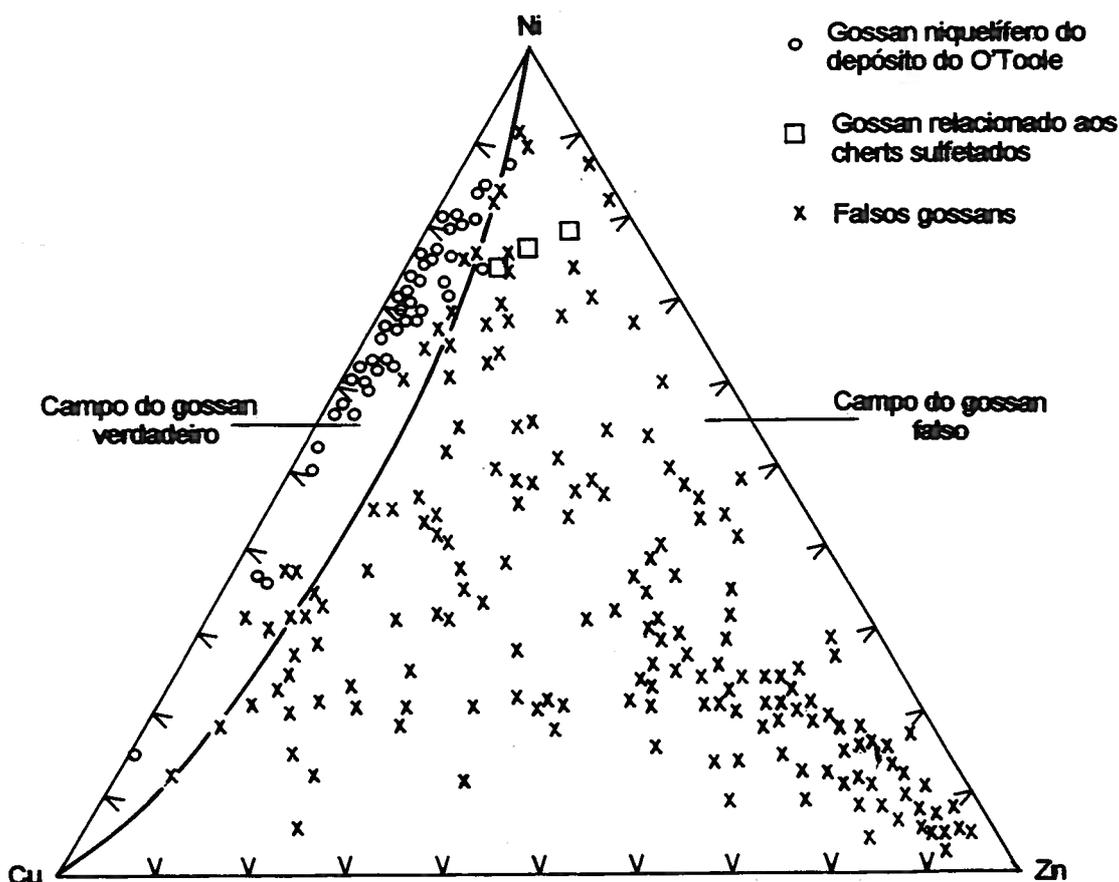


Figura 9.1 – Diagrama triangular Ni-Cu-Zn utilizado para discriminar verdadeiros e falsos gossans em Fortaleza de Minas. Seg. Taufen e Brenner (1987).

na discriminação de *gossans* falsos e verdadeiros no *greenstone belt* de Fortaleza de Minas. Os verdadeiros invariavelmente contêm mais que 100 ppm Pd; geralmente, contêm mais que 100 ppm Pt e, em alguns casos, vários ppm de ambos os metais. Já os falsos *gossans*, raramente contêm mais que 60 ppb de Pt ou Pd.

9.1.2 Estudos geoquímicos orientativos de solo

A natureza residual ou transportada da cobertura é a primeira questão a ser respondida por um estudo geoquímico orientativo de solos, mesmo que, em alguns locais, seja difícil discriminar solos residuais dos transportados.

Um estudo geoquímico orientativo é iniciado com a abertura de uma série de poços para a coleta de perfis verticais do solo. Esses poços devem ser dispostos ao longo de perfis perpendiculares à direção principal da mineralização. A área não-mineralizada deve também ser amostrada. Se o depósito for estreito e os elementos do minério forem pouco móveis, é recomendável

a escavação de uma trincheira ortogonal à ocorrência. As escavações devem, sempre que possível, atingir o substrato, especialmente se ainda permanecerem dúvidas quanto a natureza residual ou transportada da cobertura (tabela 9.2).

A descrição detalhada das escavações e a amostragem do perfil completo devem ser realizadas por meio de amostras-canal. As amostras devem sempre obedecer aos limites dos horizontes do solo, mas nenhuma amostra deve representar mais que 30 cm da seção. Assim, se um horizonte tiver 75 cm de espessura, serão coletadas três amostras.

Análises nas frações < 40, < 80 e < 125 mesh para o elemento predominante na mineralização e para os indicadores ou farejadores associados são, em geral, suficientes para mostrar os contrastes da anomalia. Como orientação da suite de elementos associados à mineralização, é interessante submeter algumas de suas amostras à análise multielementar (36 elementos por espectrografia de plasma) antes da execução do estudo geoquímico orientativo propriamente dito. As determinações analíticas devem incluir o teor do elemento total e o do solúvel a frio (cxMe), no caso de elementos extre-

Tabela 9.2 – Variação da distribuição dos teores de elementos químicos em solos em função da granulometria. Os elementos muito pouco móveis, na forma de minerais resistentes, concentram-se em uma faixa granulométrica específica, normalmente grossa. Já com os elementos móveis, presentes na forma hidromórfica e sorvida aos argilominerais e óxidos hidratados de Fe e Mn, seus teores se enriquecem nas frações mais finas onde se concentram seus hospedeiros. Independentemente das condições climáticas, esse comportamento se mantém de forma semelhante. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Mesh	µm	Elementos muito pouco móveis minerais primários resistentes (ppm)				Elementos móveis minerais secundários (ppm)				
		Cr Zimbabwe	Sn Malasia	Be Zimbabwe	Nb Zâmbia	Zn Inglaterra	Cu Zâmbia	Co Zâmbia	Ni Tanzânia	Mo S. Leoa
10	1.980		150							
20	894	3.000	2.100	70	500	200	20	6	600	20
35	471	4000	6.700	25	800	240	30	4	600	30
80	186	10.000	4.000	20	1.060	180	40	4	600	70
135	104	11.000	2.400	15	2.300	300	25	6	600	90
200	76	-	1.000	15	1.800	300	35	10	-	-
-	20	8.000	175	10	1.700	500	170	24	1.200	100
-	2	-	45	3	250	1.500	500	40	-	-

mamente móveis. A escolha do método analítico é baseada no modo de ocorrência dos metais em questão. Quando se tratar de elementos que ocorrem como minerais clásticos, facilmente identificáveis, é interessante que a mineralogia da fração pesada do solo seja examinada. Com base em todos esses experimentos, são então estabelecidas as técnicas de campo e selecionados os procedimentos de preparação e análise de amostras, que irão fornecer o máximo contraste efetivo da anomalia sobre o teor de fundo.

A coleta e a análise de todas as amostras pela metodologia selecionada fornecerão as informações acerca do horizonte, fração, técnica de preparação e análise mais adequada para que seja obtido um contraste adequado de anomalia pela maior distância possível (tabela 9.3).

Bruni e Silva (1978) executaram um estudo geoquímico orientativo, visando estabelecer os parâmetros prospectivos para a detecção de mineralizações de chumbo em solo residual, em uma seqüência carbonática do grupo Una (Bambu), na região de Morro dos Gomes, Bahia. Na rocha mineralizada, os teores atingiram 30% Pb, 0,45% Cu, 200 ppm Ag, 0,10 ppm Au e 400 ppm Zn.

Os autores apresentaram as seguintes conclusões:

- A profundidade de amostragem mais efetiva foi a de 20 a 40 cm;
- a fração granulométrica mais adequada foi a <40 mesh;
- a curva de isoteor 50 ppm Pb delimita a região mineralizada até uma distância de 60 m;
- as condições de pH e Eh do solo condicionam e inibem a dispersão hidromórfica dos metais na forma iônica, adquirindo uma maior importância a dispersão detrítica.

Ramos (1981) estudou o comportamento geoquímico de nove elementos em amostras de solo na ocorrência sulfetada da serra da Prata. O relevo montanhoso coberto por floresta subtropical úmida (mata atlântica) preservada faz parte da serra do Mar no estado do Paraná. A ocorrência de sulfetos apresenta teores elevados de Cu, Zn, Ag, Au e Sb. As amostras foram coletadas em duas profundidades, em uma malha regular, cujo centro coincidiu com a ocorrência-alvo da investigação, e em um canal na parede de dois poços, em intervalos iguais de 20 cm.

Tabela 9.3 – Principais fatores que devem ser avaliados em um estudo geoquímico orientativo de solos, residuais ou transportados. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

1. Maximização do contraste entre amostras em zona mineralizada e do teor de fundo;
2. Determinação dos elementos mais adequados indicadores ou farejadores;
3. Natureza da cobertura: <ul style="list-style-type: none"> a. residual <i>versus</i> transportada, mecanismos de transporte e direção; b. desenvolvimento do perfil do solo; c. variação dos elementos indicadores ou farejadores com a profundidade; d. efeitos de topografia, drenagem, vegetação, tipos litológicos.
4. Profundidade ótima para amostragem.
5. Fração ótima, de densidade ou granulometria (argila, silte, minerais pesados, etc.).
6. Procedimento analítico mais adequado: <ul style="list-style-type: none"> a. método de extração (total, fusão, ácido a quente, seletivo, etc); b. método analítico (limites de detecção, interferências, custos).
7. Amplitude dos teores, intensidade da amplitude nas proximidades da mineralização, amplitude de variação do teor de fundo.
8. Forma, extensão e homogeneidade da anomalia com o método analítico mais adequado, por meio de uma ou mais linhas de amostras que seccionem a mineralização.
9. Reprodutibilidade da amostragem e análise.
10. Possibilidades de contaminação.
11. Dimensões da malha de amostragem ótima.

O autor concluiu que a amostragem de solos no topo do horizonte B (de 0,80 a 1m de profundidade) em malha de 50 x 50 m seria a mais eficaz na delimitação dos halos de dispersão do Cu e Zn. Ambas as frações granulométricas (<40 >80 mesh e <80 mesh), com qualquer dos ataques utilizados (água-régia, ácido nítrico, EDTA, ácido clorídrico ou ácido ascórbico), delimitaram os halos de dispersão dos elementos a partir do alvo. O relevo muito acidentado não provocou deslocamentos nas anomalias nas encostas.

9.1.3 Estudos geoquímicos orientativos em drenagens

Da mesma maneira que o exposto para os estudos geoquímicos orientativos de solos, a execução de estudos orientativos nas drenagens é bastante recomendável nas áreas onde não se disponha de nenhuma informação acerca de parâmetros de dimensionamento de campanhas de amostragens de sedimentos de drenagem ou de águas superficiais. A aplicação dos resultados desses estudos devem se restringir rigidamente às áreas com características geológicas, geomorfológicas e climáticas semelhantes às da área problema (tabela 9.4).

Alguns critérios de posicionamento das estações de coleta e dos materiais a amostrar, bem como dos fluxos de processamento das

amostras para análise química, devem ser observados:

1. O espaçamento entre as estações de amostragem, em um estudo geoquímico orientativo em drenagens, deve ser de cerca de 50 m.

2. Em cada estação devem ser coletados os mais variados tipos de amostras, tais como a fração fina, a fração fina mais a fração grossa, a fração densa. Esses materiais devem representar localizações diversas, dentro do canal de drenagem, tais como leito ativo, barras em pontal e marginais e as margens.

3. A coleta em cada estação deve ser realizada, na medida do possível, em várias profundidades.

4. A análise para cada um dos elementos que serão testados como farejadores da mineralização deve ser feita por ataque total e por ataques seletivos, visando identificar o seu modo de ocorrência.

5. Devem ser individualizadas diversas frações específicas, como granulométricas, magnéticas, de densidade, para definição de três parâmetros básicos:

- intensificação do contraste da anomalia sobre o teor de fundo;
- persistência da anomalia;
- homogeneidade da anomalia.

6. Na medida do possível e dependendo do tipo de mineralização, devem ser efetuadas ob-

Tabela 9.4 – Fatores que devem ser avaliados em um estudo geoquímico orientativo em drenagens. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Sedimentos	Água
1. Melhores elementos indicadores, incluindo os constituintes maiores e os menores da mineralização.	
2. Material ideal: sedimentos de surgências <i>versus</i> de canais de drenagem.	Material ideal: águas superficiais <i>versus</i> águas subterrâneas.
3. Fração ideal: granulometria, densidade, fração orgânica	Para águas subterrâneas: diferenças entre aquíferos, controles do fluxo e disponibilidade dos pontos de coleta.
4. Ataque mais efetivo ou método de intensificação.	
5. Magnitude do contraste na fonte.	
6. Dimensões do padrão de decaimento para jusante: controles do padrão de decaimento.	
7. Teores nas barras e margens.	pH, Eh, precipitantes, solventes.
8. Teores de fundo dos elementos indicadores, faixa de variação relação com os litótipos.	
9. Correlação com os óxidos de Fe-Mn e matéria orgânica.	Correlação dos sólidos dissolvidos totais e elementos maiores.
10. Métodos analíticos – limites de detecção, precisão, exatidão e forma de ocorrência do elemento.	
11. Variações sazonais e temporais.	
12. Custos da amostragem e análise e tempo de espera para o recebimento dos resultados.	

servações mineralógicas, como distribuição granulométrica e morfológica dos grãos detríticos e dos minerais produzidos pelo intemperismo da mineralização e das encaixantes.

Araúz (1986) executou um estudo geoquímico orientativo direcionado aos sedimentos ativos de drenagem na Costa Rica, tomando como alvo a mina de ouro de Santa Clara. A coleta teve uma densidade média de 8 km²/amostra. Os sedimentos foram coletados e peneirados a úmido no campo e, após secagem no laboratório, nas malhas 40, 80 e 100 mesh. Foram analisados 51 elementos por ativação neutrônica, fluorescência de raios X e espectrofotometria de absorção atômica. O autor concluiu que:

- A peneira de 80 mesh é a que fornece melhores resultados em levantamentos geoquímicos sistemáticos;
- As amostras devem ser peneiradas a úmido no campo, considerando critérios técnicos e logísticos;
- Em escala de reconhecimento, recomendou a densidade de uma amostra a cada 25 km²;
- A posição da mina de Santa Clara é bem definida pelos halos de dispersão do Au, Ag, As, Sb, K, Rb e Cs.

Addas (1978) apresentou os resultados de um estudo geoquímico orientativo executado no vale do rio Ribeira, São Paulo. Das amostras de material aluvionar, foram analisadas as frações separadas por peneiração (frações <32 mesh, <80 mesh e <150 mesh) ou concentradas por bateia. O autor recomendou a seguinte metodologia para os trabalhos subseqüentes de prospecção geoquímica regional:

- a. Análise química: deveria ser realizada na fração granulométrica <80 mesh;
- b. Amostras, representando bacias de drenagem com cerca de 100 km² (rio Betari), não identificaram a presença de pequenas ocorrências como

a de Água Suja, mas sim de ocorrências de maior porte, como a mina de Furnas;

c. A concentração por bateia das aluviões de bacias de drenagem com área de 100km² mostrou enriquecimentos significativos para os teores de Pb, Zn e Sb. O Cu e o Fe sofrem grande influência dos diques de diabásio, por meio de enriquecimentos ligados à presença de silicatos ricos em Cu e de óxidos de ferro e magnetita. O Mn está invariavelmente enriquecido nas frações mais leves do sedimento que são descartadas durante o processo de bateamento.

d. Nas proximidades da fonte, os teores de Pb mais elevados estão na fração mais grossa. A dispersão nas frações mais grossas decresce mais rápida e abruptamente, enquanto, nas frações finas, o padrão é mais suave e alongado. (tabela 9.5).

e. Para os trabalhos de *follow-up*, foi recomendado o uso de amostras equidistantes de cerca de 600m a montante do ponto anômalo, com a coleta de apenas uma amostra nas bacias dos tributários.

9.2 Procedimentos em prospecção geoquímica

O sucesso da aplicação das técnicas de exploração geoquímica está em grande parte relacionado ao planejamento da metodologia operacional mais adequada aos objetivos específicos de cada levantamento.

A experiência tem demonstrado que a eficácia, precisão, rapidez e, principalmente, a qualidade de uma campanha de exploração geoquímica, além do adestramento dos coletores nas técnicas de coleta de amostras, dependem fundamentalmente da organização prévia do programa de amostragem e do registro das informações de campo (Linhares, 1991).

Tabela 9.5 – Dispersão dos teores de Pb a partir da ocorrência do Caraça Grande, vale do rio Ribeira. Para as amostras situadas a 950 e 1.450 m da ocorrência, os teores se estabilizaram no teor de fundo de cada fração granulométrica considerada. Dados seg. Addas (1978).

fração (#)	Junto à fonte	A 100m da fonte	A 250m da fonte	A 450m da fonte
< 32	130ppm	29ppm	24ppm	19ppm
< 80	30ppm	17ppm	13ppm	9ppm
< 150	25ppm	12ppm	11ppm	8ppm

9.2.1 Importância da amostra geoquímica

O objetivo de uma amostragem geoquímica é o de representar uma situação real composta por número infinito de pontos, por meio de uma quantidade finita de amostras. Esse conjunto de porções retiradas de uma situação global deverá ser o mais representativo possível, sob pena de falsear qualquer conclusão. Isso é particularmente crítico nos casos em que cada amostra represente uma situação específica e/ou de grande abrangência. Exemplos desses casos seriam as amostras de sedimentos de drenagem, ou de concentrados de bateia em levantamentos de reconhecimento, ou regionais de grande escala, nos quais cada amostra representa grandes áreas ou bacias de drenagem. Outro caso particularmente crítico é a amostragem pontual de rocha em galerias ou trincheiras, ou afloramentos, com vistas a definir o significado econômico do material amostrado.

Qualquer desvio das regras estabelecidas para a amostragem poderá levar a uma superestimação ou uma subestimação da área amostrada, produzindo gastos desnecessários em detalhamentos e amostragens posteriores em alvos não-significativos, ou então ao abandono de um alvo erroneamente considerado como desinteressante.

9.2.2 As responsabilidades e os deveres do amostrador

Foram expostos, anteriormente, os problemas que podem surgir de uma amostragem mal-conduzida. Esses problemas podem ter origem em erros de amostragem, em erros gerados na preparação e análise das amostras, como também em erros produzidos durante a manipulação e interpretação dos dados.

Interessam especialmente, neste momento, os erros decorrentes de uma amostragem indevidamente executada. Assim, nota-se que as responsabilidades do coletor das amostras são enormes, já que se encontram na base de todo um processo de decisão de investimentos financeiros. A localização precisa das estações de amostragem, o procedimento correto durante a coleta das amostras, os cuidados com as possibilidades de contaminação, a descrição precisa das condições e características das estações de amostragem e, finalmente, as conferências e cuidados durante o processo de embalagem e encaminhamento das amostras ao laboratório para

análise, constituem as responsabilidades do amostrador.

Um amostrador deve fazer mais que apenas coletar amostra, observando todos os fatos que escapam da normalidade que ocorrerem durante os trabalhos, fazendo as anotações na caderneta de campo para subsidiar as interpretações e conclusões do levantamento.

Os geoquímicos experientes executam essas tarefas de maneira adequada, já que estão cientes dos problemas resultantes de uma amostragem malfeita. Mas, no caso de amostradores inexperientes como, por exemplo, estudantes-estagiários, é essencial que eles sejam bem treinados e estejam conscientizados para todas as operações e, principalmente, para os problemas causados por negligência ou descuido. A situação é ainda mais crítica quando as equipes de amostragem são compostas por pessoal temporário, como moradores da região do projeto. Grande parte deles pode ser treinada por um geoquímico experiente, mas se não mostrar motivação e interesse, é mais conveniente que seja deslocado para operações de menor responsabilidade que a coleta das amostras.

Dependendo do tipo de levantamento, certas informações são da maior importância. Elas podem ser quaisquer mudanças na cor ou textura, ou granulometria do solo, ou do sedimento, a presença de matéria orgânica, de óxidos hidratados de ferro e de manganês, a espessura e a integridade do perfil de solo e de cada um dos horizontes, os movimentos da cobertura inconsolidada (rastejo do solo) e, evidentemente, quaisquer indícios de mineralização.

9.2.3 Atividades de escritório

Os responsáveis pela execução dos trabalhos de campo deverão dispor de bases planimétricas elaboradas com os níveis de precisão compatíveis com as escalas dos levantamentos. Esses mapas-base preliminares devem ser elaborados em papel transparente copiativo estável, servindo como base para as etapas de planejamento e amostragem, bem como para a interpretação e apresentação das conclusões no relatório do trabalho. A partir desse mapa-base preliminar, serão produzidos os seguintes mapas:

a. mapa de planejamento da amostragem – conterá a posição e sigla de cada estação de amostragem;

b. mapas de trabalho – tantas cópias quantos forem os amostradores e onde estarão

predefinidas as áreas de atuação de cada equipe de amostragem. Esses mapas receberão todas as informações coletadas durante os trabalhos de campo, sejam as de atualização cartográfica, sejam as alterações de posicionamento das estações originais de amostragem.

c. mapa-base final – originário do mapa-base de campo, e após todas as retificações e complementações obtidas nos trabalhos de campo, servirá como referência para todos os mapas finais, tais como o mapa de estações de amostragem, o mapa de distribuição de cada elemento analisado e os mapas de áreas anômalas. Deverá, por isso, ser desenhado em papel copiativo estável.

Quando houver possibilidade de uso de bases cartográficas em meio digital, a quantidade de mapas irá se reduzir. Isso trará vantagens de atualização imediata das informações contidas nos mapas de campo, como as eventuais alterações de posição das estações de amostragem.

Além dos mapas serão usadas fotografias aéreas na complementação das informações cartográficas e, principalmente, como recurso adicional de orientação e de localização das estações de amostragem no campo.

9.2.3a Programação de amostragem

A programação das estações de amostragem deve ser feita com auxílio do mapa-base preliminar de trabalho e do mapa geológico. Elas serão distribuídas conforme a distribuição das diferentes litologias, densidade e padrão da rede hidrográfica, densidade e representatividade da amostragem, de acordo com as indicações dos estudos orientativos executados na área ou da experiência acumulada.

As amostras poderão ser codificadas por duas letras que identifiquem o seu coletor, seguidas de quatro algarismos em ordem numérica crescente. A sigla MR-0337 representaria a amostra número 335 coletada por Mário Ribeiro.

É interessante que a numeração das estações de amostragem no mapa siga um esquema como:

- Os setores deverão abranger sempre bacias de drenagem completas;
- A numeração das amostras deverá iniciar no canto SW do mapa, deslocando-se para N de acordo com o padrão da rede de drenagem.
- Na identificação das amostras de solo em malha, é possível uma codificação livre (por exemplo por coordenadas locais), desde que haja uma tabela de conversão para a codificação proposta para as demais amostras.

Essa técnica de planejamento das estações de amostragem fará com que elas sejam agrupadas em seqüência numérica. Essa distribuição organizada, além de acelerar o processo de desenho dos mapas geoquímicos quando se utiliza um traçador gráfico (*plotter*), facilita também a percepção de discrepâncias analíticas devidas a:

- erros de localização das estações;
- erros analíticos por contaminação ou falha técnica;
- erros de amostragem.

9.2.3b Controle de qualidade

As amostras para o controle de qualidade são programadas e incluídas em lotes com quantidade de amostras preestabelecida, permitindo a verificação periódica da qualidade das técnicas de amostragem e analíticas.

A *precisão de amostragem* é controlada através de *amostras replicatas*, que são duas amostras diferentes coletadas no mesmo local. A amostra original e sua replicata receberão números diferentes e consecutivos, como, por exemplo, FB-610 (FB-611).

A *precisão analítica* é controlada através de *amostras duplicatas*, que são amostras normais divididas em duas porções. Essas duas porções, original e duplicata, receberão uma numeração diferente e consecutiva, por exemplo, RJ-020 [RJ-021].

As *tendências do laboratório ao longo do tempo* são controladas por meio de *amostras-padrão*, inseridas nos lotes remetidos ao laboratório. Essas amostras padrão têm teor conhecido e recebem uma identificação normal dentro da seqüência dos lotes.

As amostras replicatas e duplicatas serão obtidas no campo, enquanto a amostra-padrão será inserida posteriormente nos lotes, já no escritório.

Já foi visto que os controles de qualidade devem ser estabelecidos sobre amostras-controle, distribuídas aleatoriamente na seqüência de coleta. Quando isso não for possível, as amostras-controle podem seguir uma numeração predefinida e regular. Os números destinados aos três tipos de amostras-controle deverão ser antecipadamente reservados e se repetirão em intervalos regulares e, obviamente, sem o conhecimento do laboratório (tabela 9.6). Os números imediatamente inferiores aos das amostras replicatas e duplicatas identificam as amostras originais, que constituirão os respectivos pares.

Tabela 9.6 – Exemplos de números de campo não-aleatórios destinados a amostras-controle em campanhas de amostragem geoquímica. Modif. Ramos e Licht (1985).

REPLICATA	015	055	095	135	175	215	255	295	335	375	415
DUPLICATA	025	065	105	145	185	225	265	305	345	385	425
PADRÃO	035	075	115	155	195	235	275	315	355	395	435

9.2.3c Fichas padronizadas para amostragem geoquímica

A padronização da coleta de informações de campo é uma parte fundamental de um projeto de prospecção, e reveste-se da maior importância, já que visa a homogeneização e a objetividade na coleta de dados. Além disso, permitirá a plena utilização das técnicas e aplicativos computacionais e de geoprocessamento para a interpretação dos dados do projeto.

Para facilidade de operação no campo, as fichas de campo para amostragem geoquímica devem ser agrupadas em forma de cadernetas de capa dura e conter dois tipos de dados e informações:

a. informações descritivas – caracterizam o tipo de prospecção geoquímica realizada e o ambiente de amostragem; descrevem o tipo e a fonte da amostra, tipo e profundidade do material coletado, pluviosidade durante a coleta, tipo de vegetação, situação topográfica da amostra;

b. informações específicas – para amostras de sedimentos ativos de drenagem, concentrados de bateia e água, descrevem a largura e profundidade do rio, velocidade, nível, cor e turbidez da água, área da bacia de drenagem, posição da amostra no leito, tipo, cor e composição granulométrica aproximada do sedimento, volume original e peso do concentrado; para amostras de solo, descrevem o horizonte e o tipo de solo amostrado.

O coletor das amostras é o responsável pelo preenchimento das fichas de campo e pela sua conferência para minimizar os erros. A ficha de campo deve ser preenchida no local da coleta, usando caneta esferográfica azul ou preta, com letras maiúsculas de imprensa, na forma mais clara possível, de modo a tornar desnecessária qualquer transcrição posterior de dados no escritório.

9.2.4 Atividades e operações de campo

O deslocamento das equipes de amostragem para o campo deve ser antecedido pela:

- preparação do material e documentos de campo;
- preenchimento de um controle do fluxo da amostragem geoquímica, desde o momento da coleta até o envio ao laboratório;
- reprodução de cópias heliográficas do mapa preliminar de trabalho em número suficiente para todos os amostradores;
- transferência das estações de amostragem programadas no mapa preliminar de trabalho, para as fotografias aéreas com lápis dermatográfico ou decalque em poliéster;
- numeração antecipada dos sacos de amostragem, com pincéis atômicos ou tinta indelével;
- aquisição de materiais de consumo, como fitas plásticas, tintas *spray*, papel medidor de pH, bússolas, balizas, pás, enxadas, etc.

O(s) primeiro(s) dia(s) de campo deve(m) ser dispendido(s) em atividades de reconhecimento (principalmente quando se tratar de levantamento em escala regional ou de semi-detalle), o que possibilitará a verificação dos principais acessos e feições geográficas importantes, que servirão de auxílio à navegação e para a localização das estações de amostragem.

As amostras podem ser armazenadas em sacos de algodão cru ou plástico. Os sacos de plástico apresentam a desvantagem de não permitirem a secagem da amostra, o que pode ocasionar modificações no modo de ocorrência de certos elementos, caso a armazenagem úmida perdure por muito tempo. Os sacos de papel *kraft* impermeabilizado, citados na literatura norte-americana e canadense como de fácil manipulação e de baixo custo, sob as nossas condições climáticas têm a mesma desvantagem que os sacos plásticos, além de não serem facilmente encontrados no mercado. Os sacos descartáveis de tecido resistente, como o algodão cru, permitem a secagem das amostras ainda na base de campo. Para isso, elas devem ser penduradas em um varal protegido da insolação direta e da chuva. O transporte desde a estação de amostragem até a base de campo deve ser feito em

dupla embalagem, colocando-se o saco de pano dentro de um saco plástico individual. Esse procedimento elimina a possibilidade de contaminação pelos fluidos expulsos das amostras ainda molhadas.

A localização e identificação da estação de amostragem deve ser precisa para permitir a reamostragem ou identificação, no caso de verificações ou detalhamentos. Em malhas regulares, o piqueteamento da linha-base e linhas transversais deve ser feito com cuidado. No caso de malhas irregulares, algumas amostras devem ser materializadas no terreno por meio de estacas identificadas.

O conhecimento da topografia local é de enorme valia para os trabalhos de interpretação. Caso não existam mapas topográficos, um nivelamento a clinômetro e passo aferido ou trena será suficiente para um esboço do modelado do terreno.

Dois sistemas de identificação das estações de amostragem são mais comumente utilizados. Em malhas de padrão geométrico regular, elas são identificadas através de coordenadas locais relacionadas ao norte, à linha-base e a uma linha transversal central, ambas denominadas de 00. Quando a malha for irregular, o melhor procedimento ainda parece ser o de numerar previamente as amostras, na ordem em que devam ser coletadas (figura 9.2). A numeração prévia dos sacos de amostragem e dos piquetes evita erros na identificação das amostras e até a sua duplicação indevida.

As anotações de campo devem considerar a identificação da amostra, suas coordenadas, a profundidade de amostragem, a descrição do material amostrado e quaisquer outras informações acerca do tipo de solo, situação topográfica, possibilidades de contaminação, etc.

A preparação das amostras é iniciada ainda na base de campo, através de uma pré-secagem para um transporte seguro. Em quase todas as regiões brasileiras e na maioria das épocas do ano, a pré-secagem pode ser feita pela simples exposição dos saquinhos ao ar livre. O aquecimento das amostras na base de campo deve ser evitado, pela impossibilidade de controle da temperatura, o que pode inutilizar as amostras para a dosagem de elementos voláteis como o Hg.

No retorno à base de operações, após cada jornada de amostragem, os coletores deverão executar as seguintes atividades:

- a. Conferir as amostras coletadas contra as fichas de campo e, quando possível, pendurá-las num varal protegido para secagem;
- b. Registrar as amostras coletadas no mapa de trabalho, assinalando as eventuais alterações na localização das estações de amostragem;
- c. Registrar as amostras coletadas em uma lista de controle de amostragem;
- d. Preparar as amostras duplicatas;
- e. Organizar o material de trabalho e as tarefas do dia seguinte;
- f. No encerramento da campanha, conferir a relação das amostras coletadas com a listagem de controle de amostragem.

Com o encerramento da campanha de amostragem e com o retorno das equipes de coleta ao escritório, caberá ainda aos coletores:

- a. conferir as amostras coletadas;
- b. introduzir tantas amostras-padrão quantos forem os lotes estabelecidos para controle;
- c. encaminhar ao geólogo ou geoquímico responsável pelo projeto as amostras, as fichas de campo, as listagens de controle de amostragem e o mapa-base de campo;
- d. as fichas de campo deverão estar cuidadosamente preenchidas, pois a precisão das informações registradas será de inteira responsabilidade do amostrador.

Quando a base de campo dispuser de local apropriado, a secagem e a peneiração podem ser efetuadas, mas sempre cercadas dos maiores cuidados para evitar contaminação. Esta pode ocorrer pelo uso descuidado dos recipientes de secagem, ou quando estes forem construídos de material inadequado ou pelo uso de peneiras com malha de latão (contaminação de Zn e Cu); as peneiras com malha de náilon são as mais seguras.

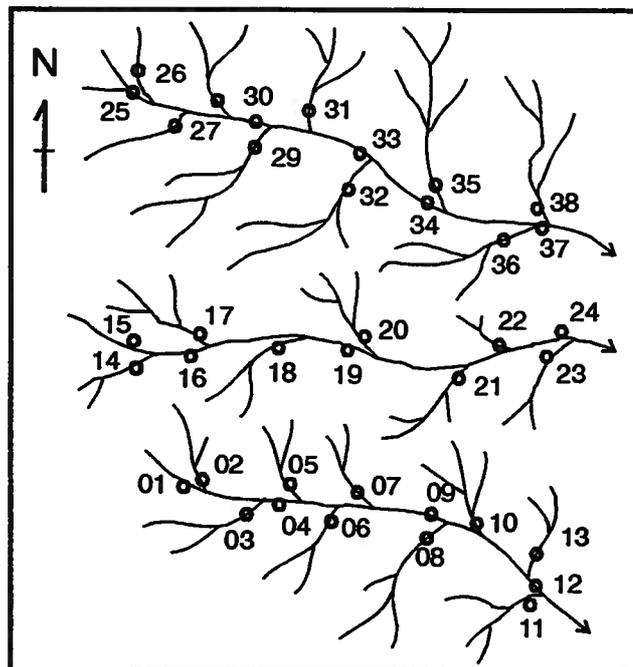
Os procedimentos analíticos serão determinados pelos resultados dos estudos orientativos, ou então pelo conhecimento prévio das condições da área.

Muita atenção deve ser dispensada à presença de qualquer material estranho (rochas, minerais, sacos de defensivos ou fertilizantes, etc.) que for encontrado durante os deslocamentos no campo.

Finalmente, há que considerar que a posição das estações de amostragem, previamente planejadas, tem uma razão técnica de ser e portanto, sua localização não deverá ser alterada durante a coleta, salvo raríssimas exceções e somente por decisão do geólogo ou geoquímico responsável pelo projeto.

200W/250N	100W/250N	00/250N	100E/250N	200E/250N	300E/250N	LINHA BASE
200W/200N	100W/200N	00/200N	100E/200N	200E/200N	300E/200N	
200W/150N	100W/150N	00/150N	100E/150N	200E/150N	300E/150N	
200W/100N	100W/100N	00/100N	100E/100N	200E/100N	300E/100N	
200W/50N	100W/50N	00/50N	100E/50N	200E/50N	300E/50N	
200W/00	100W/00	00/00	100E/00	200E/00	300E/00	
200W/50S	100W/50S	00/50S	100E/50S	200E/50S	300E/50S	
200W/100S	100W/100S	00/100S	100E/100S	200E/100S	300E/100S	
200W/150S	100W/150S	00/150S	100E/150S	200E/150S	300E/150S	
200W/200S	100W/200S	00/200S	100E/200S	200E/200S	300E/200S	
200W/250S	100W/250S	00/250S	100E/250S	200E/250S	300E/250S	

(a)



(b)

Figura 9.2 – Identificação das estações de amostragem (a) em uma malha regular e (b) em uma irregular.

9.2.4a Técnicas de amostragem de rocha

- As amostras de rocha deverão ser obtidas das porções menos intemperizadas dos afloramentos;
- Os vários litótipos devem ser representados por amostras compostas, isto é, vários fragmentos;
- A amostra deve ser corretamente identificada;
- Preenchimento da ficha de campo com os códigos estabelecidos.

9.2.4b Técnicas de amostragem de solos

Como regra geral, 20 a 50g de amostra fornecem material suficiente para análise, exceto para análise de ouro, quando é necessário um mínimo de 500g.

As amostras são facilmente coletadas por meio de pequenas escavações por pá ou cavadeira manual, em profundidades de até 30-60 cm, ou então com trados manuais ou mecânicos.

- Os solos devem ser coletados em estações definidas, em malhas regulares ou não, observando-se as recomendações de profundidade ou horizonte oriundas dos estudos orientativos, ou da experiência em situações semelhantes;
- Manter a uniformidade e homogeneidade do processo de amostragem em toda a campanha;
- Preenchimento das fichas de campo com os códigos estabelecidos;
- Acondicionamento das amostras em sacos previamente numerados.

9.2.4c Técnicas de amostragem de sedimentos ativos de drenagem

- Localização do córrego e da estação de amostragem planejada;
- Coleta da amostra do sedimento ativo de drenagem, composta de material tomado em cinco locais afastados entre si em cerca de 5 m, compondo um total de cerca de 250g;
- Não amostrar pequenos cursos d'água muito próximo de sua confluência com rios de maior magnitude, para evitar a contaminação, provocada pela deposição da carga em suspensão da corrente maior durante as épocas de cheias. Também para prevenir contaminações, as amostras devem ser coletadas sempre a montante de pontes, travessias ou passos;
- Usar a mão para a coleta do material, evitando qualquer ferramenta de metal;

- Medir o pH da água com papel indicador;
- Preencher cuidadosamente a ficha de campo, utilizando os códigos estabelecidos, anotando quaisquer anormalidades com o material coletado;
- A estação de amostragem deve ser marcada no campo para facilitar verificações e eventuais reamostragens. Isso pode ser feito com a fixação de um pedaço de fita plástica vermelha em um galho de árvore, no ponto central da amostragem. Deve ser selecionada uma posição que não seja afetada pelas águas no período chuvoso e que seja de fácil visualização. Outra boa prática é marcar o número da amostra com tinta *spray*, de preferência branca ou vermelha, em um ponto de referência destacado (árvore, afloramento, ponte, etc.).

9.2.4d Técnicas de amostragem de concentrados de bateia

- Coletar a amostra do sedimento da drenagem nos locais onde haja uma perda brusca da energia da corrente e onde predominem partículas de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro, como, por exemplo, as barras em pontal (ilhas) e barras marginais (praias). A amostra deve ser composta com o material tomado em cinco locais, afastados entre si cerca de 5 m;
- Coletar o material com ferramentas como pás ou cavadeiras, a cerca de 30 cm de profundidade e com volume constante, utilizando um balde plástico de 20 litros;
- Lavar as mãos com sabão em pó, retirando aliança ou anel;
- Peneirar o material na malha determinada (normalmente varia entre 1 mm e 5 mm), rejeitando a fração grossa, após inspeção visual cuidadosa, com seleção dos grãos minerais de interesse, que serão guardados junto com o concentrado;
- Concentrar a fração menor que a malha da peneira numa bateia, preferencialmente de alumínio e sem emendas (para evitar a contaminação com o material retido nas ranhuras das bateias de madeira). Durante o bateamento, devem ser tomados cuidados para evitar perder algumas fases minerais importantes de baixa densidade como a fluorita, ou na forma de palhetas como o ouro fino;
- Acondicionar os concentrados em sacos de plástico previamente numerados e com a menor quantidade de água possível;

- Marcar a estação no campo, do mesmo modo que para os sedimentos de drenagem.

9.2.4e Técnicas de amostragem de água de drenagem

- O amostrador deve ficar de frente para a cabeceira da drenagem para evitar contaminações da amostra no momento da coleta, e se posicionar no centro do canal da drenagem, onde o fluxo d'água seja constante;
- Lavar as mãos com a água corrente da drenagem;
- Abrir o recipiente e lavá-lo duas ou três vezes com a água corrente da drenagem;
- Medir o pH da água com papel indicador;
- Encher o recipiente com a água;
- Se for o caso, adicionar a quantidade necessária de acidulante para manter os elementos em solução até a chegada ao laboratório;
- Preencher cuidadosamente a ficha de campo, utilizando os códigos estabelecidos, anotando quaisquer anormalidades com o material coletado;
- É interessante que a estação de amostragem seja identificada no campo, para facilitar verificações e eventuais reamostragens;
- Se medir o Eh, tomar providências para evitar a contaminação com o oxigênio atmosférico.

9.2.4f Técnicas de amostragem de vegetais

Para obter resultados mais confiáveis, é recomendável tomar duas ou três amostras das plantas mais representativas. Isso é essencial em áreas desconhecidas e onde uma investigação esteja começando. Se forem selecionados árvores e arbustos, é recomendável tomar as amostras de apenas um órgão, como as folhas, e que estejam igualmente distribuídas em todos os lados da planta. A quantidade de material deve ser suficiente para a análise, considerando que o material deverá ser seco e calcinado. Para análises simples, 50g de amostra bruta, que fornecerão cerca de 50 mg de cinzas. Caso forem desejadas análises multielementares mais complexas, é necessário coletar cerca de 200g de material bruto. A amostragem deverá ser realizada em um pequeno período de tempo, para evitar quaisquer variações indesejáveis, sazonais ou vegetativas, que afetem os teores nas plantas. As amostras devem ser coletadas acompanhadas de uma descrição da planta e da localidade de amostragem (Grabovskaya, 1965).

9.3 Prospecção geoquímica de rocha (litogeoquímica)

9.3.1 Halos geoquímicos primários na prospecção

O exame da distribuição dos elementos em amostras de rocha é mais útil na exploração de detalhe para corpos individuais e ocorrências e na exploração de reconhecimento de corpos ígneos "produtivos". Uma grande vantagem dos levantamentos litogeoquímicos é a medida direta das feições de dispersão profunda, pouco afetadas pelas complicações do ambiente superficial (figura 9.3).

As dimensões dos vários tipos de anomalias desenvolvidas nos ambientes profundos vão desde dezenas de quilômetros até alguns poucos centímetros, influenciando diretamente a sua aplicabilidade. Intrusões anômalas variam desde muitos quilômetros até dezenas de metros em diâmetro e são úteis na detecção e na delimitação de distritos mineralizados. Vários halos de fuga e feições de alteração hidrotermal, com dimensões de vários quilômetros a alguns metros, são úteis em levantamentos de distritos mineralizados, objetivando localizar áreas menores para pesquisa de detalhe. É bastante promissora a utilização desses métodos litogeoquímicos na detecção de corpos não-aflorantes. Halos de fuga e as auréolas de difusão, medindo desde alguns metros até algumas dezenas, podem auxiliar na detecção de corpos não-aflorantes, especialmente quando são utilizadas amostras de trabalhos subterrâneos e testemunhos de sondagem. Os padrões de zonação podem ser definidos e utilizados na avaliação da geometria da mineralização e no conhecimento de suas continuidades lateral e em profundidade, ou o quanto já foi erodida (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

O tipo de mineralização que se procura é uma consideração importante no planejamento dos levantamentos litogeoquímicos. Províncias geoquímicas e intrusões produtivas são muito melhor desenvolvidas para elementos litófilos, tais como U, Sn e La, do que para os calcófilos, como Cu, Pb, Zn, Ag. Intrusões que produziram mineralizações magmáticas (sulfetos de Cu-Ni e pegmatitos) são muito mais facilmente detectadas do que aquelas que fornecem depósitos hidrotermais. Por outro lado, anomalias de fuga são muito melhor desenvolvidas em depósitos hidrotermais. Em vista dessas diferenças, há necessidade de realizar estudos geoquímicos orientativos em distritos mineralizados, conhecidos e em áreas de teor de fundo, antes que se inicie um levantamento litogeoquímico (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

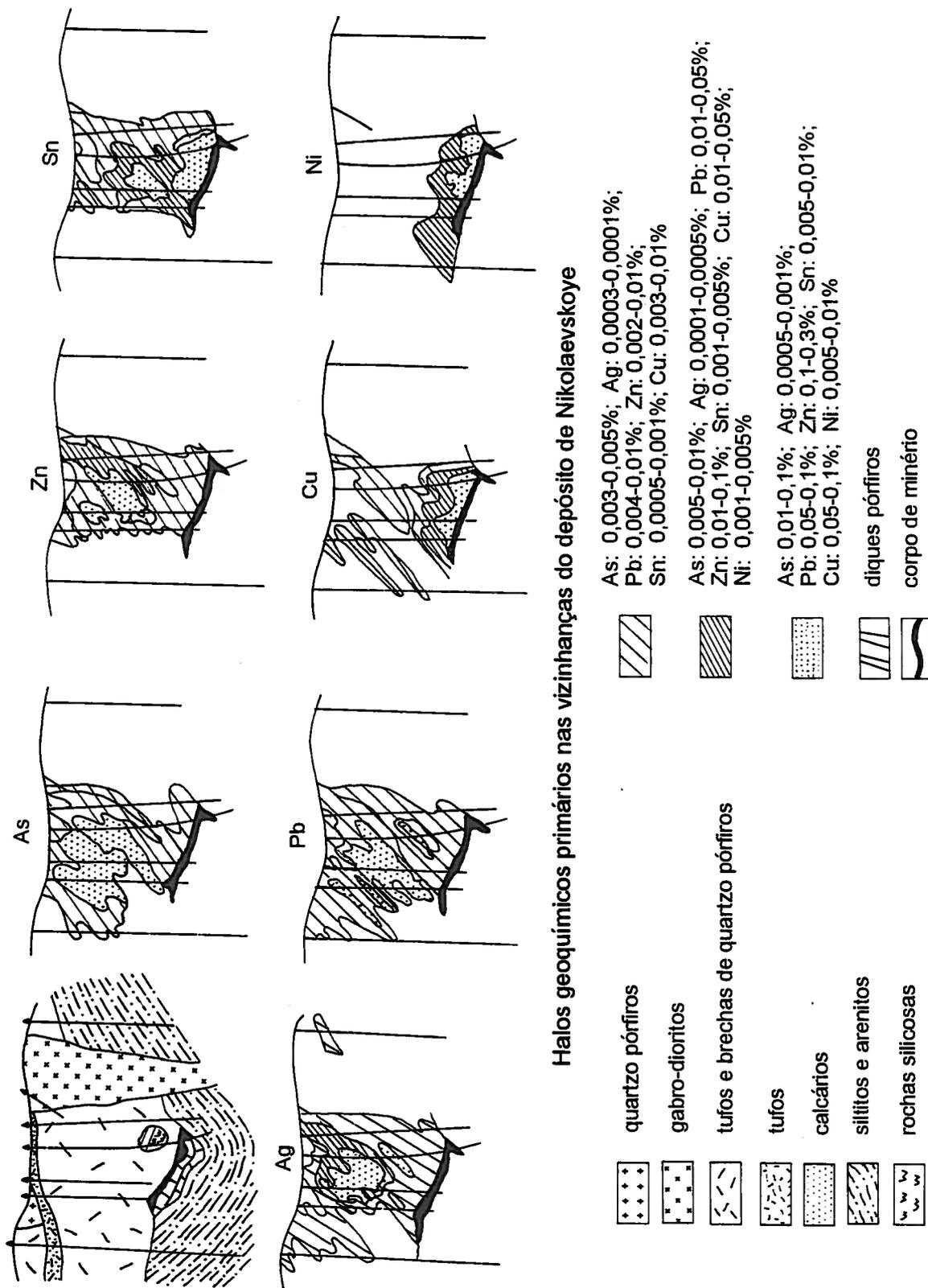


Figura 9.3 – Halos geoquímicos primários nas vizinhanças do depósito de skarn de Nikolayevskoye. Seg. Beus e Grigorian (1977).

Biste (1981) estudou a aplicação de diversos indicadores geoquímicos a favorabilidade de exploração para Sn nos granitos da Sardenha, Itália. Com os dados litogeoquímicos, concluiu que os leucogranitos, inclusive os biotita-muscovita-granitos da Sardenha, podem ser divididos em: uma população normal e uma população anômala. Esta exibe semelhanças com os granitos estaníferos, citados por Ovchinnikov e Grigorian (1978) (tabela 9.7), pois apresentam:

- a. teores relativamente elevados de F, Rb, Li, Zn, Cu, Pb e Sn.
- b. teores relativamente baixos de Sr, Ba e Zr;
- c. razões Rb/Sr, $Li \cdot 10^3/K$ e Ba/Sr elevadas;
- d. razões K/Rb, Ba/Rb, Mg/Li e Zr/Sn muito baixas.

Pride *et al.* (1979) utilizaram os halos geoquímicos primários, produzidos pelos processos de alteração hidrotermal, para indicar a possibilidade da existência de mineralizações profundas de Mo em uma intrusão terciária de riodacito pórfiro no distrito mineiro de Breckenridge, Colorado, USA. Concluíram que o padrão de dispersão nas rochas da superfície refletem claramente os processos de alteração e mineralização hidrotermal. O Rb e o K_2O se enriquecem nas zonas de alteração fílica e argilítica, enquanto o Sr, CaO e Na_2O exibem uma tendência reversa, aumentando seus teores em direção à zona de alteração propilítica, que ocorre nas bordas do complexo. O Rb e K_2O são os mais estáveis dos metais leves no ambiente superficial e fornecem as melhores medidas da zona de alteração. Dos dois, o Rb aparece como o indicador mais acurado da intensidade de alteração. Ainda para os mesmos autores, Cu, Mo, Pb, Zn, Au e Ag foram introduzi-

dos, aparentemente, simultaneamente à alteração e com exceção do Mo, todos os metais se concentraram nas rochas mais intensamente alteradas. O Mo mostra teores baixos nas rochas aflorantes, e se concentra na zona de alteração fílica-argilítica. Os autores concluem pela possibilidade do Mo, caso presente em quantidades significativas no complexo, vir a se concentrar em maiores profundidades nos ambientes de temperaturas mais elevadas.

9.4 Prospecção geoquímica de solo

A amostragem e a análise de solos residuais é uma das técnicas de prospecção geoquímica mais amplamente utilizadas, o que reflete a confiança que adquiriram as anomalias de solo como guias de prospecção. A experiência mostrou que, independentemente das condições climáticas e geológicas, onde a rocha original estiver mineralizada, alguma feição química será apresentada pelos solos residuais produzidos pelo seu intemperismo. Quando o solo residual sobre uma ocorrência mineral não apresentar nenhuma feição anômala, alguns exames mais detalhados irão mostrar que o material amostrado não foi verdadeiramente residual, ou uma fração granulométrica ou um horizonte inadequado foi amostrado, ou então um ataque químico ou um método analítico inadequado foi utilizado. Em outras palavras, quando usada com propriedade, a geoquímica de solos é uma técnica excepcionalmente confiável quando comparada com os outros métodos de exploração.

Tabela 9.7 – Critérios para a investigação da potencialidade econômica de granitos. Seg. Ovchinnikov e Grigorian (1978).

Be nos plagiocásios	15 a 40 ppm	granitos férteis
	0 a 15 ppm	granitos estéreis
Mg/Li	30 a 70	granitos mineralizados
	cerca de 90	granitos estéreis
Zr/Sn	cerca de 30	granitos mineralizados a cassiterita
	cerca de 60	granitos estéreis para cassiterita
V/Nb	> 1	granitos estéreis
	< 1	granitos niobíferos
Li	cerca de 25 ppm	granito potencialmente mineralizado

9.4.1 Malha de amostragem

A seleção do melhor padrão de amostragem é determinada basicamente pelo tamanho e forma do alvo. Pela facilidade da implantação no campo e no manuseio dos mapas, são mais aconselhadas as malhas regulares, com a coleta das amostras a intervalos regulares ao longo de linhas também regularmente espaçadas.

Como regra geral, a linha-base deve ser paralela à estrutura mineralizada. Ortogonais a ela e a intervalos regulares, as linhas de amostragem são implantadas de tal modo que no mínimo duas interceptem a anomalia. As estações de coleta ao longo das linhas devem ser espaçadas de tal modo que no mínimo duas amostras se posicionem dentro de cada anomalia importante. Quando existirem dúvidas quanto à forma, dimensões e orientação da anomalia, a malha mais adequada é a quadrada (figura 9.4). Atualmente, com a aplicação crescente da geoestatística, recomenda-se que, durante a realização do estudo geoquímico orientativo, seja implantada sobre a ocorrência uma cruz geoestatística, que irá permitir a otimização das dimensões da malha de amostragem pelo cálculo e traçado do semivariograma.

O Ministério de Geologia da ex-URSS (Kreiter, 1968) recomendava os seguintes parâmetros para amostragens de solo, nas Instruções para Prospecção Geoquímica (tabela 9.8):

Kreiter (1968) recomenda adotar o seguinte guia genérico para a implantação de uma malha de solos para prospecção: não menos que uma estação de amostragem a cada 1 cm² de mapa. Isso significa uma estação a cada 4 km² em escala 1:200.000, uma a cada 1 km² em escala 1:100.000 e quatro a cada 1 km² em escala 1:50.000. O padrão de amostragem, segundo o mesmo autor, deve ser geralmente retangular e mais raramente quadrado. Essa configuração dependerá das condições geográficas e geológicas da área estudada, mas as linhas devem ser sempre ortogonais às estruturas esperadas e seus halos secundários.

Sob certas circunstâncias, a amostragem de solo em malha regular nas cristas ou na meia-encosta pode ser utilizada com sucesso (figura 9.5). Esse método é de operação fácil e rápida, permitindo a localização através de fotografias aéreas em escala adequada. Em algumas situações, onde não exista cobertura vegetal, malhas

regulares de reconhecimento de grande espaçamento podem ser planejadas e identificadas no campo através de fotografias aéreas, sem a necessidade de implantação da malha de amostragem por topografia. O uso de equipamentos portáteis de GPS (*global positioning system*), que fornecem as coordenadas de um ponto a partir de sinais emitidos pela constelação de satélites NAVSTAR, está se tornando corriqueiro e é também muito útil para esses casos.

9.4.2 Procedimentos de interpretação

São dois os tipos básicos de mapas geoquímicos:

- os mapas de dados, que apenas apresentam o posicionamento das amostras e dos respectivos dados analíticos;
- os mapas de interpretação, que incorporam algumas generalizações gráficas sobre os dados.

O objetivo dos mapas de dados é o de apresentar as observações realizadas, mostrando seu posicionamento com relação às feições geológicas, topográficas, de drenagem e possíveis fontes de contaminação. Os dados podem ser apresentados em perfis geoquímicos, quando for necessário enfatizar a distribuição de um elemento em determinadas linhas de amostragem.

Tabela 9.8 – Recomendações de dimensões de malhas de amostragem. Seg. Instruções para Prospecção Geoquímica, Ministério de Geologia da ex-URSS (em Kreiter, 1968).

Escala	Intervalo entre perfis	Intervalo entre amostras
1:1.000.000	12 a 8km	100m
1:500.000	6 a 4km	100m
1:200.000	2km	100 a 50m
1:100.000	1km	100 a 50m
1:50.000	0,5km	50 a 40m
1:25.000	250 a 200m	40 a 20m
1:10.000	100m	20 a 10m
1:5.000	50m	20 a 10m
1:2.000	20m	10 a 5m
1:1.000	10m	5m

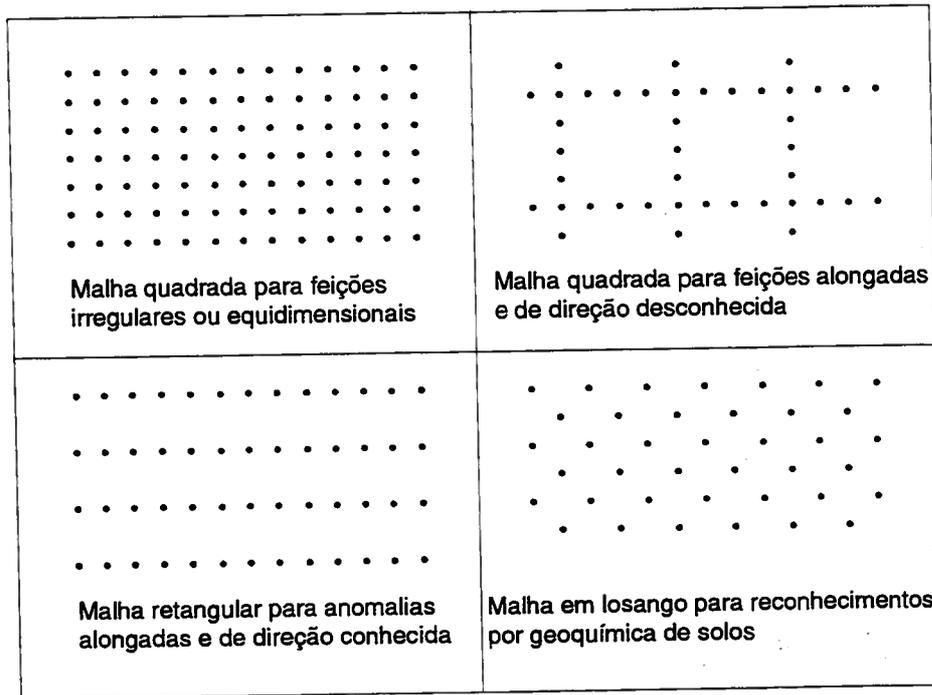


Figura 9.4 – Padrões regulares para malhas de amostragem de solos.

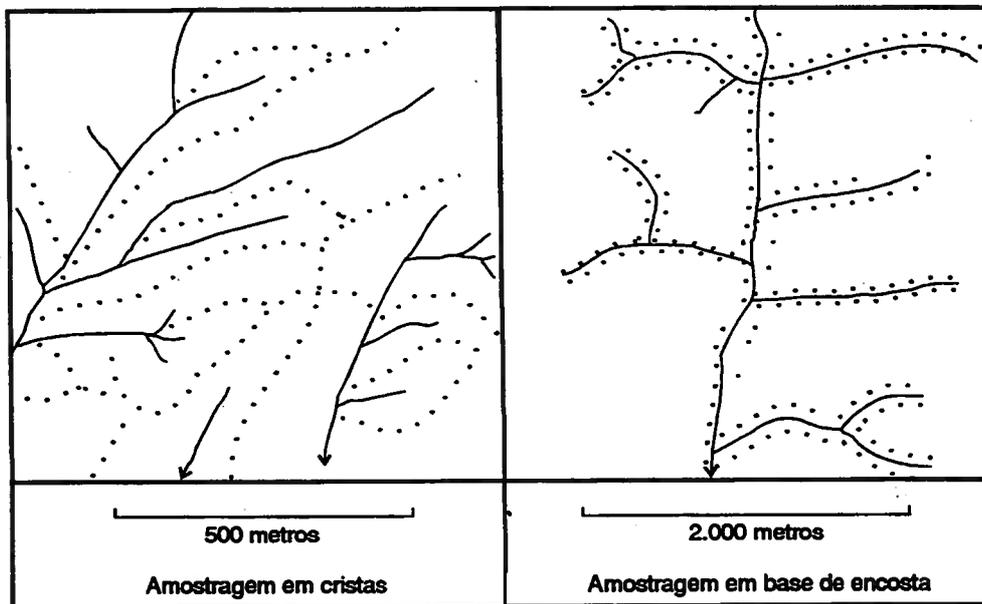


Figura 9.5 – Malhas não-regulares para amostragem de solos. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

Os mapas de interpretação geralmente envolvem o agrupamento dos dados em faixas de teor. Essas faixas podem ser representadas apenas por meio de símbolos ou por linhas de contornos (isógradas ou curvas de isoteor). A seleção dos intervalos de contorno é feita com base na distribuição estatística dos teores do elemento analisado. É importante evitar o fechamento das linhas de contorno das anomalias na margem do mapa, pois com isso pode ser truncada a continuidade de alinhamentos anômalos.

Segundo Rose, Hawkes e Webb (1979), a interpretação de dados geoquímicos de solo envolve quatro problemas principais:

- a estimativa dos valores de teor de fundo e dos limiares;
- a distribuição das anomalias significativas e não-significativas;
- a distinção entre anomalias laterais e sobrejacentes;
- a seleção de anomalias que mereçam investigações futuras.

É difícil generalizar a respeito de técnicas de interpretação de dados geoquímicos, já que cada área apresenta problemas particulares. Para certas áreas os procedimentos de interpretação tradicionais serão considerados incompletos e terão de ser modificados, para que se adaptem a problemas particulares. A principal dificuldade está no reconhecimento dos diversos

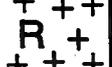
padrões de teor de fundo, relacionados com tipos litológicos (figura 9.6), influências da drenagem, variações de cobertura e, enfim, as anomalias relacionadas a mineralizações. Esses problemas aumentam quando os teores anômalos relacionados com mineralizações aproximam-se do patamar dos teores de fundo, ou seja, os contrastes são reduzidos.

A delimitação das unidades geológicas, das variações de topografia e das feições geoquímicas deve ser feita, mesmo que provisoriamente, para fornecer uma base na determinação dos valores do teor de fundo e dos limiares de anomalias para cada uma.

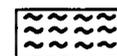
Relembrando o que já foi dito, os principais tipos de anomalia não-relacionados a depósitos minerais são aqueles que derivam de:

- litótipos caracterizados por teores de fundo elevados;
- contaminação pela atividade humana;
- erros analíticos e de amostragem.

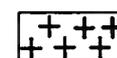
As anomalias produzidas por litologias de altos teores de fundo podem ser identificadas pela coincidência dos contornos anômalos com os limites de ocorrência daquelas rochas, ou quando as anomalias cobrem áreas muito maiores que as esperadas para um depósito mineral. Tais anomalias são particularmente suspeitas quando suas grandes feições são paralelas às tendências geológicas regionais. Associações de

Prof. m	Horiz.	Cu ppm	Zn ppm	Mo ppm	Ba ppm	F ppm
0,30	A	15	24	16	565	1.300
0,60	B	10	19	20	540	1.200
1,30	C	10	26	27	520	1.600
	 R	27	27	27	427	768
1,80	 R	4	24	70	1.500	2.300

solo - 80 mesh
 rocha - 200 mesh
 Cu e Zn: aq. regia, EAA
 Mo e Ba: E.O.E
 F: E.I.E



filito



granito

Figura 9.6 - Variação na distribuição de metais com a profundidade e com o tipo litológico. Granito Rio Abaixo, PR. Seg. Licht (1985).

elementos, características de certas espécies de rocha, tais como Ni-Co-Cr nas ultramáficas, podem ser úteis como chaves para a origem e para o descarte dessas anomalias. Esses critérios, no entanto, devem ser aplicados com muita cautela, pois as anomalias de Cu, Pb e Zn no solo, sobre a jazida Santa Maria, Rio Grande do Sul, eram concordantes com os contatos litológicos além de terem dimensões de 1.200m x 3.000m. Isso, por algum tempo provocou dúvidas quanto à real importância das anomalias, pois elas poderiam ser devidas apenas à presença de litologias com elevados teores de fundo naqueles elementos.

Deve se suspeitar imediatamente da contaminação, quando as anomalias estiverem próximas de rejeitos de minas, de usinas e de fundições, ou relacionadas a quaisquer feições de agricultura, rodovias ou ferrovias. As dificuldades de interpretação podem ocorrer, no entanto, se não existirem mais as evidências de antigos trabalhos em regiões tradicionalmente mineiras. Em tais circunstâncias, é necessário observar a geometria das anomalias, pois é um fato real a tendência de redução de teor com a profundidade. Também para os elementos móveis em solos residuais bem drenados, a razão $CxMe/Me$ é comumente mais elevada do que o esperado, caso o metal anômalo fosse realmente residual. Como já mencionado, as anomalias biogênicas decrescem com a profundidade, e as anomalias epigenéticas, biogênicas ou hidromórficas são caracterizadas por uma elevada razão $CxMe/Me$.

Anomalias não-significativas, devidas à coleta inadvertida de amostras naturalmente enriquecidas em metais, podem ser de difícil identificação, a menos que os dados de campo sejam confiáveis e revisados com cuidado. Elas normalmente refletem variações de:

- A natureza do material amostrado, particularmente com relação à presença e abundância em matéria orgânica, argilas e óxidos de Fe-Mn;
- A posição da amostragem com relação aos diversos horizontes do solo (figura 9.7);
- A natureza da vegetação e sua influência na acumulação de metais biogênicos no solo;
- As condições locais de drenagem.

As anomalias não-significativas, devidas a erros analíticos, podem ser facilmente detectadas e eliminadas por um bom sistema de controle de qualidade e pela repetição das análises.

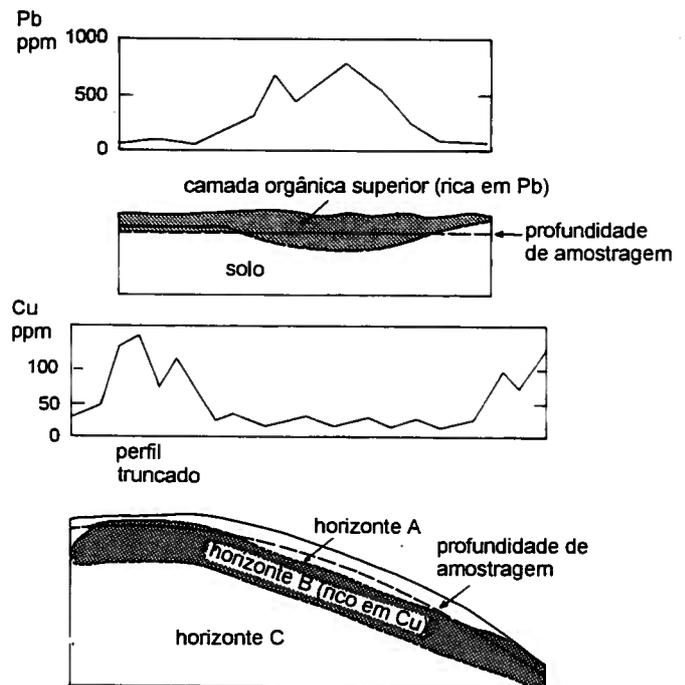


Figura 9.7 – Exemplos idealizados de anomalias não-significativas, devidas à coleta de amostras em horizontes diferentes. Seg. Rose, Hawkes e Webb (1979).

9.4.3 Discriminação entre anomalias laterais e sobrejacentes

A maioria dos erros na interpretação dos dados geoquímicos ocorre quando se pressupõe que a fonte da anomalia está diretamente abaixo da mesma. Em outras palavras, imagina-se a anomalia como sobrejacente, quando na verdade ela é lateral, desenvolvida pela percolação da água do solo ou pela movimentação do próprio solo.

Um dos tipos principais de anomalias sobrejacentes é o das feições relictas em solos residuais, devidas ao intemperismo *in situ* das feições biogênicas e hidromórficas nas coberturas transportadas, resultantes da ascensão de soluções ricas em metais. As feições residuais são evidentemente singenéticas e podem ser reconhecidas pela presença de minerais primários diagnósticos e também por baixas razões $CxMe/Me$ em solos bem drenados. Apenas sob certas circunstâncias, a razão é elevada, como por exemplo, quando o solo for mal drenado ou

rico em matéria orgânica, ou ainda quando os metais ocorrerem nas anomalias sobrejacentes como minerais supergênicos relativamente solúveis.

Feições anômalas sobrejacentes de origem biológica ou hidromórfica são caracterizadas pela predominância de metais móveis e por uma razão $CxMe/Me$ elevada (Rose, Hawkes e Webb, 1979).

9.4.4 Avaliação de anomalias

As principais considerações a serem feitas na avaliação do possível significado econômico de anomalias geoquímicas são:

- a. a magnitude dos valores, geralmente expressos como o contraste entre os valores de pico e o teor de fundo;
- b. a forma e as dimensões da área anômala;
- c. o ambiente geológico;
- d. quanto o ambiente local possa ter influenciado o teor no metal e o padrão da anomalia.

Deve-se salientar, entretanto, que o contraste entre as anomalias e o teor de fundo constitui somente uma orientação preliminar para os primeiros estágios da interpretação. A razão entre o teor de cada amostra com relação ao teor de fundo pode ser útil quando são comparados solos desenvolvidos a partir de materiais diferentes e com diversos teores de fundo. A classificação das anomalias baseada somente no teor absoluto do elemento, pressupõe uma correlação direta entre o contraste da anomalia e o teor no substrato rochoso, o que raramente acontece.

As anomalias em solos residuais cujas dimensões são compatíveis com a possibilidade de existência de depósitos minerais, devem ser cadastradas para investigações posteriores. A priorização dependerá de diversos fatores, dos quais o mais importante é a favorabilidade do ambiente geológico. Deve ser sempre considerado, no entanto, que coberturas rasas, mobilidade restrita e muitos outros fatores podem produzir uma intensificação local dos teores e o surgimento de anomalias não-significativas relativamente fortes, originadas por litologias de baixo teor. Por outro lado, variações ambientais localizadas, como uma cobertura mais espessa ou uma lixiviação mais intensa, podem produzir valores mais fracos, apesar de relacionados com uma fonte de teor elevado.

Como consequência, caso o condicionamento geológico não seja totalmente desfavorável,

mesmo as anomalias fracas e de grandes dimensões nunca devem ser descartadas sem que antes sejam avaliadas todas as possibilidades de supressão ou de atenuação local dos teores.

9.4.5 Verificação e detalhamento das anomalias

A verificação e o detalhamento das anomalias têm o objetivo de indicar alvos para a continuidade da exploração, fornecendo mais informações sobre o seu significado e origem. O primeiro e óbvio passo é uma revisita à área para:

1. confirmar a causa da anomalia e observar se existem condições locais para intensificação ou supressão de valores anômalos;
2. planejar os trabalhos de detalhamento.

A fonte das anomalias laterais deve ser procurada vertente acima ou a montante, dependendo do mecanismo de dispersão. É difícil que as anomalias laterais forneçam alvos imediatos para sondagem sem trabalhos adicionais, como amostragens detalhadas de solo, levantamentos geofísicos, geologia de detalhe ou mesmo amostragem por escavações.

As anomalias sobrejacentes podem ser detalhadas por adensamento da amostragem, objetivando a definição e a localização do alinhamento. Isso pode ser facilitado pela coleta de amostras profundas, já que a intensidade dessas anomalias geralmente cresce com a profundidade. Em certos locais, onde os depósitos minerais contêm associações de elementos de mobilidades variáveis, uma feição anômala mais ressaltada pode ser obtida pela análise dos elementos menos móveis. As localidades mais promissoras da anomalia devem ser expostas por poços, trincheiras ou mesmo decapeamento, se possível até a rocha fresca, com descrição e amostragem em canal na vertical, nas paredes ou em canal, ao longo do piso. O padrão de distribuição dos teores em planta e perfil pode auxiliar na caracterização da fonte subjacente.

Um levantamento geofísico pode ser útil para compor um quadro mais claro para a decisão e seleção de locais para sondagem, onde a natureza da fonte responsável pela anomalia geoquímica sobrejacente não estiver evidente.

Lotspeich (1958, em Rose, Hawkes e Webb, 1979) observou o enriquecimento de Cr, V, P e Zn no colúvio de 0,5 a 1,3 m de espessura (tabela 9.9), sobreposto a camadas de fosfato com teores anormais desses metais.

Tabela 9.9 – Enriquecimento em metais no colúvio sobre a rocha fosfática. Seg. Lotspeich (1958, em Rose, Hawkes e Webb, 1979).

Elemento	Rocha fosfática	Ambiente árido	Ambiente subúmido	Colúvio estéril
V	5.000	800	150	65
Cr	5.000	500	200	35
Zn	3.500	500	500	100
P	10.000	7.000	12.000	1.000

Sob condições semi-áridas e ausência de vegetação, a movimentação vertical é considerada como o principal modo de dispersão. Em ambiente subúmido, o metal derivado de vegetação com raízes profundas é tido como contribuinte das feições epigenéticas que se desenvolvem na cobertura.

Bruni e Delgado (1974) realizaram uma investigação acerca do comportamento dos solos residuais desenvolvidos sobre rochas máficas (noritos/piroxenitos) mineralizadas (cerca de 0,5% Cu), na faixa do Pirulito, vale do Curaçá, Bahia. O solo é residual argiloso, de cor cinza-escuro, muito plástico, com estrutura prismática e com espessura média de 70 cm. O perfil é pouco definido, tanto em virtude do clima semi-árido, quanto pela ocorrência do fenômeno chamado de *canibalismo*, pela introdução de material transportado por enxurradas para o interior de profundas fendas de ressecamento.

Os autores apresentaram as seguintes conclusões:

- Os valores de pH variam entre 5,0 a 8,0, o que dificulta a migração dos metais na forma iônica, produzindo halos de dispersão secundária, estreitos e muito próximos do corpo mineralizado subaflorante;
- Há um brusco decréscimo dos teores de Co, Ni, Fe, Mg, Y, Sc, Cu, V e Cr da base para o topo do perfil do solo, o que evidencia a dificuldade de mobilização dos metais no ambiente supergênico.
- O teor de fundo regional do Cu situa-se na faixa de 40 ppm. Já os solos residuais, objeto do estudo, apresentaram teores de 130 ppm Cu.
- A curva de 100 ppm Cu define nos mapas geoquímicos para os horizontes A, B e C uma boa imagem da posição e geometria do alvo mineralizado. Teores de 500 ppm Cu fornecem indi-

cios seguros de faixas potencialmente mineralizadas;

- Apesar da estreita correlação obtida entre Cu, Cr, Ni, Sc, Mg, V, Co e La os autores consideraram como desnecessário realizar análises de outros elementos além do Cu. Análises da suíte de elementos acima deveriam ser feitas em amostras selecionadas;
- A amostragem de solos poderia ser realizada para efeito de reconhecimento por meio de uma malha retangular com padrão de 400 m (N-S) x 200 m (E-W).

9.5 Prospecção hidrogeoquímica

Os métodos de prospecção hidrogeoquímica são baseados na descoberta de halos de dispersão secundária de corpos mineralizados na água, estudando a hidrodinâmica superficial e subterrânea, bem como as condições hidrogeológicas e paleo-hidrogeológicas da formação e destruição de corpos mineralizados.

As técnicas de prospecção hidrogeoquímica têm sido ampliadas para depósitos sulfetados e não sulfetados (B, Be, Li, W, F, U, etc.).

As principais vantagens dos métodos hidrogeoquímicos de prospecção, segundo Goleva (1965), são:

- a. a possibilidade de detectar ocorrências minerais não-aflorantes;
- b. mostram halos de dispersão primária de grande extensão;
- c. é necessária uma pequena quantidade de amostras para a detecção dos halos de dispersão.

A densidade de pontos de amostragem em águas de drenagem para a prospecção hidrogeoquímica deve variar, segundo Goleva (1965), com a complexidade geológica da área e com a escala do levantamento (tabela 9.10).

Tabela 9.10 – Densidade recomendada de pontos de amostragem de água de drenagens/km² para a prospecção hidrogeoquímica. Seg. Goleva (1965).

Escala	Complexidade geológica da área		
	Simples	Média	Complexa
1:200.000	0,1	0,15	0,25
1:100.000	0,5	0,8	1,0
1: 50.000	1,4	1,7	2,0
1: 25.000	3,0	3,5	4,0
1: 10.000	todos os pontos de descarga d'água		

Segundo Goleva (1965), a interpretação dos dados hidrogeoquímicos requer a solução dos seguintes problemas:

1. determinação do teor de fundo dos elementos indicadores e seus valores anômalos;
2. determinação da composição aproximada dos corpos mineralizados e das anomalias hidrogeoquímicas, com base na associação hidrogeoquímica dos elementos indicadores;
3. elucidação da natureza das anomalias descobertas.

A composição das águas naturais em elementos indicadores é muito afetada pela intensidade da oxidação e por outros processos de destruição dos minerais. A influência na água de depósitos minerais intensamente oxidados pode ser estabelecida para diferenciá-los do complexo de elementos formadores de minerais. Na Tabela 9.11, são dadas as associações de elementos

indicadores para a prospecção, para aqueles tipos de mineralizações com estudos hidrogeoquímicos mais aprofundados (Goleva, 1965).

O limite inferior dos valores anômalos, para a maioria dos elementos indicadores no halo geoquímico de mineralizações, situa-se no intervalo entre a média mais 1,3 e 1,6 desvios-padrão (Goleva, 1965).

Segundo Morgental (1985), durante a prospecção hidrogeoquímica para detecção de mineralizações de fluorita, realizada na Província de Fluorita de Santa Catarina, sul do Brasil, foram coletadas amostras representando bacias de captação de até 1 km². As amostras foram coletadas sempre nos períodos secos, para evitar a diluição pelas águas pluviais. Os teores, determinados por eletrodo de íon específico, variaram entre 17 e 655 ppb e todas as drenagens anômalas estavam relacionadas a indícios de mineralizações.

Tabela 9.11 – Principais elementos indicadores de alguns tipos de mineralizações em levantamentos hidrogeoquímicos. Seg. Goleva (1965).

Tipo de depósito	Elementos indicadores de corpos mineralizados	
	Intensamente oxidados	Levemente oxidados
Calcopirita	Cu, Zn, Pb, As, Ni, Co, F, Cd	Zn, Pb, Mo, As, Ge, Se, F, Fe, Ge, Au, Ag, Sb
Polimetálicas	Pb, Zn, Cu, As, Mo, Ni, Ag, Cd	Pb, Zn, As, Mo, Ni, Sb, Se, Ge
Molibdênio	Mo, W, Pb, Cu, Zn, Be, F, Co	Mo, Pb, Zn, F, As, Li, Mn
Tungstênio-berílio	W, Mo, Zn, Cu, As, F, Li, Be	W, Mo, F, Li, Pb
Mercúrio-antimônio	Hg, Sb, As, Zn, F, Be, Se, Cu	Hg, As, Zn, B
Ouro	Au, Ag, Sb, As, Mo, Se, Pb, Cu	Ag, Sb, As, Mo, Zn, Ni, Co
Estanho	Sn, Nb, Pb, Cu, Zn, Li, F, Be	Sn, Li, F, Be, Zn
Titano-magnetita	Ti, Fe, Ni, Co, Cr	Ti, Fe, Ni
Espodumênio	Li, Rb, Cs, Mn, Pb, Nb, Sr	Li, Rb, Cs, F
Cobre-níquel	Ni, Cu, Zn, Co, Ag, Ba, Sn, U	Ni, Zn, Ag, Sn, Ba, Pb
Berílio-fluorita	Be, F, Li, Rb, W	Be, F, Li
Barita-polimetálica	Ba, Sr, Cu, Zn, Pb, As, Mo	Ba, Sr, As, Mo

Halos de dispersão hidrogeoquímica de flúor foram utilizados na região do Escudo Aldano, Sibéria, na prospecção de depósitos de flogopita. Mas, nesse caso específico, não foi o íon F e sim a razão $F/Eh_{\text{água}}$, que depende da quantidade de matéria orgânica, que foi o farejador mais indicado para a mineralização (Shipulin *et al.*, 1973).

Maddock e Dias (1988) comprovaram a viabilidade de prospectar fluorita com o uso de análises por eletrodo específico de F em águas fluviais na região de Tanguá, Rio de Janeiro. Os teores de F nas águas de drenagens configuram duas populações: a das amostras provenientes das áreas não-mineralizadas com média geométrica de $29\mu\text{gF}^{-1}$ e a das amostras representando a área mineralizada com média geométrica de $140\mu\text{gF}^{-1}$. Drenagens contaminadas com operações de mineração exibem concentrações muito altas de F de até $3.300\mu\text{gF}^{-1}$.

Barbosa e Linhares (1978) executaram levantamento geoquímico, direcionado ao estabelecimento de padrões para detecção de ocorrências de apatita, com coleta de dados de pH das águas de drenagens naturais. O levantamento foi realizado sob clima semi-árido na região de Ipirá e riachão do Jacuípe, Bahia. Concluíram que as medidas de pH obtidas por papel indicador, nas águas de canais naturais de drenagem, são eficientes na detecção de apatita associada a pegmatitos sieníticos e/ou rochas calcissilicatadas. Valores maiores que 7,5 indicaram, com uma chance de acerto de 80%, a presença dessas rochas mineralizadas a apatita.

9.6 Prospecção por sedimentos ativos de drenagem

Sedimento de drenagem é aquele material não-consolidado, distribuído ao longo dos vales do sistema de drenagem e originado a partir da interação constante e contínua dos processos de intemperismo e erosão, que atuam sobre os diversos tipos de rocha e/ou seus produtos de intemperização *in situ*, localizados na bacia de drenagem (Brim, s.d.). Assim, esse material é representativo de toda a bacia a montante, no que concerne aos componentes e eventos a ela relacionados.

Brim (s.d.) distingue e conceitua dois tipos de sedimentos de drenagem:

- Sedimentos inativos de drenagem são aqueles materiais depositados no curso d'água e que podem ter sido originados de três maneiras:

- a. material transportado por tração, saltação e suspensão pela torrente das cheias e que se deposita marginalmente à corrente;
 - b. material desmoronado das margens e acumulado próximo da fonte sem transporte significativo;
 - c. material de densidade elevada, que se deposita seletivamente nos locais onde ocorreram obstáculos naturais no leito ou onde a corrente muda de direção.
- Sedimentos ativos de drenagem são os materiais não-consolidados que estão sendo continuamente transportados na corrente da drenagem por saltação, tração ou suspensão. Esse conjunto heterogêneo está sendo constantemente movimentado e misturado na zona de maior fluxo da corrente. Isso promove uma constante e adequada mistura de componentes em qualquer trecho da drenagem e recebe o nome de *stream sediment* na literatura de língua inglesa. É o material mais adequado para os trabalhos de prospecção geoquímica e é assim denominado genericamente apenas de sedimento de corrente ou sedimento de drenagem.

Teixeira *et al.* (1991) condensaram os resultados obtidos em trabalhos de prospecção geoquímica realizados na região do semi-árido, principalmente do estado da Bahia. A metodologia recomendada para a região é:

- Coleta de amostras de sedimentos ativos de drenagem (da superfície até 20 cm de profundidade) em células de drenagem de até 10 km², 2 a 3 meses após o período invernos (chuvoso), quando os sedimentos estão enriquecidos em colóides floculados;
- As amostras devem ser compostas por 5 a 10 pontos de coleta aleatórios, dispostos em um polígono de 10 m de comprimento ao longo do canal e de largura proporcional à largura do riacho;
- Cerca de 10% das amostras devem ser coletadas em duplicata para controles de qualidade dos dados;
- A densidade média para trabalhos de reconhecimento regional deve variar entre 1 amostra por 10 km² até 1 amostra por 1 km².

9.6.1 Padrões de amostragem

O estabelecimento do padrão de amostragem de uma determinada área a ser coberta por coleta de sedimentos de drenagem depende,

tanto do objetivo do levantamento, quanto da área máxima para bacias de drenagem que refletem a mineralização.

O objetivo é uma decisão de filosofia do projeto, na medida em que pode ser um reconhecimento regional, um levantamento de semi-detalle ou um levantamento de detalle. Tais denominações da literatura norte-americana têm na bibliografia francesa os correspondentes *prospecção estratégica* (para levantamentos em grandes superfícies) e *prospecção tática* (para detalhamentos de alvos).

Cada amostra em um levantamento geoquímico em drenagens representará todos os materiais geológicos que estão sendo erodidos na bacia de drenagem a montante da estação de coleta. Por isso, a amostra não representa apenas um ponto, mas sim toda a área da bacia. Seguindo o mesmo conceito, o teor obtido na amostra representa o teor médio dos materiais geológicos da bacia de drenagem a montante da estação de coleta.

A área máxima da bacia de drenagem representada por cada amostra, dependerá dos parâmetros levantados no estudo geoquímico orientativo ou, na falta deste, das informações e do conhecimento das condições de mobilidade dos elementos químicos.

De uma maneira genérica, visando depósitos minerais de porte médio, para a maioria dos elementos químicos a distância do decaimento varia entre 300 m e 3.000 m e, assim, a área da bacia de drenagem deve variar entre um mínimo de 10 km² e um máximo de 50 km². Para depósitos de grande porte, a distância de decaimento chega a atingir dezenas de quilômetros, permitindo a amostragem ampla, em bacias de drenagem que atingem até centenas de quilômetros quadrados.

Como regra geral, quanto maior a bacia de drenagem amostrada, tanto maior deverá ser a mineralização para produzir anomalias detectáveis.

Biste (1981), estudando a aplicação de diversos indicadores geoquímicos à favorabilidade de exploração para Sn nos granitos da Sardenha, Itália, por meio de amostras de sedimentos ativos de drenagem analisados na fração 0,1 mm a 0,2 mm, concluiu que valores maiores que 200 ppm de Sn estavam relacionados a pequenas juntas graisenizadas e com cassiterita.

Martins *et al.* (1981), estudando a metodologia de exploração geoquímica aplicável às mineralizações de fluorita associada aos maciços

alcalinos de Tanguá, Rio Bonito e Soarinho, no Rio de Janeiro, concluíram que nos sedimentos ativos de drenagem:

- A Ag não foi detectada nem na fração < 80 mesh nem na > 80 mesh, e que apenas uma amostra apresentou um teor maior que o limite de detecção;
- O Ba funcionou como indicador litológico, pois os teores situados entre 100 ppm a 500 ppm indicavam a presença de biotita-gnaisses e os teores entre 50 ppm e 120 ppm estavam associados às rochas alcalinas;
- O Pb e o Zn funcionaram como indicadores litológicos, pois até 40 ppm Pb e até 420 ppm Zn indicavam a presença das rochas alcalinas;
- O F tende a se concentrar na fração < 80 mesh e a fração >80 mesh não é capaz de detectar a presença de mineralizações conhecidas.

Densidade de uma amostra por 100-200 km²

Essa densidade média de amostragem é aplicável a áreas desconhecidas e que atingem várias dezenas ou mesmo milhares de quilômetros quadrados. Tem o objetivo principal de delimitar províncias geoquímicas, cinturões mineralizados e feições geológicas e geoquímicas regionais. Não tem a capacidade de identificar depósitos minerais individuais. As variações de teor (contrastes) são de pequena magnitude (figura 9.8). Em virtude de cada amostra representar grandes áreas, os resultados devem ser avaliados com o máximo cuidado, pois pequenas imprecisões analíticas podem produzir anomalias não-significativas. São amostradas bacias de drenagem com cerca de 50 km².

Densidade de uma amostra por 10-20 km²

É uma estrutura de amostragem utilizada para detalhe ou adensamento de áreas anômalas, definidas por amostragens de baixa densidade. Serve como passo inicial para abordagem de áreas onde se imagina que existam cinturões mineralizados (figura 9.9). Pode refletir, mas não necessariamente, depósitos individuais. A área das bacias de drenagem varia entre 5 km² e 30 km².

Morgental *et al.* (1978) realizaram levantamento geoquímico no vale do Ribeira, Paraná e São Paulo, cobrindo uma área de 11.200 km² com 1.602 amostras de sedimentos ativos de drenagem coletadas e analisadas para Cu, Pb, Zn, Ag, Co, Ni, Fe e

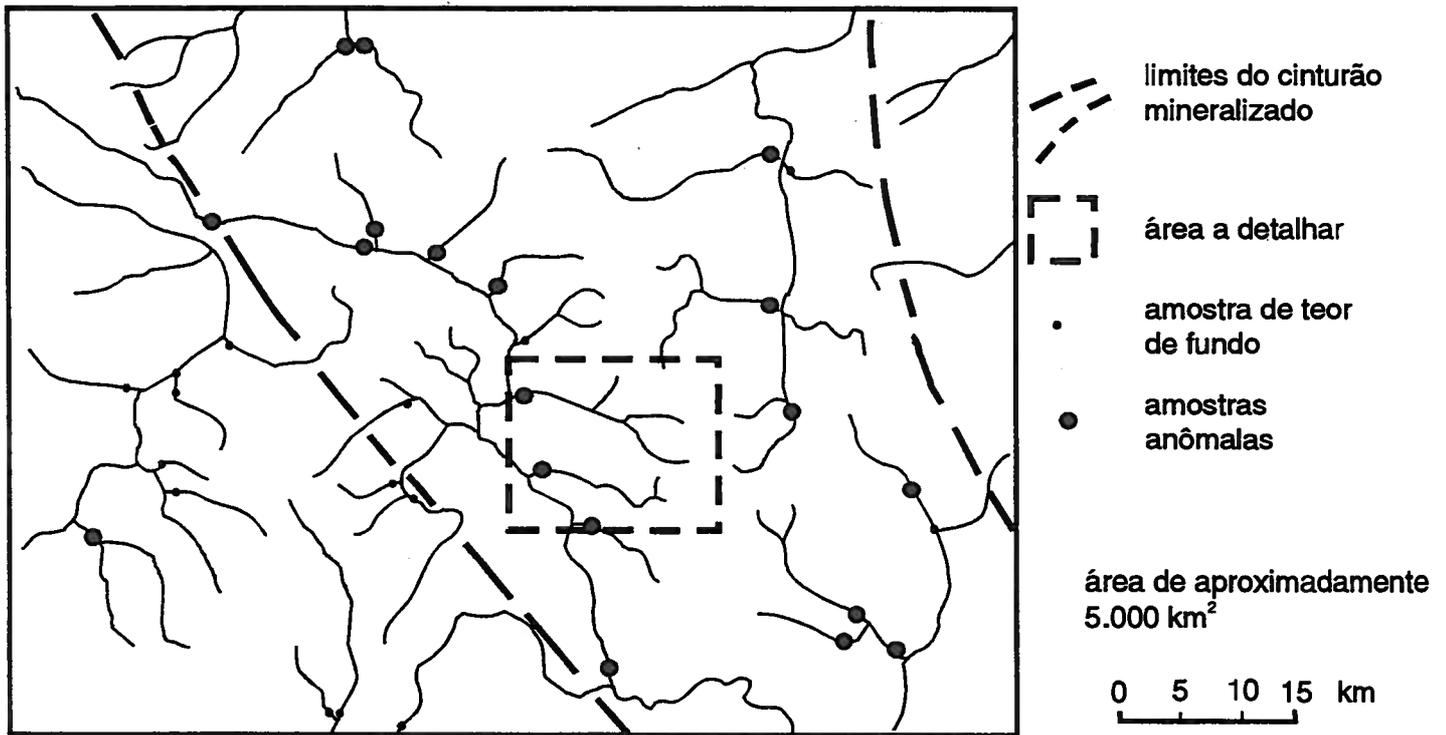


Figura 9.8 – Densidade e sensibilidade da amostragem em escala de uma amostra a cada 100-200 km².
Seg. Gleeson (1973).

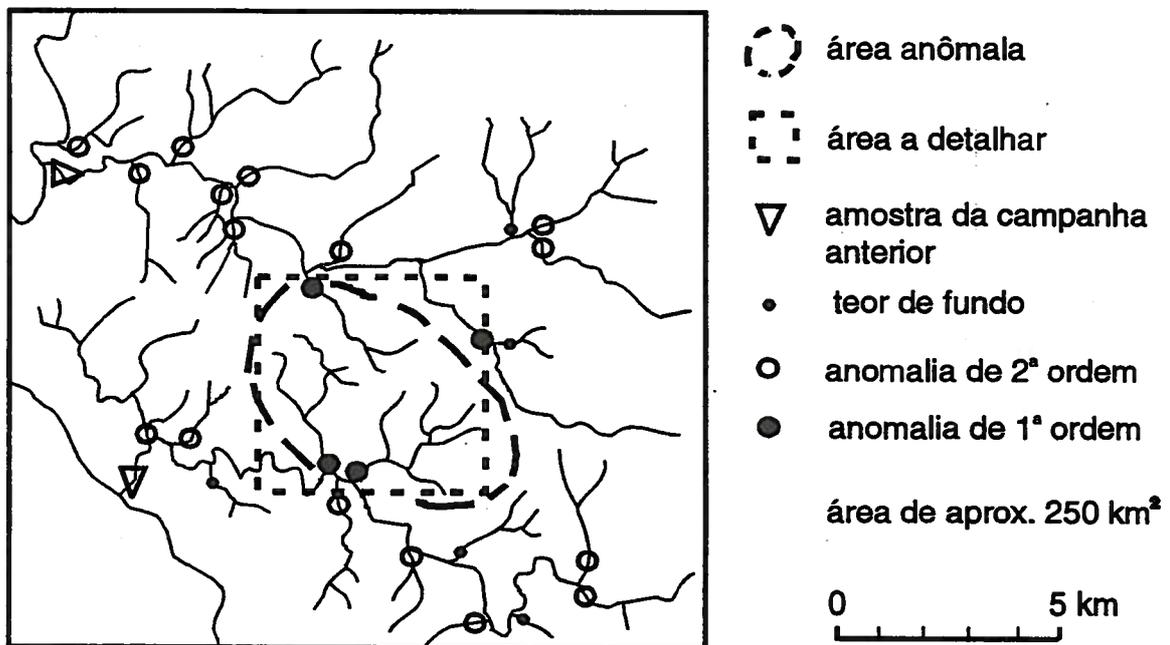


Figura 9.9 – Densidade e sensibilidade da amostragem em escala de 1 amostra a cada 10-20 km².
Seg. Gleeson (1973).

Mn, na fração menor que 80 mesh. Cada amostra representou uma bacia com cerca de 6 km². Os teores de Cu-Pb-Zn das amostras coletadas em bacias com predominância de rochas carbonáticas e pelito-carbonáticas refletiram a presença de áreas mineralizadas conhecidas de Lajeado-Furnas, Espírito Santo-Morro de Chumbo e Rocha-Paqueiro. Além destas, outras bacias, como a dos rios Betari, Iporanga, Onças e Rocha, com associações semelhantes, foram selecionadas para trabalhos de maior detalhe.

Densidade de uma amostra por 0,5 km²

Esse padrão de amostragem fornece uma cobertura bastante completa da área. Fornece informações detalhadas acerca da geologia, localização de áreas mineralizadas e depósitos minerais isolados. O padrão de amostragem é bastante variável, pois abrange bacias menores que 5 km² até a coleta em espaçamento regular ao longo dos canais de drenagem (figura 9.10). É seguida por amostragem de solos.

Os geoquímicos da ex-URSS consideram a estrutura e os estágios seqüenciais da prospecção geoquímica do modo como foi relatado por Beus e Yanishewsky (1965):

I. Estágio de mapeamento geológico de pequena escala – A previsão e o reconhecimento geoquímicos regionais, nas escalas 1:500.000 ou 1:200.000, são efetuados com o propósito de explorar e delinear as regiões onde devam ser realizados trabalhos mais detalhados e intensivos de prospecção. Os trabalhos nesse estágio incluem o mapeamento geoquímico das litologias, a prospecção por sedimentos de drenagem e a prospecção hidrogeoquímica, conduzidas simultaneamente à pesquisa geológica na escala adequada ou na base geológica disponível. Os mapas de prognóstico geológico-geoquímico são o resultado do mapeamento geoquímico na escala 1:200.000, direcionando racionalmente os futuros trabalhos na área investigada.

II. Estágio de mapeamento geológico e de prospecção na escala 1:50.000 – A previsão geoquímica e a prospecção na escala 1:50.000 compreendem mapeamentos geoquímicos mais detalhados e a organização da prospecção geoquímica sobre os alvos que tenham sido detectados em trabalhos de pequena escala, com o objetivo de descobrir halos de dispersão primários e secundários. Nesses casos, a configuração das técnicas de prospecção geoquímica é determinada pelas condições do panorama geoquímico

da região explorada e, particularmente, pela quantidade de áreas expostas e encobertas na região prospectada. Nesse estágio, dentro dos limites das áreas promissoras, pode ser executada a prospecção biogeoquímica, quando as condições do panorama geoquímico impedirem a aplicação de métodos litogeoquímicos. É razoável antecipar os trabalhos de prospecção de detalhe, em escala 1:50.000, até a escala 1:25.000 ou mesmo 1:10.000 nas áreas promissoras, enquanto desenvolve-se um prognóstico geoquímico regional. Os mapas geológico-geoquímicos de prognóstico são o resultado de mapeamento geoquímico, na escala 1:50.000. Complexos sedimentares, magmáticos e metamórficos são delineados e priorizados por suas características geoquímicas, como também as anomalias geoquímicas descobertas no curso da prospecção.

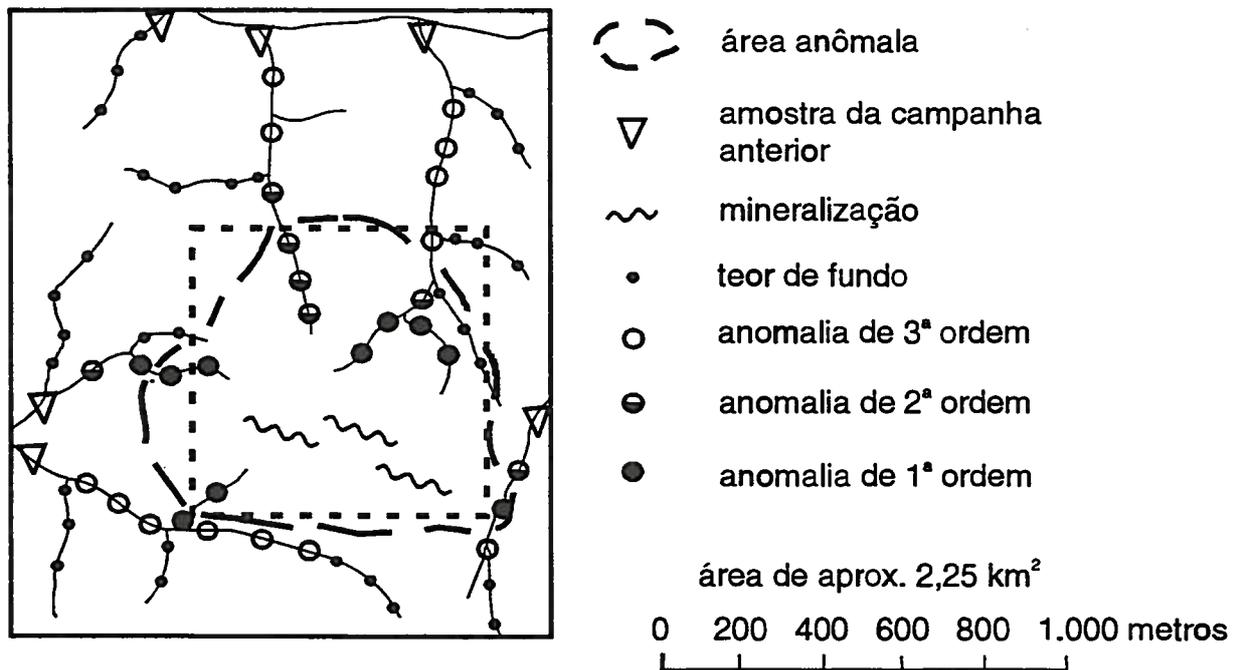
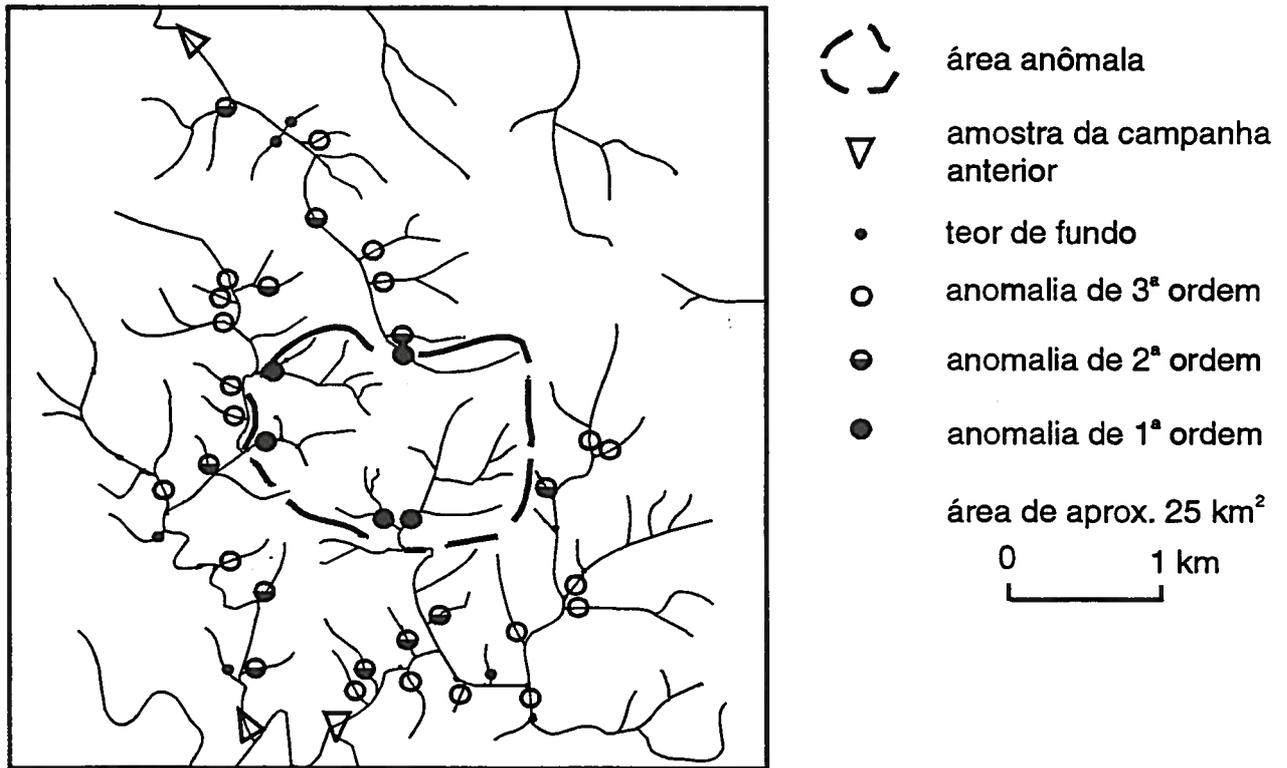
III. Estágio de prospecção de detalhe – Os resultados dos trabalhos nesse estágio são os *mapas geoquímicos estruturais, na escala 1:10.000 ou maiores*, onde são detalhadas todas as anomalias e áreas mais promissoras definidas nos estágios anteriores.

Os últimos estágios da prospecção de detalhe envolvem a definição e a realização de estudos aprofundados nas anomalias geoquímicas, na escala 1:2.000 ou maior, com trabalhos de superfície. Escavações e sondagens rasas auxiliarão muito na avaliação da anomalia, se ela representar o halo de dispersão secundária de um depósito mineral ou de seu halo primário.

As Instruções do Ministério de Geologia da ex-URSS com relação aos espaçamentos de amostragem para sedimentos de drenagem estão apresentados na tabela 9.12.

A escola francesa considera simplesmente dois tipos de prospecção – a estratégica e a tática. Segundo Granier (1973), a *prospecção estratégica visa a procura de anomalias em uma determinada região. (...) A prospecção geoquímica estratégica é uma fase da pesquisa preliminar e pode ser empregada sem que o conhecimento geológico da região estudada seja muito profundo.*

As prospecções táticas são utilizadas para resolução de problemas de detalhe. Constituem a fase de definição das anomalias, consecutiva aos trabalhos de prospecção estratégica. Diz ainda o autor que os termos militares estratégico e tático são inadequadamente empregados, mas já que têm uso consagrado, é razoável conservá-los.



amostragem com espaçamento constante de aprox. 100 m

Figura 9.10 – Densidade e sensibilidade da amostragem em escala de uma amostra a cada 0,5 km² e com espaçamento constante ao longo das drenagens. Seg. Gleeson (1973).

Tabela 9.12 – Espaçamentos de amostragem para levantamentos geoquímicos de sedimentos de drenagem. Seg. Kreiter (1968).

Escala do levantamento	Intervalo de amostragem (m)	Comprimento mínimo das drenagens (km)	Quantidade de pontos/ km de drenagem	Amostras/ km ²
1:200.000	800	0,8	1,25	1,7 - 2,1
1:100.000	400	0,4	2,5	4,0 - 5,0
1: 50.000	200	0,2	5,0	8,5 - 14,0
1: 25.000	100	0,1	10,0	18,0 - 32,0

9.6.2 Representação gráfica dos resultados

Existem diversas maneiras de cartografar os resultados dos levantamentos geoquímicos de sedimentos de drenagem.

Um fato da maior importância e que deve ser considerado com cuidado quando da confecção de mapas desse tipo: uma amostra de sedimento de drenagem é representativa de todos os materiais geológicos abrangidos pela bacia de captação a montante da estação amostrada. Essa observação, por vezes não obedecida, exige que, ao ser traçada a área de influência de uma amostra considerada como anômala, sejam obedecidos os limites da bacia correspondente.

Normalmente, a documentação de um levantamento geoquímico de sedimentos de drenagem é composta de mapas de dados e de mapas de interpretação. Os mapas de dados contêm a localização e denominação das estações de amostragem e os teores dos elementos analisados em cada amostra. Os mapas de interpretação apresentarão as informações acerca do relacionamento dos elementos químicos com as unidades geológicas e os critérios e parâmetros estatísticos que servirão de base para a classificação das amostras como anômalas e não-anômalas. As figuras 9.11, 9.12, 9.13 e 9.14 mostram a seqüência dos estágios da prospecção e que conduziram à descoberta da jazida Santa Maria.

9.7 Prospecção por concentrados de bateia

Já foi visto que a exploração geoquímica se vale de diversos meios amostrais e de diferentes técnicas de preparação, visando salientar os contrastes e assim aumentar o seu poder de discriminar áreas mineralizadas do panorama geoquímico regional. Uma das técnicas mais utiliza-

das é a que utiliza as propriedades gravimétricas dos minerais resistentes, visando separar frações que contenham suítes mineralógicas características de determinados ambientes metalogenéticos. Estes, denominados de minerais detríticos pesados ou simplesmente minerais pesados, são aqueles com densidade maior que o quartzo e o feldspato, isto é, 2,7. Como são pouco afetados pelos processos de intemperismo e desagregação mecânica, tendem a se acumular como produtos residuais da rocha-mãe e são encontrados nos solos residuais, colúvios e aluviões. Alguns deles são intrinsecamente valiosos, outros indicam variações litológicas regionais e outros são indicadores da gradação metamórfica regional, de metamorfismo de contato ou de atividade hidrotermal (Overstreet e Marsh, 1981).

A preparação dos concentrados é feita no campo com a utilização de uma bateia, preferencialmente de alumínio, sem emendas salientes, a partir de uma amostra de volume original constante de cerca de 10 ou 20 litros. Em laboratório, o processo de concentração prossegue com o emprego de outros equipamentos mais sofisticados, como mesas vibratórias, separadores eletromagnéticos e baterias de líquidos de densidades crescentes (ver Capítulo 7, Princípios de Geoquímica Analítica, subitem 7.2.1, Preparação das amostras geoquímicas).

A utilização que é dada aos concentrados de minerais pesados varia segundo o propósito da investigação. Em alguns casos, quando o objetivo for apenas identificar minerais valiosos como ouro, diamante e seus satélites, platina ou cassiterita, o estudo pode se restringir apenas à observação dos minerais presentes, suas proporções e a morfoscopia dos grãos. Nas investigações do quimismo dos halos de dispersão clástica, será necessário proceder a análise química multielementar dos concentrados, acompanhada da descrição mineralógica, de modo a possibilitar um elo de relacionamento entre o quimismo e a mineralogia presente.

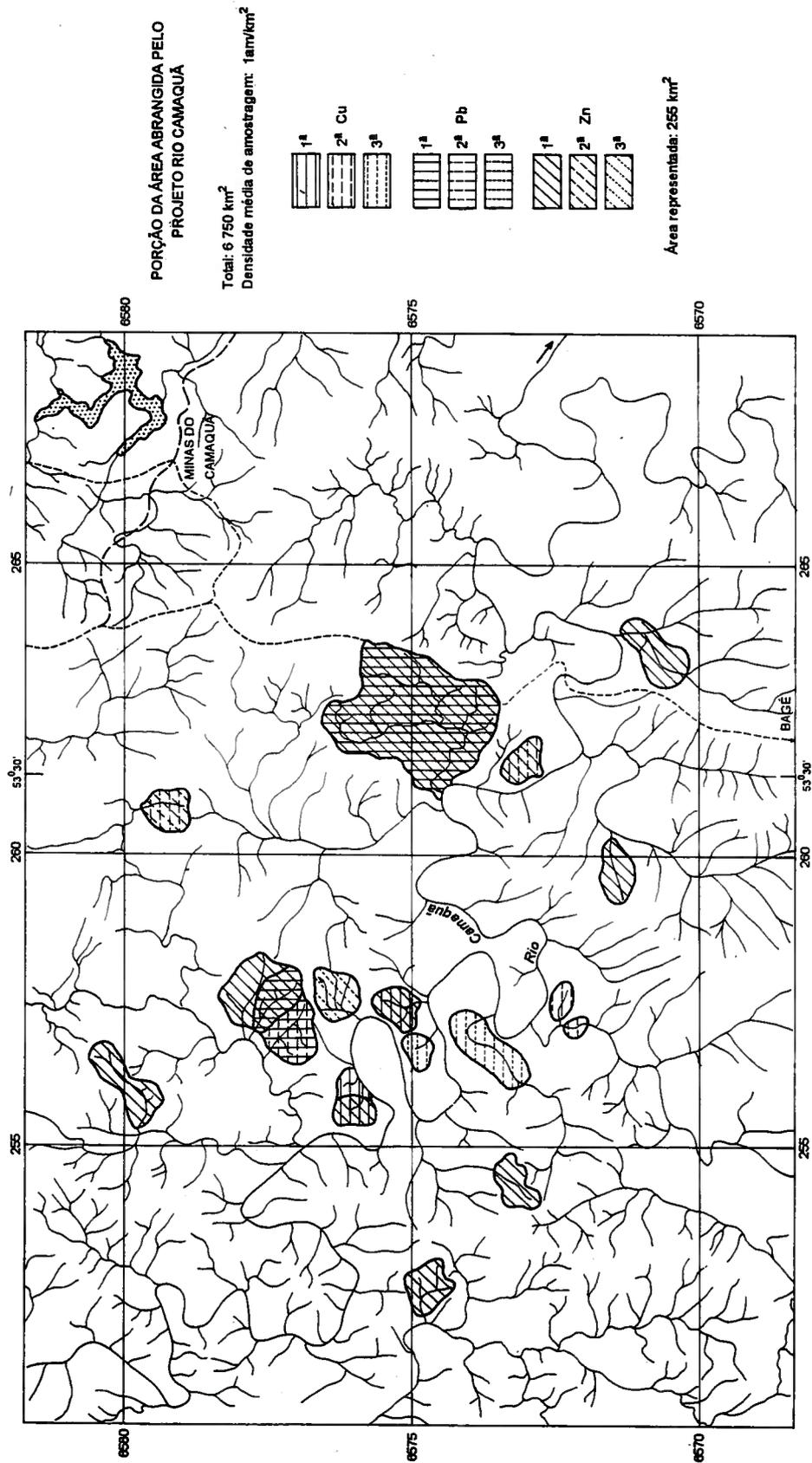


Figura 9.11 – Exemplo da simbologia utilizada em prospecção geoquímica por sedimentos de drenagem. A anomalia classificada como de 1ª ordem para Cu e Pb, localizada no centro-leste da área, representa a jazida Santa Maria. Seg. Companhia Brasileira do Cobre (inédito).

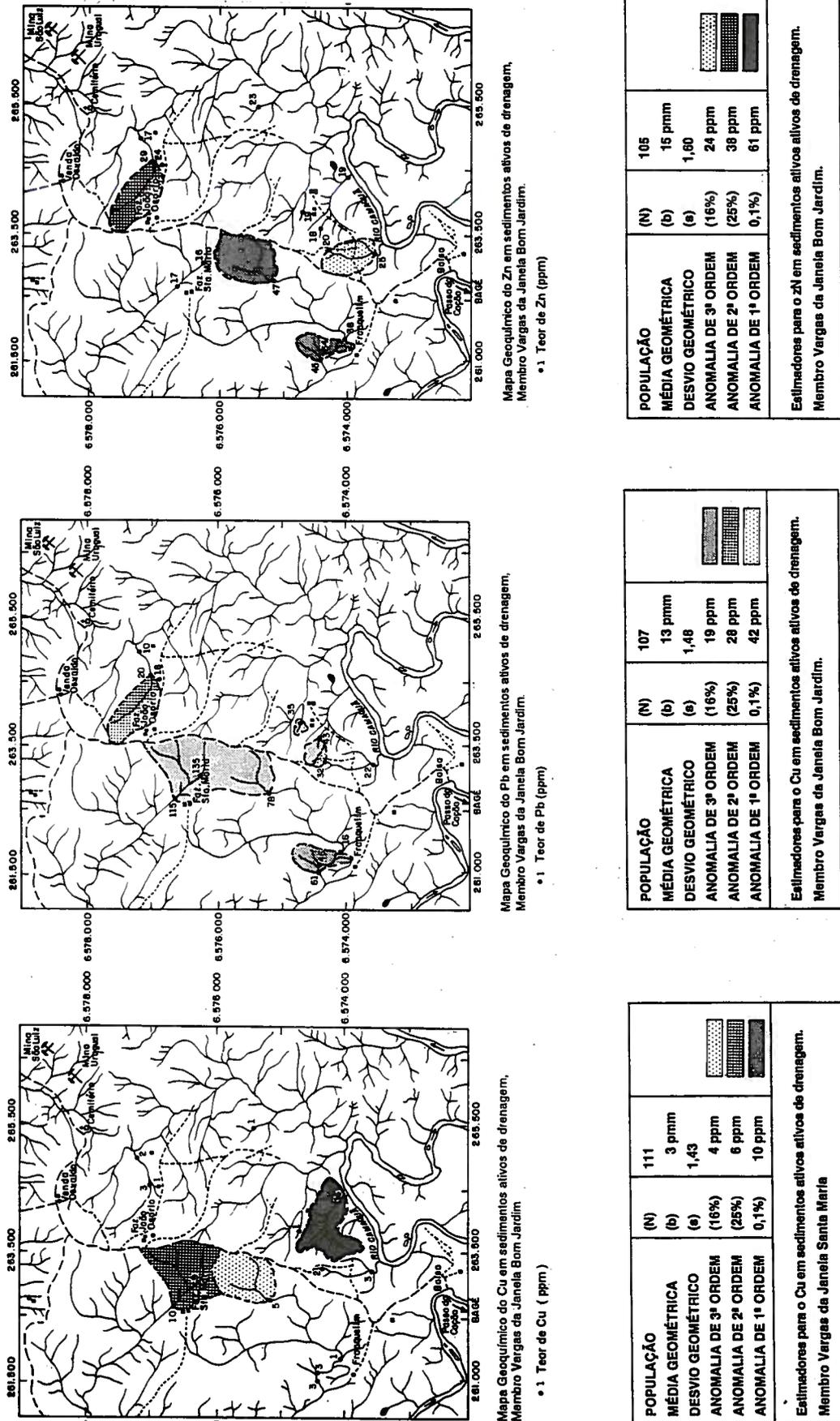
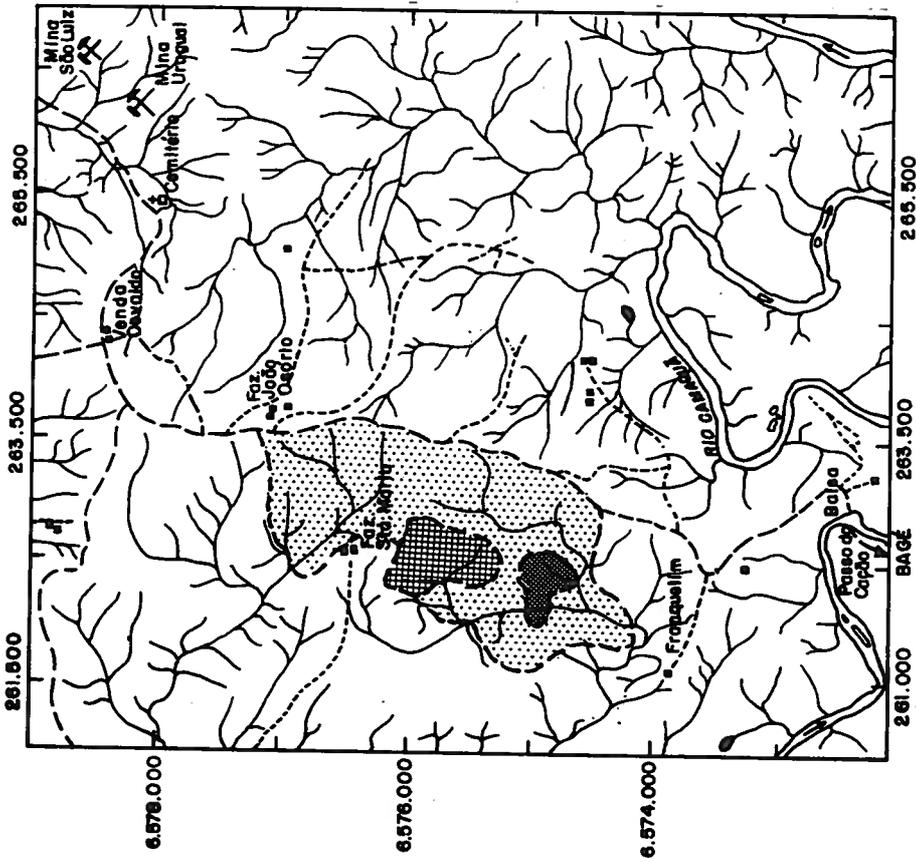


Figura 9.12 – Detalhe por sedimentos de drenagem na área anômala citada na figura 9.11. Seg. Licht (1983).

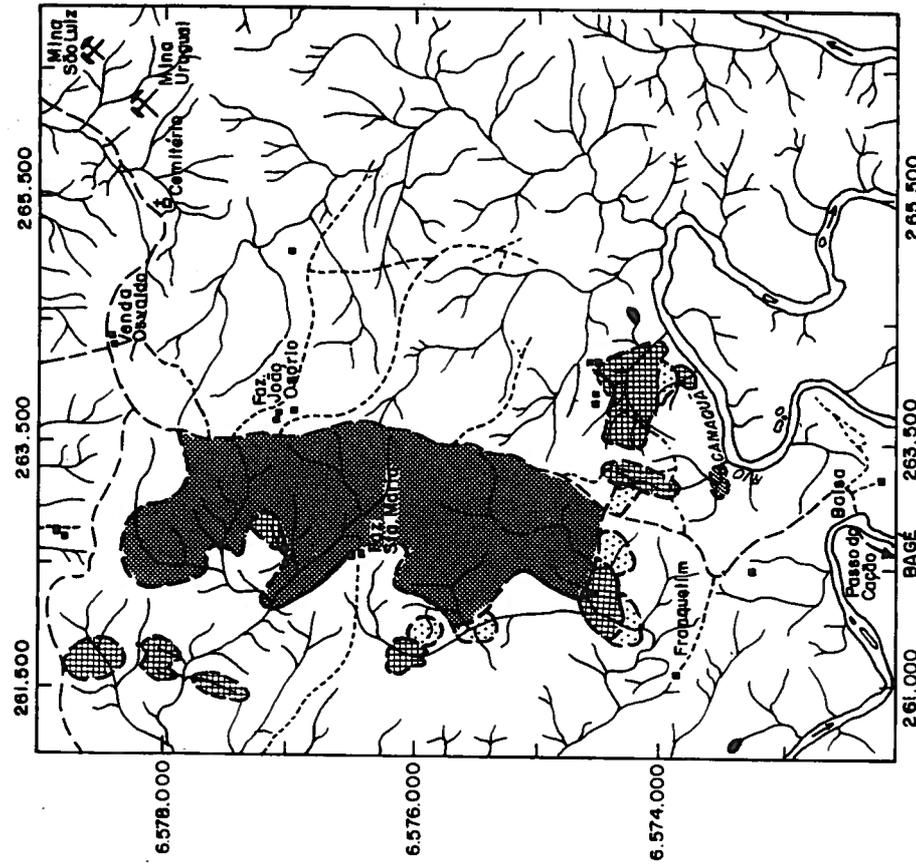


Mapa Geoquímico do Pb em sedimentos ativos da drenagem, Membro Vargas na área da Jazida Santa Maria.

Obs.: Os teores de Pb não estão representados por problemas da escala.

POPULAÇÃO	(N)	135
MÉDIA GEOMÉTRICA	(b)	28 ppm
DESVIO GEOMÉTRICO	(e)	2,79
ANOMALIA DE 3ª ORDEM	(16%)	78 ppm
ANOMALIA DE 2ª ORDEM	(25%)	218 ppm
ANOMALIA DE 1ª ORDEM	(0,1%)	608 ppm

Eliminadores para o Pb em sedimentos ativos da drenagem.
Membro Vargas da área da Jazida Santa Maria.



Mapa Geoquímico de Cu em sedimentos ativos de drenagem, Membro Vargas na área da Jazida Santa Maria.

Obs.: Os teores de Cu não estão representados por problemas da escala.

POPULAÇÃO	(N)	135
MÉDIA GEOMÉTRICA	(b)	8 ppm
DESVIO GEOMÉTRICO	(e)	1,18
ANOMALIA DE 3ª ORDEM	(16%)	10 ppm
ANOMALIA DE 2ª ORDEM	(25%)	12 ppm
ANOMALIA DE 1ª ORDEM	(0,1%)	14 ppm

Eliminadores para o Cu em sedimentos ativos de drenagem.
Membro Vargas da Jazida Bom Jardim.

Figura 9.13 – A mesma área da figura 9.12, amostrada por sedimentos de drenagem, com espaçamento constante. Seg. Licht (1983).

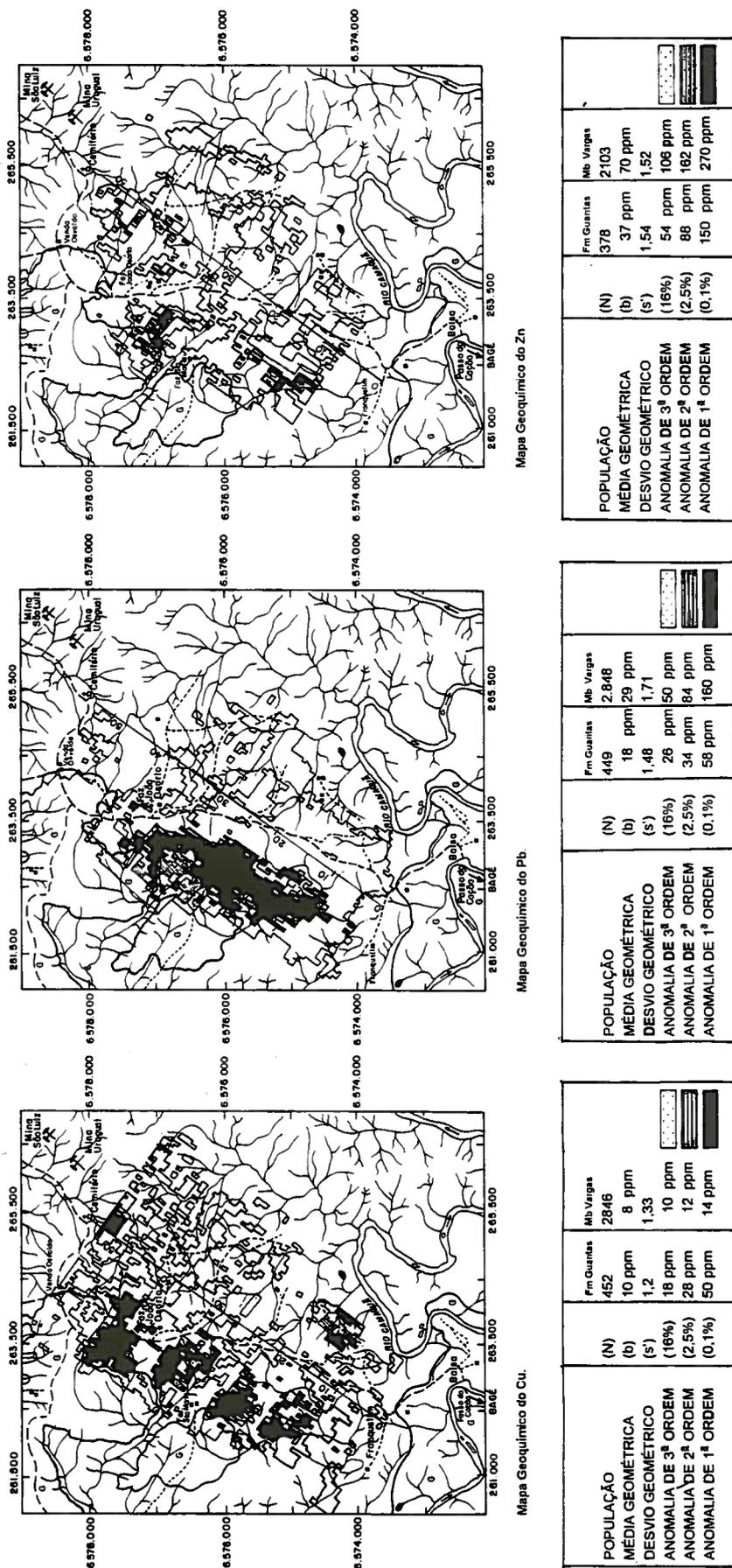


Figura 9.14 – Detalhamento por geoquímica de solos em malha regular (retangular de 100 m x 50 m) sobre a área anômala de sedimentos de drenagem mostrada na figura 9.13. Tais anomalias de solo são os halos geoquímicos secundários da jazida Santa Maria. See. Licht

Em ambientes de intemperismo essencialmente físico, esta é uma técnica que provou ser das mais eficazes. Hallestein *et al.* (1981) relataram os trabalhos de exploração para scheelita na Groenlândia e concluíram que o uso dos concentrados de minerais pesados, com a contagem de grãos de scheelita no campo, provou ser um método rápido e eficiente para a exploração. Os concentrados de bateia, que continham teores anômalos de scheelita até 5 km a jusante das mineralizações, delimitaram facilmente os alvos quando coletados em uma densidade média de amostragem de até uma amostra/3 km². A contagem de grãos de scheelita nos concentrados foi recomendada para redução de custos nas fases iniciais da exploração. A amostragem de concentrados de bateia em malha cerrada espaçada de 200 ou 300 m, seguida de investigações com luz ultravioleta, conduziu diretamente às mineralizações aflorantes ou subaflorantes de scheelita.

Guiges e Devismes (1969) relataram os trabalhos de exploração a bateia realizado no maciço Armoricano, França, que conduziu à descoberta de diversos tipos de ocorrência e jazidas minerais, bem como um novo tipo de jazimento de monazita nodular, até então desconhecida.

Theobald (1957) estudou a eficiência e precisão da bateia como instrumento de investigação exploratória por meio de 26 amostras de aluvião. Denominou de recuperação à razão, expressa em porcentagem, entre o peso de um mineral no primeiro concentrado de uma amostra e o peso total do mineral na amostra. Utilizou a recuperação como uma medida da precisão da bateia. A recuperação dos minerais no processo de bateamento está relacionada com o tipo de material amostrado, o tamanho e a forma dos grãos e a densidade do mineral. As maiores recuperações foram obtidas em amostras com pequenas quantidades de silte e argila. Amostras muito siltosas ou argilosas precisaram ser lavadas para remoção desses constituintes, antes que o bateamento fosse iniciado, e que uma parte dos minerais pesados se perdesse em suspensão na argila ou silte. Grãos alongados foram os mais facilmente recuperados, e os tabulares ou achatados os mais facilmente perdidos. Como a densidade de um mineral é constante, é virtualmente impossível aumentar a recuperação de minerais de baixa densidade, produzindo concentrados limpos. Para aumentar a recuperação desses minerais, é necessário deixar cerca de 80% ou mais do quartzo no concentrado. Assim, para estudar quantitativamente esses minerais, a ba-

teia pode ser utilizada na remoção de cerca de 3/4 da amostra original, porém, o restante da concentração (apuração) deve ser feito por métodos de laboratório.

A questão da reprodutibilidade analítica em amostras de concentrados de bateia, principalmente nas análises de ouro, tem sido bastante discutida por diversos autores, principalmente quando o ouro está presente na forma de partículas finas ou ultrafinas. Clifton *et al.* (1969) apresentaram um ábaco para cálculo do equivalente hidráulico dos grãos de ouro de uma amostra, de acordo com a granulometria do quartzo. Nichol (1983, em Xuejing e Xueqiu, 1991) concluiu que se o ouro ocorrer em uma granulometria de 62µm, em um teor de 64 a 240ppb, o peso da subamostra deveria ser de 200-800g para uma precisão aceitável. Xuejing e Xueqiu (1991) apresentaram uma síntese dos trabalhos de exploração geoquímica de ouro na China, na década de 80. Os pesquisadores chineses investiram na drástica redução dos limites de detecção (até 0,2 ppb Au), o que possibilitou a coleta de amostras normais de sedimentos ativos de drenagem, com excelentes resultados em termos de reprodutibilidade de teores e definição e ampliação de áreas e estruturas anômalas.

A figura 9.15 mostra uma anomalia regional de ouro na província de Shandong, circundando o distrito aurífero de Zhaoyaun, o maior da China. A anomalia regional delineada pelo contorno de 3 ppb cobre mais que 800 km². O contorno de 50 ppb, no extremo-oeste, contém o grande depósito de Jiaojia. A maior área delineada pelo contorno de 50 ppb a leste contém diversos depósitos auríferos de médio a grande porte (Xuejing e Xueqiu, 1991).

Esses autores propõem os seguintes procedimentos para a prospecção geoquímica de depósitos auríferos:

- O valor do limiar para anomalias significativas em levantamentos regionais é muito baixo, na faixa de 2 – 4 ppb. Anomalias regionais definidas por esses limiares circundam grandes minas e distritos auríferos;
- Deve ser dispensada atenção à extensão e forma de anomalias regionais com limiar de 2-4 ppb e aos centros cujos teores excedam 4-8 ppb;
- Para um efetivo reconhecimento de anomalias de baixos teores, deve-se utilizar um limite de detecção muito abaixo do teor de fundo, como o de 0,2 ppb, que tem sido usado com muito sucesso na China;

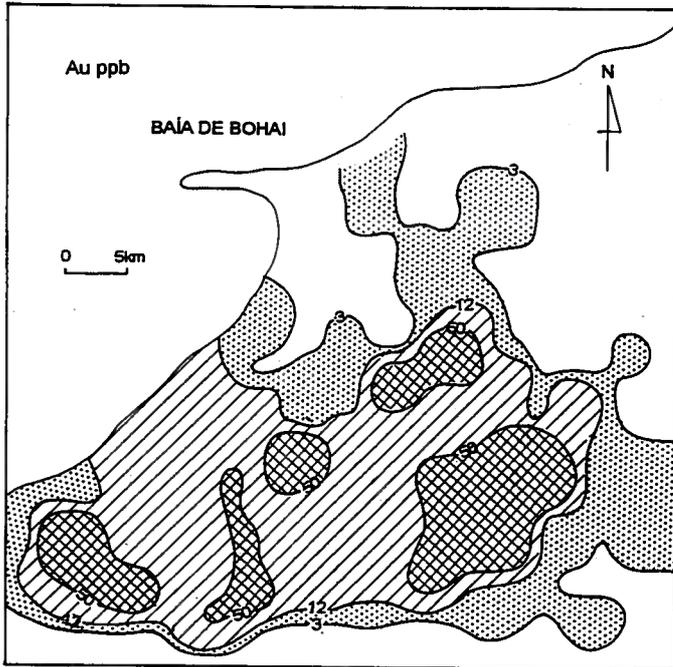


Figura 9.15 – Anomalia regional de Au circundando o depósito aurífero de Zhaoyaun na província de Shandong, China. Seg. Xuejing e Xueqiu (1991).

certas regiões do globo, algumas espécies ou grupos de espécies vegetais são indicadoras inequívocas de determinados tipos de mineralizações. Por outro lado, mostram que a prospecção geobotânica é de difícil execução por geólogos ou geoquímicos não-especializados em morfologia vegetal e na caracterização das assembléias de espécies características de determinada região. Além disso, geólogos não conseguem visualizar as modificações que as plantas exibem quando submetidas à influência dos elevados teores produzidos pelo intemperismo dos depósitos minerais.

A atividade vital faz com que alguns elementos dispersos na superfície da Terra se acumulem nas plantas, como é o caso dos elementos formadores de minério como B, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, Co, Ni, U. Alguns elementos químicos são essenciais para o perfeito desenvolvimento das espécies vegetais. Esses elementos, segundo sua abundância média, são denominados de macro e micronutrientes (tabela 9.13). A falta ou escassez de um deles pode influenciar negativamente o desenvolvimento sadio dos vegetais. Por outro lado, e sob certas condições, a simples presença de certos elementos químicos pode reduzir a taxa de crescimento dos vegetais.

As principais vantagens do uso dos métodos biogeoquímicos, segundo Grabovskaya (1965) são:

1. Uma grande profundidade de investigação, que possibilita a localização de corpos mineralizados não-aflorantes, sob uma cobertura de até 30 m, em razão da profunda penetração das raízes;
2. A capacidade das plantas em assimilar elementos químicos que estão presentes no solo em quantidades muito reduzidas.

É importante salientar que levantamentos biogeoquímicos devem sempre ser acompanhados por observações de caracterização das espécies vegetais presentes e das alterações morfológicas detectadas.

- As anomalias de baixos teores são criadas por ouro ultrafino e são mais reprodutíveis que anomalias fortes, produzidas por partículas mais grossas e discretas de ouro.

9.8 Prospecção geobotânica

A prospecção geobotânica é um dos métodos geoquímicos de exploração mineral e tem o propósito de detectar halos de dispersão secundária de corpos mineralizados, através do estudo da distribuição dos elementos químicos indicadores, presentes na vegetação.

Há muitos anos vêm sendo pesquisadas as influências que as concentrações minerais exercem sobre as espécies vegetais, individuais ou em grupo. Essas pesquisas mostram que, em

Tabela 9.13 – Elementos químicos encontrados nos vegetais. Seg. Fortescue (1971) e Bowen (1966) em Rose, Hawkes e Webb (1979).

Elementos essenciais para o crescimento		Elementos tóxicos sob certas condições		
		Toxidez		
Macronutrientes	Micronutrientes	Muita	Moderada	Fraca
H, O, N, P, S, Cl, C, K, Ca, Mg	Fe, Cu, Mn, Zn, B, Mo.	Ag, Be, Cu, Hg, Sn, Co, Ni, Pb.	F, S, As, B, Br, Cl, Mn, Mo, Sb, Se, Te, V, W,	Br, Cl, I, Ge, N, P, S, Si, Ti, Ca, Cs, K, Li, Mg, Rb, Sr

Vinogradov (em Grabovskaya, 1965) estabeleceu dois tipos de concentração elementar nos organismos. O primeiro, denominado de concentração em grupo, ocorre quando todas as plantas de uma dada província apresentam grandes quantidades de um ou outro elemento, refletindo os altos teores nos solos e rochas. Esse tipo de concentração foi encontrado com cerca de 40 elementos: Li, Be, B, F, Na, Al, Mg, Si, S, Cl, K, U, Co, Fe, Cu, Ni, Zn, As, Se, Br, Sr, Mo, Rb, Ag, Cr, Sn, Y, Ba, W, Au e Hg. O segundo tipo é o de concentrações relacionadas a espécies, e ocorre quando uma espécie ou gênero contém um teor mais elevado em certos elementos que outras plantas vizinhas. Assim, determinadas plantas agem como concentradoras, tal como a flora de lítio ou alumínio ou cálcio.

9.8.1 Critérios principais utilizados em prospecção biogeoquímica

1. *Teores elevados nas cinzas das plantas:* As plantas agem como concentradoras de elementos químicos pela assimilação durante o crescimento. Se o teor de fundo biogeoquímico, em áreas não-mineralizadas, for igual a 0,1-0,5 ppm Mo no material seco, as plantas coletadas em áreas com mineralizações mostram teores de Mo de cerca de 25 ppm, e aquelas provenientes de mineralizações intensas conterão de 4 a 60 ppm Mo (Grabovskaya, 1965). Espécies tais como a *Stipa capillata*, *Artemisia frigida* e *Artemisia cumulatta* foram definidas como acumuladoras de Mo, Cu, Pb, Be (Grabovskaya 1965) (tabela 9.14).

Rankama (1954, em Grabovskaya, 1965) conduziu investigações em áreas cobertas por 3 a 4 m de sedimentos glaciais na Finlândia. Descobriu que as cinzas da *Betula tortuosa* e *Betula nana* estavam muito enriquecidas (0,15% Ni) sobre áreas

Tabela 9.14 – Concentrações de alguns elementos selecionados nas cinzas de plantas sobre uma mina de molibdênio no Kazaquistão. Seg. Grabovskaya (1965).

Elemento	Em solo estéril	Sobre mineralização	Fator de concentração
Mo	2ppm	14ppm	7
Cu	2,4ppm	17ppm	7,1
Pb	2ppm	12ppm	6
Be	3,4ppm	7,4ppm	2,2

mineralizadas a níquel, contrastando com os exemplares coletados sobre áreas estéreis que continham apenas de 0,6 a 1 ppm Ni.

No norte da Noruega, Voight (em Grabovskaya, 1965) encontrou teores elevados em cinzas de *Betula* que cresciam sobre mineralizações de cobre e zinco em teores que variavam entre 128 e 1.730 ppm Cu e 500 a 600 ppm Zn. Essas plantas, sob condições normais, contêm teores entre 15 e 270 ppm Cu e 22 e 57 ppm Zn.

2. *Razões de microelementos presentes nas cinzas:* Em algumas áreas, a razão entre os microelementos pode ser mais significativa que o próprio teor isolado dos elementos, particularmente quando os teores são baixos. Por exemplo, Warren e Delavault (1948, em Grabovskaya, 1965) noticiaram que as razões Zn/Cu permaneciam constantes em áreas estéreis. Em locais mineralizados a cobre ou zinco, a razão era alterada, o que lhes permitiu afirmar que quando a razão excedesse 0,23, indicaria a presença de mineralizações cupríferas, e quando estivesse abaixo de 0,07, a mineralização seria zincífera. Nas investigações conduzidas por Malyuga e Makarova (em Grabovskaya, 1965), foi dispensada muita atenção aos valores da razão Co:Ni:Cu. Essa razão, em condições normais, era de 1:4:2 em qualquer tipo de solo, e de 1:25:10 nas plantas. Enquanto isso, em áreas com mineralizações silicatadas de níquel, o valor da razão crescia nos solos e plantas para 1:15:3 e sobre mineralizações arsênio-sulfetadas, era 1:0,5:2,5.

3. *Composição, distribuição e distúrbios de evolução e crescimento da flora:* É sabido que algumas espécies e associações de plantas são confinadas a determinadas rochas. Segundo Grabovskaya (1965), dois grupos de plantas indicadoras podem ser distinguidas: indicadoras gerais e indicadoras locais.

O primeiro grupo consiste em plantas estritamente confinadas a ambientes definidos e, por isso, funcionam como guias para depósitos minerais, já que crescem em locais enriquecidos em um ou vários elementos químicos. Plantas como a *Viola calaminaria* e *Thlaspi calaminaria* são indicativas de Zn, e algumas espécies de *Astragalus Stanleya* e *Xylorrhiza* apontam a presença de selênio.

O segundo grupo compreende plantas amplamente distribuídas, que diferem das mais comuns pelo fato de terem se adaptado a elevados teores de elementos de minérios no solo e nas rochas. Dessa maneira, freqüentemente buscam crescer sobre mineralizações, e por isso podem

ser, sob certas condições, indicativas de mineralizações. Representantes típicas de tais plantas são aquelas indicadoras do cobre, e que pertencem principalmente às famílias *Caryophyllacea Labiatae*, bem como *Bryophyta* (musgos).

Três depósitos minerais foram descobertos na Suécia, com o auxílio dos musgos cupríferos (Pirson, 1948, em Grabovskaya, 1965). Algumas mineralizações de cobre foram encontradas pelo estudo e análise do *Osimum homblei* no Zimbábue. Na ex-URSS, Nesvetailova (1955, em Grabovskaya, 1965) encontrou uma forte associação entre a *Gypsophila Patrinii* e depósitos cupríferos e polimetálicos. Maliuga (1961, em Grabovskaya, 1965) descobriu que a *Alyssum biovulatum* estava restrita a depósitos de Ni e Co. Na Bohemia, as mineralizações estaníferas estão geralmente associadas a *Trientalis curonea* (Grabovskaya, 1965).

Elevados teores de alguns elementos químicos geralmente afetam o aspecto externo das plantas, modificando a cor, a forma das flores e folhas, características de capilaridade e a densidade dos cones e folhas (tabela 9.15).

Algumas espécies podem, inclusive, sofrer deformações, e o seu ciclo evolutivo ser alterado (Grabovskaya, 1965). Maliuga e Makarova (em Grabovskaya, 1965) noticiaram o desenvolvimento agudo de manchas negras nas pétalas da papoula (*Papaver commutatum*) sobre uma mina de Cu-Mo. Os mesmos pesquisadores determinaram mudanças nas flores da *Pulsatilla patens* que cresciam sobre uma mina de níquel silicatado. As folhas do perianto haviam sido reduzidas

e as pétalas desaparecido totalmente. Elementos radioativos, tais como U, Th e Ra, também produzem grandes efeitos sobre as plantas. O U e Ra em pequenas quantidades aumentam o crescimento e desenvolvimento das plantas, mas em grandes quantidades resultam no aparecimento de formas teratológicas. Sob elevados teores de Ra, algumas plantas tornam-se anãs, outras mostram seus ramos deformados. Em alguns locais ocorrem mudanças de pigmentação, com algumas folhas mais escuras ou claras que outras.

Os métodos biogeoquímicos de prospecção permitem a localização de corpos mineralizados e seus halos, primários e secundários, a profundidades de 10 a 30 m ou mais (Grabovskaya, 1965). Podem ser utilizados sob as seguintes condições:

- a. Áreas com halos de dispersão secundários, que não atingem a superfície pela presença de espessas coberturas transportadas por vento, gelo, etc. As raízes, penetrando profundamente, realizam uma amostragem eficaz do substrato;
- b. Em pântanos e turfeiras, onde a amostragem de solos é complicada ou quase impossível, e a amostragem de plantas, muito simples;
- c. Em áreas tropicais e subtropicais, com espesso manto de intemperismo.

9.8.2 Feições úteis dos vegetais na prospecção mineral

As feições e os aspectos a seguir descritos são vistos em campo ou então detectáveis por

Tabela 9.15 – Alterações em plantas devidas aos excessos de metais. Seg. Maliuga (1963, em Grabovskaya, 1965).

Elemento	Efeito
Al	Raízes menores, folhas retorcidas, manchas.
B	Folhas verde-escuras com bordos marcados, crescimento lento, formas rastejantes, sementes com lenta germinação.
Cr	Folhas amareladas com nervuras verdes.
Mn	Clorose das folhas, cones avermelhados e atrofia das bordas das folhas.
Fe	Raízes finas, células alongadas.
Co	Manchas brancas nas folhas.
Ni	Clorose, manchas brancas nas folhas, redução de pétalas da corola, formas anormais.
Zn	Clorose das folhas, formas anãs e páldas, atrofia das folhas, raízes subdesenvolvidas.
Mo e Cu	Bandas anormais nas pétalas das papoulas. Modificações na coloração para o azul.
Pb e Zn	Aparecimento de flores duplas nas papoulas. Modificações de coloração para o amarelo.
U	Aumento no número de cromossomos do núcleo, plantas deformadas.

fotografias aéreas, imagens ou quaisquer outras técnicas de sensoriamento remoto.

1. Concentração de espécies indicadoras de certos tipos de depósitos. Algumas dessas espécies estão alinhadas na tabela 9.16. A mais famosa é o *Astragalus sp.*, guia preciso das mineralizações de U-Se no Platô do Colorado, EUA.

2. Concentração de grupos ou de comunidades indicadoras.

3. Alterações nas características morfológicas e anatômicas das plantas, tais como tamanho, deformidades ou colorações incomuns. Pode acontecer a clorose das folhas (perda da coloração verde), frutos anormais, raquitismo ou gigantismo, modificações na cor das flores e modificações no ritmo de crescimento dos indivíduos. Um exemplo dessas modificações é o da "aroeirinha", cujo relacionamento com as ocorrências de cobre no Escudo Riograndense, no sul do Brasil, tem sido estudado há muito tempo. Essa *Anacardiaceae* normalmente apresenta um porte arbustivo de cerca de 3,5 m, folhas tenras, verde-escuras, com reflexos prateados na face superior. Ao se desenvolver sobre as ocorrências cupríferas, seu porte é muito reduzido, seus ramos se retorcem e suas folhas adquirem consistência coriácea (Cunha, M. C., 1982, com. pessoal). Outro exemplo é dado pela vegetação rala e deformada que ocorre sobre serpentinitos. Essas anormalidades são ocasionadas pelos teores elevados de Co, Ni e Cr, pela deficiência de K e pelas coberturas residuais argilosas e mal-drenadas, características de rochas ultramáficas.

Samecka-Cymerman e Kempers (1994) investigaram a relação entre briófitas aquáticas e teores de As e elementos associados nas mineralizações arseniadas no maciço granodiorítico de Klodzko-Zloty e nos montes Rychlebske e Jenesik nos Sudetos da Polônia e da República Checa, respectivamente. Concluíram que os teores de As em todas as populações examinadas estavam sempre acima dos valores do fundo geoquímico (1µg/g), atingindo até 6.270µg/g em *Chiloscyphus pallescens* proveniente

de um riacho que drenava uma antiga mina de As-Au próximo de Zloty.

9.9 Prospecção geoquímica de gases

Os halos de dispersão dos gases sulfurados (H₂S, COS, SO₂) nos depósitos de Cu-Mo do Kazaquistão Central mostraram uma evidência de conexão genética com as mineralizações de Cu-Mo e os processos de transformação que ocorrem no ambiente supergênico. Por esse motivo, Shipulin *et al.*, (1973) recomendaram que fossem realizadas coleta e análise desses gases, conjugadas com métodos geofísicos, já que essa conjugação de técnicas foi capaz de distinguir setores mineralizados a Cu-Mo, de lentes carbonosas e zonas de piritização, mesmo que essas três situações produzissem anomalias geofísicas similares.

A técnica de prospecção baseada nos vapores de Hg é muito usada em diversos ambientes geológicos e climáticos. Os halos de dispersão primária de Hg são formados ao redor dos depósitos sulfetados de elementos calcófilos, como resultado da alta capacidade penetrativa dos vapores mercuriais, produzidos pelas soluções hidrotermais que os contêm em teores variados. Esses halos de Hg são muito mais amplos que os dos elementos calcófilos, já que estes são transportados principalmente em solução aquosa (Shipulin *et al.*, 1973).

A existência de uma "atmosfera" rica em Hg foi comprovada nas fumarolas da região vulcânica de Kuril'-Kamchatka, já que o teor de Hg na fase gasosa das fumarolas que se formam da mineralização de Hg do vulcão Mendeleev é 20 vezes maior que o da atmosfera (Aidin'yan e Ozerova, 1966, em Shipulin *et al.*, 1973).

Halos de mercúrio têm sido detectados em depósitos minerais sulfetados de diversas composições como Hg, Sb, Au-Ag, polimetálicos e

Tabela 9.16 – Vegetais indicadores de mineralizações. Modif. Rose, Hawkes e Webb (1979).

<i>Violeta Calamina</i>	Distrito zincífero da Europa central e ocidental
<i>Astragalum sp.</i>	Sn-U no Platô do Colorado
<i>Becium homblei</i> (flor de cobre)	Cu Copperbelt de Zâmbia
<i>Gypsophila patriini</i> (Kachim)	Cu - Rudny Altai na Ásia central
<i>Papaverum</i> (Papoula da Califórnia)	Cu - San Manuel, Arizona, USA
<i>Anacardiaceae</i> (Aroeirinha)	Cu - Rio Grande do Sul, Brasil

piritosos e provavelmente essa lista deverá aumentar. Esses halos estão entre os mais amplos, estendendo-se por centenas de metros até um quilômetro do jazimento sulfetado. Sua extensão na vertical é de dezenas e até centenas de metros, atingindo 600-800 m ao longo das falhas (Shipulin *et al.*, 1973). Butt e Gole (1985) realizaram estudos geoquímicos sobre cinco depósitos de urânio e de urânio e tório da Austrália, para verificar a efetividade do uso da amostragem de gases e da análise de He como farejador desses depósitos.

Concluíram que apenas no depósito de Angela, onde as condições eram próximas de ideais (mineralização a 60-100m de profundidade em sedimentos porosos e consolidados), as respostas puderam ser consideradas como promissoras. Nos outros depósitos, Mulga Rock, Manyingee, Eneabba e Mt. Weld, não foi encontrada nenhuma anomalia que pudesse ser relacionada à presença de mineralização, mesmo que as águas subterrâneas em Manyingee e Mt. Weld estivessem enriquecidas em He.

Cada amanho geológico é diferente e os panoramas geoquímicos nunca são os mesmos, desse modo, a despeito das similaridades dos alvos procurados, cada campanha de prospecção geoquímica e cada grupo de dados deve ser tratado com enfoque individual, e a interpretação progride progressivamente, desde técnicas descritivas, passando pelos métodos exploratórios, até os procedimentos confirmatórios, na medida das necessidades. Quando estiverem disponíveis as informações suficientes e sólidas inferências para a tomada de decisões, não existe necessidade de avançar, exceto para nos encantarmos com a música de nossas próprias conclusões.

Richard W. Lewis Jr.

Aaa...gh! Não, de novo! Eu estava em minha mesa revisando outro artigo para o nosso Journal of Geochemical Exploration, quando li "os limiares foram obtidos pelo método convencional (Hawkes e Webb, 1962) da média mais 2 desvios-padrão".

Robert G. Garret

Visão é a arte de enxergar coisas invisíveis.
Jonathan Swift
(1667 - 1745)

10 MANIPULAÇÃO E TRATAMENTO DE DADOS GEOQUÍMICOS

Enfrentando o eterno desafio de encontrar sentido e ordem em um caos aparente, os geoquímicos de exploração geralmente necessitam caracterizar o comportamento das variáveis analíticas, seus relacionamentos e, mais comumente, fazer previsões e extrapolações a partir de dados coletados no campo e produzidos em laboratório. Valem-se, para isso, de ferramentas como a estatística descritiva, a estatística indutiva e a geoestatística. Enquanto as duas primeiras são auxiliares fundamentais no tratamento e na compreensão de séries de dados sem, no entanto, considerar seu posicionamento, a aplicação da

geoestatística somente é válida se forem levadas em consideração a posição e a vizinhança dos dados.

10.1 Modelos

Koch e Link (1970) definem *modelo* como a representação de um processo ou de um fenômeno natural, e tem como objetivos a abstração, simplificação e organização da realidade, concentrando a atenção em um ou poucos fatores da situação.

Um *modelo matemático* é um grupo de regras formais que definem um relacionamento entre variáveis, objetivando descrever os elementos essenciais de um processo para uma ampla gama de condições. Esse relacionamento pode ser expresso sob a forma de símbolos e equações matemáticas.

Dos diversos tipos de modelos matemáticos, podem ser ressaltados:

Modelo determinístico: o comportamento das variáveis é completamente predizível. Isso significa que, ao se conhecer o comportamento de uma ou mais de uma, o comportamento de outra ou outras pode ser exatamente previsto e calculado. Um exemplo é a relação direta entre os teores de Pb e Cd, observada nas mineralizações a galena.

Modelo estatístico ou estocástico: o comportamento e o relacionamento entre as variáveis não são completamente predizíveis, em virtude da ocorrência de componentes aleatórios. Um exemplo de um comportamento desse tipo é o erro experimental introduzido na sequência de pesagens com uma balança analítica.

10.2 Tipos de dados em prospecção geoquímica

Segundo Lewis Jr. (1984) e Koch e Link (1971), os dados gerados em um projeto de prospecção geoquímica podem ser:

Qualitativos – são do tipo descritivo ou categórico, que, normalmente não são expressos na forma numérica, não podem ser ordenados (*rankeados*) e não há maiores nem menores.

Esses dados são normalmente utilizados na separação de dados numéricos em subpopulações homogêneas. São exemplos desse tipo de dados: a data da amostragem, o amostrador, metodologia analítica empregada, tipo e fonte da amostra, cor, tipo e horizonte do solo, tipo de cobertura vegetal ou da atividade agrícola, unidades geológicas ou litológicas presentes, etc.

Quantitativos – são os que cobrem as informações numéricas, escalares e "rankeáveis" e restritas às medidas. Os valores podem ser manipulados estatisticamente, sozinhos ou em conjunto com outros dados. São exemplos típicos desses dados os resultados de análises geoquímicas.

Semiquantitativos – são os que, apesar de quantificáveis e mensuráveis, escaláveis e orde-

náveis (*rankeáveis*), apresentam interesse limitado para a prospecção geoquímica, servindo apenas como ferramentas auxiliares no agrupamento e na interpretação dos dados. Como exemplos de dados semiquantitativos, pode-se citar a pluviosidade, área das bacias de drenagem, profundidade, largura e ordem das drenagens, coordenadas geográficas ou UTM, altitudes, peso da amostra, etc.

10.3 A observação

Em princípio, todo e qualquer fenômeno geológico pode ser representado por uma expressão numérica, passível de ser obtida de várias maneiras, incluindo medição, contagem ou qualificação. Tal expressão numérica pode ser um número simples e definido, como o teor de cobre em um bloco de minério, o número de grãos de zircão em uma lâmina delgada, ou um conjunto de números designando um vetor, tal como o *plunge* de uma estrutura (Koch e Link, 1971). Independentemente de sua origem, uma expressão numérica é denominada de observação. Esta, quando representada por um número simples, é chamada de observação univariável ou monovariável, ou ainda univariada, tal como os teores de As em amostras de testemunhos de sondagem. Observações multivariáveis ou multivariadas são aquelas representadas por um conjunto de números em cada posição espacial, tais como análises químicas de varredura, em amostras de sedimentos ativos de drenagem.

10.4 A amostragem

No decorrer dos trabalhos de exploração geoquímica é necessário representar uma situação global através da coleta de porções de determinados materiais. Tais amostras devem ser representativas do parâmetro pesquisado (figura 10.1), visto que normalmente os universos amostrais são compostos por muitos milhares, ou mesmo milhões de dados, sendo impossível e inviável a sua coleta e manipulação. A representatividade da amostragem (figura 10.2), com relação ao universo original, deve então ser testada através de métodos estatísticos.

Dada a natureza dos trabalhos de exploração geoquímica, as operações de amostragem e os métodos analíticos em alguns casos exigem o sacrifício da exatidão, em favor da velocidade na execução dos trabalhos.

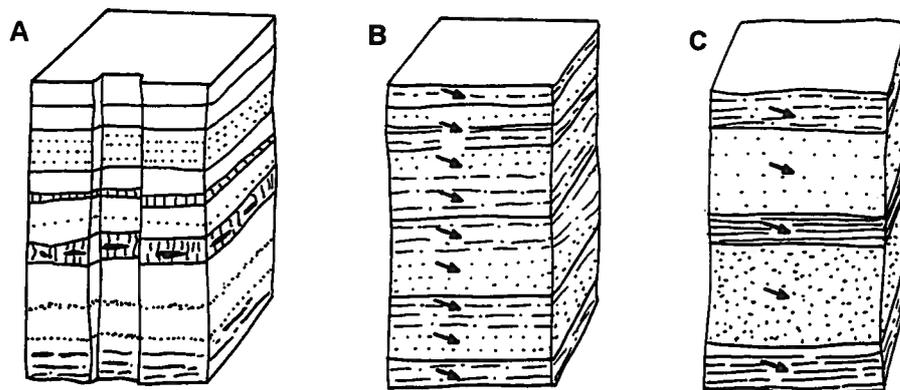


Figura 10.1 – Três métodos de coleta de uma amostra média de uma unidade completa.
 (A) amostra-canal; (B) fragmentos (chips) coletados a distâncias regulares;
 (C) fragmentos coletados para representar subunidades. Seg. Compton (1967).

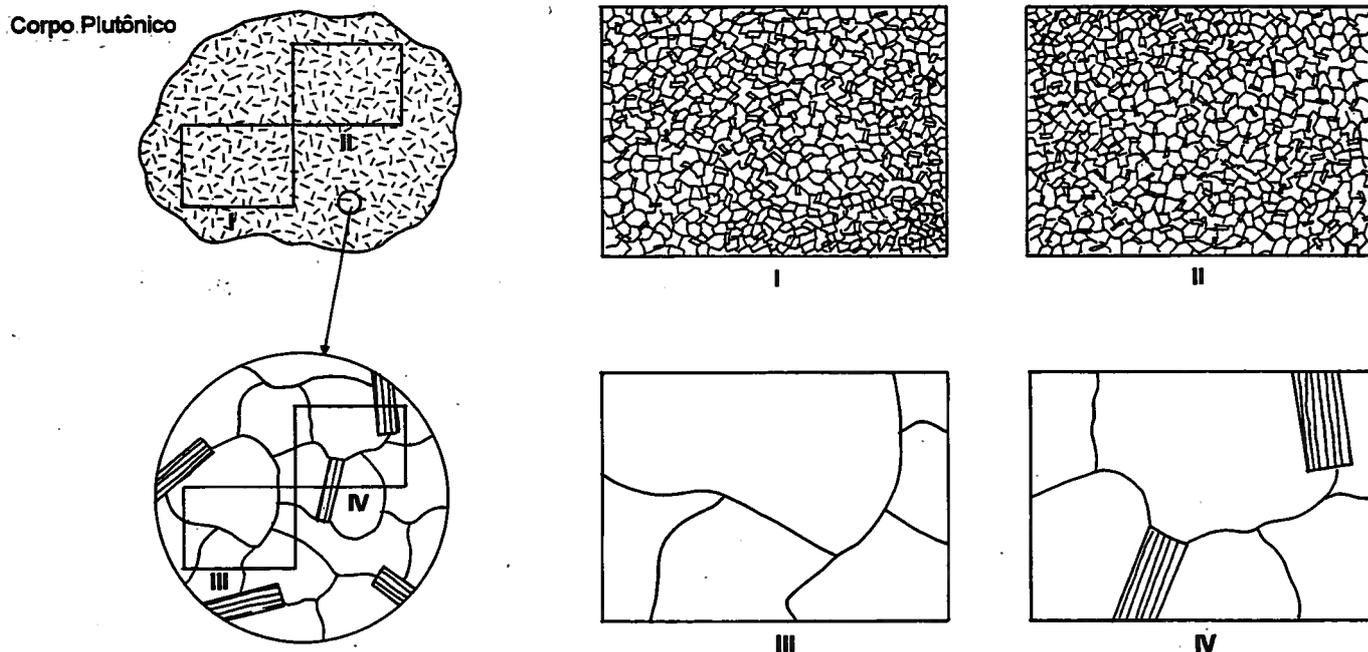


Figura 10.2 – Representação dos conceitos de homogeneidade e heterogeneidade em função da escala (seg. Turner e Weiss, 1963). As amostras I e II são homogêneas, enquanto as amostras III e IV, de uma parcela muito menor do corpo, são heterogêneas. Seg. Grossi-Sad (1986).

A primeira consequência desse fato é que um resultado analítico isolado pouco representa, já que deve ser considerado como componente de um grupo amostral tão homogêneo e numeroso quanto possível. As imprecisões individuais são gradativamente atenuadas à medida que os trabalhos dizem respeito a áreas cada vez menores, e amostragens mais abrangentes, densas e numerosas.

10.5 População

Uma população geoquímica representa o agrupamento de todas as observações que possuem as mesmas características ou que tenham um padrão similar. Isso, às vezes, traz certas confusões, pois nem sempre um corpo geológico considerado como homogêneo, sob o ponto de vista de descrições mineralógicas ou texturais, ou de propriedades físicas, será também quimicamente homogêneo. Sob certas condições, o tratamento dos dados obtidos em uma amostragem geoquímica, que represente o ambiente hipogênico ou o intemperismo de uma região, irá definir grupos homogêneos de amostras que não se ajustam a outros critérios de agrupamento. Encarada desse modo, uma população simplesmente representa um conjunto homogêneo de observações.

10.6 Variáveis discretas e contínuas

Variáveis discretas são aquelas obtidas por processos de contagem e que assumem valores discretos como, por exemplo, a quantidade de ocorrências de um determinado mineral nos diversos níveis de uma mina subterrânea. Já as variáveis contínuas são aquelas oriundas de medição e que podem assumir quaisquer valores entre determinados limites. Os teores obtidos no levantamento geoquímico de uma região constituem-se em um exemplo clássico de dados de distribuição contínua (Tabela 10.1).

10.7 Organização dos dados geoquímicos

10.7.1 Tabela de frequências

Para facilitar a observação, a manipulação e o entendimento de grandes massas de dados, como aquelas produzidas na grande maioria dos trabalhos de exploração geoquímica, é necessário que elas sejam ordenadas de forma lógica. A maneira mais comum de ordenação é através de uma tabela de frequências, onde as principais características da série de dados podem ser observadas (figura 10.3).

Tabela 10.1 – Teores de Ni nas amostras de solo coletadas sobre um corpo de rochas ultramáficas.

Amostra	Ni (ppm)						
1	1.900	14	1.980	27	2.000	40	2.060
2	1.920	15	2.000	28	1.980	41	2.020
3	1.940	16	1.940	29	2.000	42	2.040
4	1.960	17	1.960	30	2.000	43	2.060
5	1.980	18	1.980	31	2.000	44	2.020
6	2.000	19	2.000	32	2.020	45	2.040
7	1.920	20	1.960	33	2.020	46	2.060
8	1.940	21	1.980	34	2.020	47	2.080
9	1.960	22	2.000	35	2.040	48	2.020
10	1.980	23	1.960	36	2.020	49	2.040
11	2.000	24	1.980	37	2.040	50	2.060
12	1.940	25	2.000	38	2.020	51	2.080
13	1.960	26	1.980	39	2.040	52	2.100

Classe	Limites		Ponto Médio	Frequência Absoluta	Frequência Relativa %	Frequência Acumulada	Frequência Acumulada % Direta	Frequência Acumulada % Invertida
	De	Até						
1	1.880,00	1.898,46	1.889,23	0	0,00	0	0,00	100,00
2	1.898,46	1.916,92	1.907,69	1	1,925	1	1,925	100,00
3	1.916,92	1.935,38	1.926,15	2	3,85	3	5,77	98,07
4	1.935,38	1.953,85	1.944,62	4	7,69	7	13,46	94,22
5	1.953,85	1.972,31	1.963,08	6	11,54	13	25,00	86,53
6	1.972,31	1.990,77	1.981,54	8	15,38	21	40,38	74,99
7	1.990,77	2.009,23	2.000,00	10	19,23	31	59,62	59,61
8	2.009,23	2.027,69	2.018,46	8	15,38	39	75,00	40,38
9	2.027,69	2.046,15	2.036,92	6	11,54	45	86,54	25,00
10	2.046,15	2.064,62	2.055,38	4	7,69	49	94,23	13,46
11	2.064,62	2.083,08	2.073,85	2	3,85	51	98,08	5,77
12	2.083,08	2.101,54	2.092,31	1	1,925	52	100,00	1,925
13	2.101,54	2.120,00	2.110,77	0	0,00	52	100,00	0,00
Média = 2.000		Desvio-Padrão = 44,281		Mediana = 2.000				

Figura 10.3 – Tabela de frequências dos teores de Ni das amostras de solo coletadas sobre rochas ultramáficas, apresentados na tabela 10.1.

Entretanto, para que a tabela de frequência forneça uma representação correta da massa de dados, é necessário dedicar certa atenção ao cálculo dos intervalos de classe. Duas necessidades básicas devem ser atendidas:

- a quantidade de intervalos de classe deve se situar entre um mínimo de 6 e um máximo de 19;
- a amplitude dos intervalos deve ser constante.

Isso será satisfeito pela aplicação da sugestão de Shaw (1964, em Lepeltier, 1969) e Sinclair (1983), de utilizar uma fração do desvio-padrão (um quarto ou metade) como amplitude do intervalo de classe. As vantagens da aplicação dessa técnica estão, tanto na quantidade adequada de intervalos de classe gerados (± 15), quanto na amplitude rigorosamente idêntica para os intervalos. Com intervalos de classe regularmente espaçados e em uma quantidade ideal, fica facilitado o processo para construção dos gráficos que serão utilizados no processo de interpretação. A principal crítica a essa técnica é a necessidade de um cálculo prévio do desvio-padrão.

Outra possibilidade, mais prática e rápida, e que não exige a manipulação prévia dos dados, é:

- A fórmula de Sturges, utilizada para cálculo da quantidade (k) de intervalos de classe, e que considera como fundamental a quantidade de observações (N), assim:

$$k = 1 + 3,3 (\log_{10} N)$$

- A regra apresentada por Lepeltier (1969) para a definição da amplitude dos intervalos de classe (A_i) com base no teor máximo (T) e no teor mínimo (t), e na quantidade de intervalos (k), calculada pela fórmula de Sturges. Conta com duas alternativas:

a. distribuições normais:

$$A_i = \frac{(T/t)}{k}$$

b. distribuições lognormais:

$$A_i = \log_{10} T - \log_{10} t/k$$

Ver-se-ão adiante as características das distribuições normais e lognormais.

Sinclair, A. J. (1983, com. pessoal) salienta, entretanto, que os critérios anteriormente apresentados para a divisão de uma massa de dados em intervalos de classe não são fatores críticos, recomendando que a adoção de um ou outro critério seja experimental.

10.7.2 Histogramas

Os histogramas (figura 10.4) constituem a representação gráfica mais comum de um grupo de dados numéricos. Fornecem informações visuais acerca da amplitude dos valores do grupo de dados, da(s) classe(s) de valores de maior(es) freqüência(s) e, em casos mais simples, permitem discriminar os valores anômalos do teor de fundo.

Na construção dos histogramas é necessário utilizar, na ordenada, uma escala de freqüência relativa (%) à quantidade total de valores. Isso permite comparar os histogramas de diferentes elementos químicos em um mesmo levantamento, ou comparar a distribuição de um mesmo elemento em levantamentos executados em áreas diferentes. Para maior clareza e facilidade na compreensão dos dados, devem ser registrados, junto do histograma, a média, a mediana, o desvio e a quantidade de dados.

10.7.3 Gráficos de extremos e quartis (box and whisker plots)

O diagrama de extremos e quartis (Tukey, 1977) é um meio eficiente de apresentar graficamente um sumário estatístico de uma variável, já que permite:

- detectar valores aberrantes (*outliers*);
- visualizar assimetrias no comportamento;
- comparar os resultados de diversas variáveis ou de diversas campanhas de amostragem.

O diagrama de extremos e quartis (figura 10.5) identifica claramente a amplitude do grupo de dados, o retângulo central vai do 1º ao 3º quartil e abriga 50% dos dados, os traços horizontais à esquerda e à direita representam os valores extremos, enquanto a linha vertical central representa a mediana.

10.8 Distribuição normal

A distribuição normal é aquela que se apresenta graficamente como uma curva em forma de sino (figura 10.6). Essa distribuição, também chamada de gaussiana ou curva de Gauss, representa a grande maioria das distribuições de dados analíticos de elementos maiores formadores de rocha, como Ca em carbonatos, SiO₂ em arenitos ou quartzitos, etc.

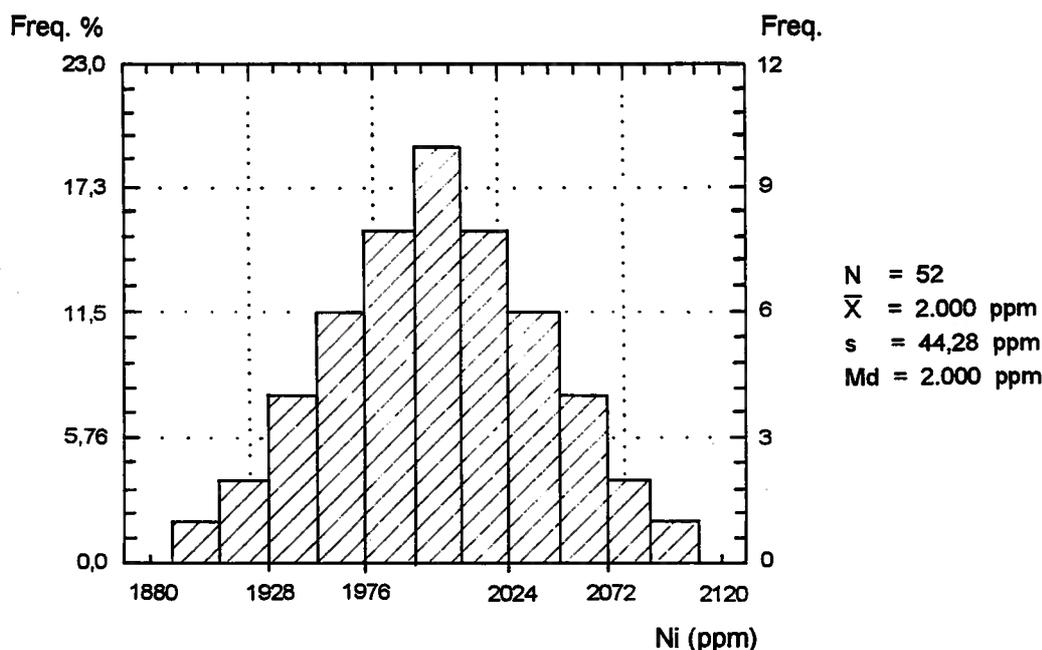


Figura 10.4 – Histograma dos teores de níquel em amostras de solo coletadas sobre rochas ultramáficas, apresentados na tabela 10.1.

10.8.1 Medidas de tendência central

10.8.1a Média aritmética

Um grupo de dados de uma variável contínua pode ser caracterizado por um estimador, um valor aproximadamente central, ao redor do qual os outros valores se agrupam (figura 10.7). A medida de tendência central de uso mais comum é a média aritmética, que é obtida pela divisão do somatório dos valores pela quantidade deles:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{N_i}$$

onde:

X_i é cada uma das observações

N_i é a quantidade de observações

Esse valor médio do conjunto de observações é um estimador da média real do universo amostral.

A maioria dos conjuntos de dados geoquímicos, por não seguirem a lei normal de distribuição, exigem tratamentos específicos para que a média, e outros estimadores como a variância e o desvio padrão, forneçam fiéis estimativas do universo amostrado, como ver-se-á adiante.

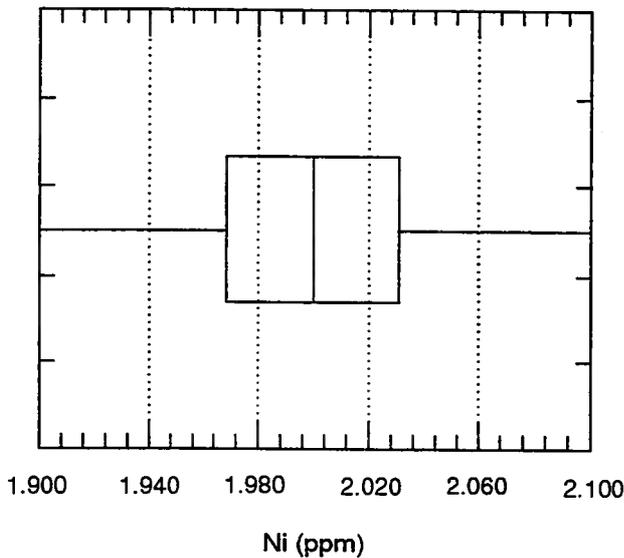


Figura 10.5 – Gráfico de extremos e quartis dos teores de níquel em amostras de solo coletadas sobre rochas ultramáficas, apresentados na tabela 10.1.

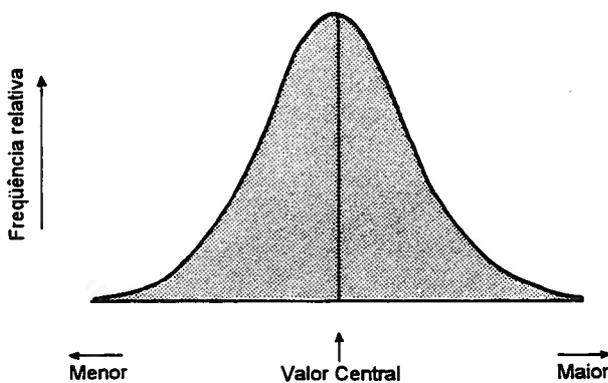
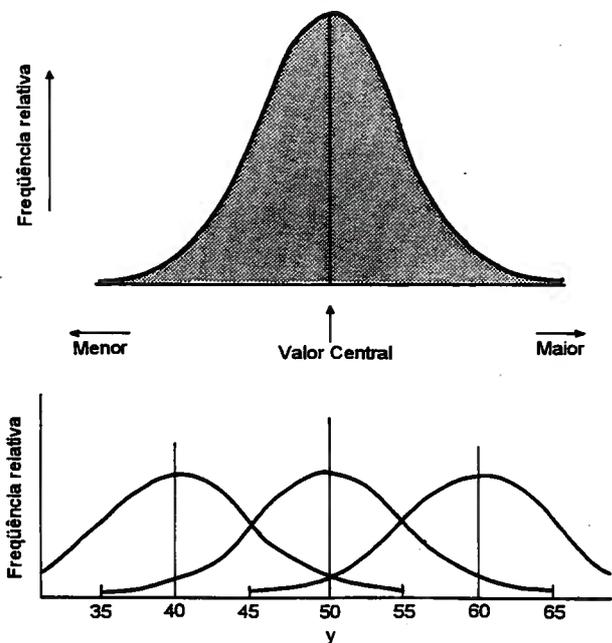


Figura 10.6 – A curva normal e sua forma característica e simétrica em forma de sino. Seg. Davis (1973)

Todas as medidas estatísticas também denominadas de estimadores, como a média, a variância e o desvio-padrão, foram originalmente definidas para a distribuição normal. A curva normal de distribuição de frequências é, por definição, simétrica em torno da média (ponto médio das abcissas), já que a maioria dos valores está agrupada em torno dela.



10.7 – A média aritmética na distribuição normal, seg. Davis (1973) e três curvas normais com médias diferentes. Seg. Koch e Link (1971).

10.8.1b Mediana

A mediana separa as observações de uma amostragem em duas metades absolutamente iguais (figura 10.8). É um estimador muito mais robusto que a média aritmética, já que é pouco influenciado ou desviado por valores aberrantes que vão promover assimetria na curva de distribuição. É uma medida de tendência central muito utilizada na análise de dados, quando é necessário reduzir a importância dos valores extremos.

Para o cálculo da mediana, é necessário uma ordenação crescente dos valores e identificar na série ordenada a posição que a divide em duas metades iguais. Essa posição é denominada *elemento mediano*.

Caso o total de valores seja ímpar ($N = 2p + 1$), a mediana será o valor do elemento que divide os dados em dois grupos iguais ($p+1$). Por exemplo, em uma amostragem com $N = 71$ ou $N = (2 \times 35) + 1$, o elemento mediano será o 36º na série ordenada e a mediana, o seu valor.

Quando o total de valores for par ($N = 2p$), a mediana será o valor intermediário entre p e $p+1$ na série ordenada. Por exemplo, em uma amostragem com $N = 70$, a mediana será o valor médio entre o 35º e o 36º elementos da série.

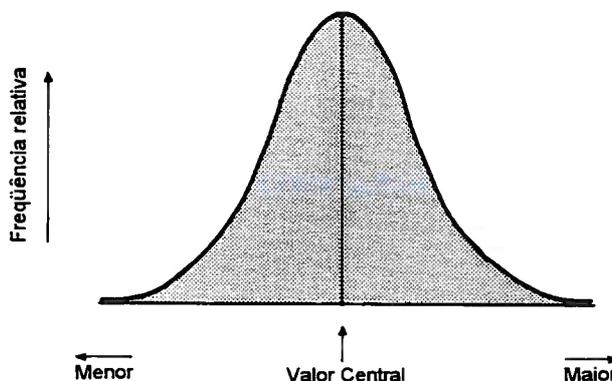


Figura 10.8 – A posição da mediana na curva normal.

10.8.2 Medidas de posição

10.8.2a Quartis, decis e percentis

Quartis, decis e percentis são medidas de posição, conceitualmente semelhantes à mediana.

Os quartis dividem a distribuição em quatro partes iguais, os decis em dez e os percentis em cem (figura 10.9).

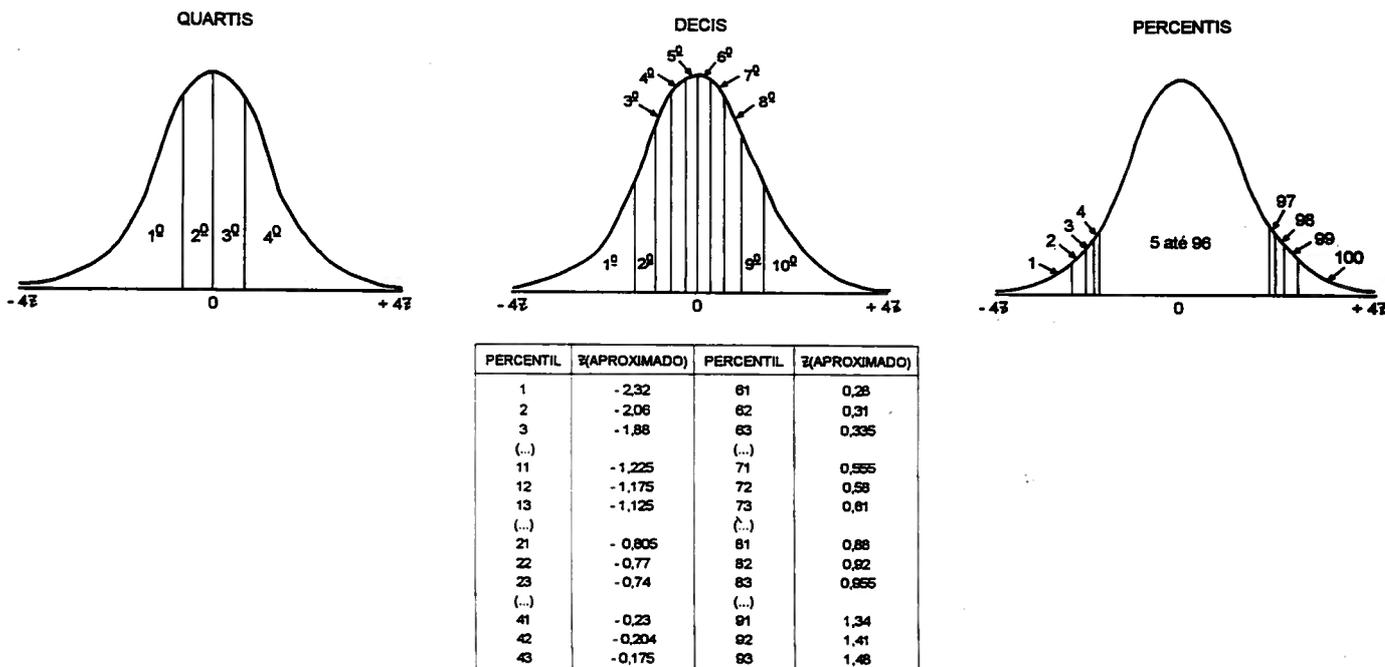


Figura 10.9 – Posição dos quartis, decis e percentis na curva normal.

O primeiro quartil (Q_1) de um conjunto ordenado de valores é o valor que divide o conjunto em duas partes, tais que 25% sejam menores e 75% sejam maiores que ele. A posição do 1º quartil na série ordenada é determinada por $EQ_1 = N/4$ e Q_1 é o valor correspondente.

O segundo quartil é o valor que divide uma série ordenada em duas partes iguais, ou seja, é igual à mediana. A posição do 2º quartil na série ordenada é determinada por $EQ_2 = N/2$ e Q_2 é o valor correspondente.

O terceiro quartil é o valor que divide uma série ordenada em duas partes tais que 75% sejam menores e 25% sejam maiores que ele. A posição do 3º quartil na série ordenada é determinada por $EQ_3 = 3(N/4)$ e Q_3 é o valor correspondente.

Os decis são calculados de forma semelhante.

O primeiro decil é o valor que divide uma série ordenada em dez partes tais que, 10% sejam menores e 90% sejam maiores que ele. A posição do 1º decil na série ordenada é determinada por $ED_1 = N/10$ e D_1 é o valor correspondente.

O sétimo decil é o valor que divide uma série ordenada em dez partes tais que 70% sejam menores e 30% sejam maiores que ele.

A posição do 7º decil na série ordenada é determinada por $ED_7 = 7(N/10)$ e D_7 é o valor correspondente.

Os percentis ou centis dividem a distribuição em cem partes, de tal forma que cada percentil contará com um por cento do conjunto. A posição do elemento percentil na série ordenada é calculada por $Ec_i = iN/100$, onde i é o número identificador do percentil e N é o número de observações. C_i é o valor do centil correspondente.

Por exemplo, o 21º percentil divide o conjunto ordenado de dados em cem partes tais que 21% sejam menores e 79% sejam maiores que ele. A posição do 21º percentil na série ordenada é determinada por $EC_{21} = 21(N/100)$ e C_{21} é o valor.

Utilizando os dados da tabela 10.1 teremos:

quartis	$EQ_1 = 13$	$Q_1 = 1.960$ ppm
	$EQ_2 = 26,5$	$Q_2 = 2.000$ ppm
	$EQ_3 = 39$	$Q_3 = 2.020$ ppm
decis	$ED_1 = 5$	$D_1 = 1.940$ ppm
	$ED_7 = 36$	$D_7 = 2.020$ ppm
percentis	$EC_{21} = 1$	$C_{21} = 1.960$ ppm

10.8.2b Moda

A moda é o valor, classe ou classes de valores mais abundantes em relação aos valores imediatamente adjacentes (figura 10.10). Frequentemente, as massas de dados produzidas por campanhas de exploração geoquímica apresentam mais que uma moda (figura 10.10). Isso é compreensível, pois reflete a heterogeneidade na composição química dos materiais geológicos amostrados e também a existência de locais específicos onde ocorrem concentrações anormais dos elementos dosados. As técnicas de manipulação de populações polimodais serão tratadas adiante.

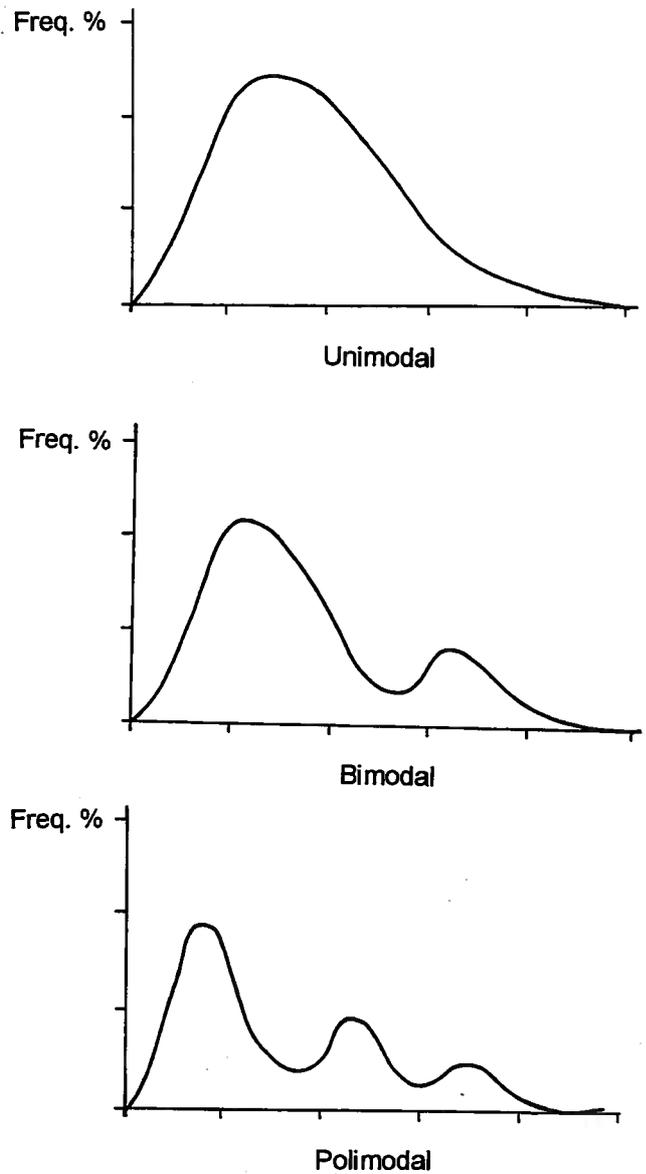


Figura 10.10 – Curvas de distribuição unimodal, bimodal e polimodal.

A média, a mediana e a moda coincidem e se equivalem apenas no caso de um grupo amostral mostrar uma dispersão simétrica em torno de um valor, ou de uma classe de valores de frequência mais elevada (curva normal). Nos casos mais comuns de distribuições assimétricas, ou daquelas que apresentem mais que uma moda, elas não coincidem (figura 10.11).

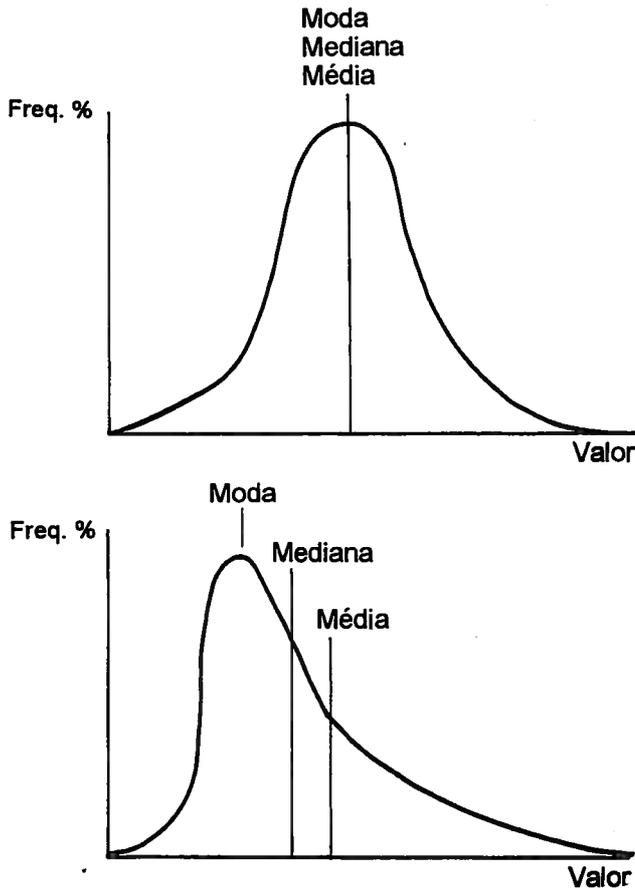


Figura 10.11 – Moda, média e mediana em curvas normais (simétricas) e lognormais (assimétricas).

10.8.3 Medidas de dispersão

10.8.3a Amplitude

A amplitude das observações possui interesse apenas informativo, sendo utilizada apenas de forma qualitativa em exploração geoquímica.

$$A = (X_{max} - X_{min})$$

onde:

X_{max} é o maior valor das observações

X_{min} é o menor valor das observações

10.8.3b Variância

A dispersão dos valores em torno da média é medida geralmente pela variância (S^2) e definida como o somatório das diferenças quadráticas entre cada um dos valores e a média:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{N_i - 1}$$

onde:

x_i é cada uma das observações

\bar{x} é a média do grupo amostral

N_i é a quantidade de observações

10.8.3c Desvio-padrão

A medida mais comumente utilizada para quantificar a dispersão é o desvio-padrão (s), obtido pela raiz quadrada positiva da variância :

$$s = \sqrt{S^2}$$

onde:

S = desvio-padrão

S^2 = variância

Quando se divide a curva de distribuição normal em unidades de desvio-padrão para cada lado da média, também divide-se a área contida sob a curva (figura 10.12). Assim, $x \pm 1s$ representa 68,3% da área contida sob a curva; $x \pm 2s$ representa 95,4% e $x \pm 3s$ representa 99,7%. Isso significa que 68,3% dos dados de uma distribuição normal estarão representados pelo intervalo contido entre a média ± 1 desvio padrão (figura 10.13).

10.8.3d Coeficiente de variação

Quando for necessário comparar a dispersão de duas séries de dados com diferentes quantidades de amostras, isso só será possível com o uso do coeficiente de variação (C) (Coppens, 1977). A comparação é válida, pois o coeficiente de variação é uma medida relativa, expressa em porcentagem.

$$C = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

onde:

s = desvio-padrão

\bar{x} = média aritmética

10.8.4e Unidade-padrão reduzida

Todas as funções de distribuição são relacionadas por uma transformação simples, que as reduz a uma forma normal (Sinclair, 1986). Essa transformação, denominada de padronização, é realizada por meio da aplicação de uma fórmula a cada uma das observações. Ao final, cada observação é transformada em um novo valor, adimensional, que expressa a quantidade de desvios-padrão que o valor original é desviado da média.

$$Z_i = \frac{X_i - \bar{X}}{s}$$

onde:

- Z_i = variável padronizada
- X_i = valor original da variável
- \bar{X} = média da variável no grupo de observações originais
- s = desvio-padrão da variável no grupo de observações originais

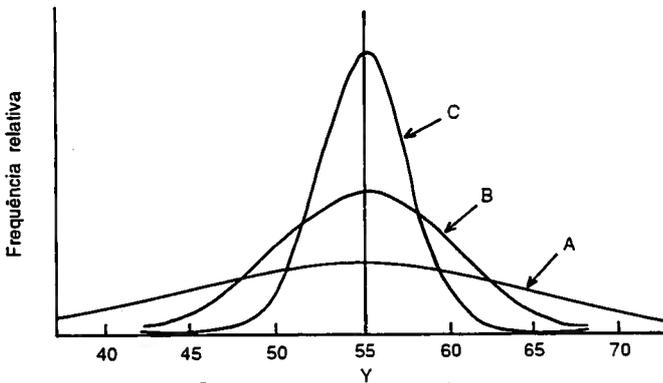
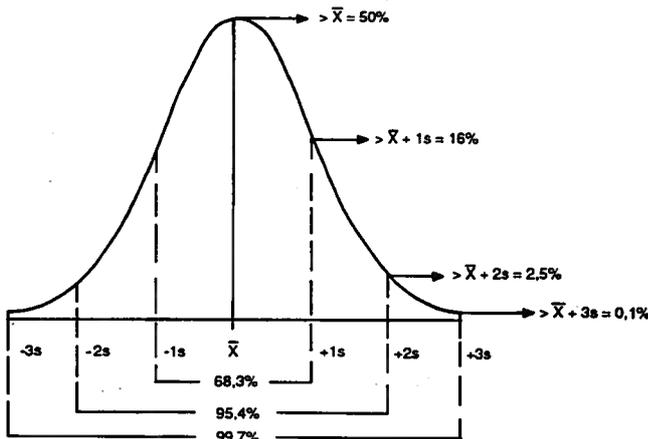


Figura 10.12 – Três curvas de distribuição normal unimodais A, B e C, com a mesma média (55) mas com desvios-padrão diferentes. Seg. Koch e Link (1971).



10.13 – Áreas contidas sob a curva de distribuição normal nos intervalo de $x \pm 1s$, $x \pm 2s$ e $x \pm 3s$. Seg. Sinclair (1986).

O coeficiente de variação é capaz de fornecer uma boa idéia acerca da lei de distribuição dos dados. Para valores de C menores que 0,3 ou 30%, a distribuição é normal ou muito aproximadamente normal. Para valores de C maiores que 0,8 ou 80%, a distribuição é fortemente assimétrica ou mesmo lognormal. Há, no entanto, uma faixa de valores definida por C entre 0,4 e 0,7 que não permite qualquer conclusão (Koch e Link, 1971).

10.9 Valores aberrantes (outliers)

É extremamente comum em uma massa de dados a presença de amostras com teores muito elevados de um elemento ou de um grupo de elementos. Esses valores aberrantes podem ser devidos a erros ou imprecisões durante o processo de produção dos dados. Mas podem também representar anomalias geoquímicas relacionadas a depósitos minerais. Por esse motivo, os valores aberrantes denominados de *outliers* devem ser tratados com muito cuidado durante o processo de tratamento e análise dos dados. Um *outlier* é uma observação que apresenta um valor muito diferente das outras e que leva a suspeitar que tenha sido produzida de modo diferente (Hawkins, 1980, em Alecrim e Royer, 1991)

Há duas correntes de opinião sobre o tratamento dos *outliers* durante o processo de análise dos dados:

- a. eliminação: os *outliers* representariam evidentes anomalias e contribuiriam para uma deformação da distribuição do grupo de dados. Essa deformação vai se refletir em vários aspectos do tratamento dos dados, produzindo variância e desvio-padrão muito grandes e alterando correlações entre variáveis;
- b. manutenção: considera que os *outliers* fazem parte da massa de dados e sua retirada descharacterizaria o grupo amostral. Propõe trata-

mentos específicos para manipulação dos valores aberrantes, tais como as transformações logarítmicas.

Ambas as abordagens podem estar corretas quando aplicadas em situações particulares e bem controladas. A eliminação dos *outliers*, no entanto, não deve ser feita sem um perfeito conhecimento da massa de dados e em que medida a filtragem influenciará o grupo amostral.

Segundo Alecrim e Royer (1991), a identificação e tratamento dos *outliers* é importante pois eles poderão induzir à:

- a. superavaliação do potencial econômico de uma área, pelo destaque das anomalias que não estão ligadas à mineralização (anomalias não-significativas);
- b. subavaliação do potencial econômico de uma área, quando os teores anômalos ligados a indícios de mineralização não se destacam por causa dos *outliers*.

10.10 A Distribuição lognormal

Como já foi visto, um grupo de dados que obedece à lei de distribuição normal é expresso graficamente por uma curva simétrica, em forma de sino, denominada de curva de Gauss. As curvas de distribuição dos dados naturais e especialmente, dos geoquímicos, raramente obedecem ao modelo gaussiano, já que a sua curva de distribuição é assimétrica. Essa assimetria, na grande maioria dos casos, é positiva (figura 10.14), representando uma abundância de valores bai-

xos e escassez de valores elevados, mas em certos casos muito específicos pode ocorrer o inverso.

As técnicas estatísticas clássicas foram estabelecidas para curvas que seguem o modelo de distribuição simétrica e unimodal, como a curva de Gauss e, por esse motivo, é necessário que os dados sejam ajustados a ele. Isso é obtido de maneira bastante simples, lançando mão da *anamorfose* (transformação) dos valores brutos.

A mais comum é a anamorfose logarítmica, já que na grande maioria dos casos, as curvas de distribuição de freqüência dos dados geoquímicos apontam para uma distribuição teórica log-normal, ou seja, normalizada pela transformação dos teores em seus logaritmos. Quando se realiza uma anamorfose logarítmica, a curva de freqüência assimétrica positiva passa a assumir um traçado praticamente simétrico, próximo da distribuição normal gaussiana.

A *distribuição lognormal* é definida, então como a *distribuição normal dos logaritmos dos teores* (Koch e Link, 1971). Isso acontece quando o fenômeno natural é sujeito a um efeito multiplicativo como, por exemplo, o teor dos elementos-traço em rochas, ou o diâmetro dos grãos das rochas sedimentares (Lepeltier, 1969). Apesar de normalmente serem utilizados os logaritmos naturais (neperianos ou na base e), a utilização dos logaritmos decimais (na base 10) não invalida o procedimento. É evidente que após essa transformação os dados estão alterados, e quando de sua manipulação, devem ser obedecidas as propriedades dos logaritmos.

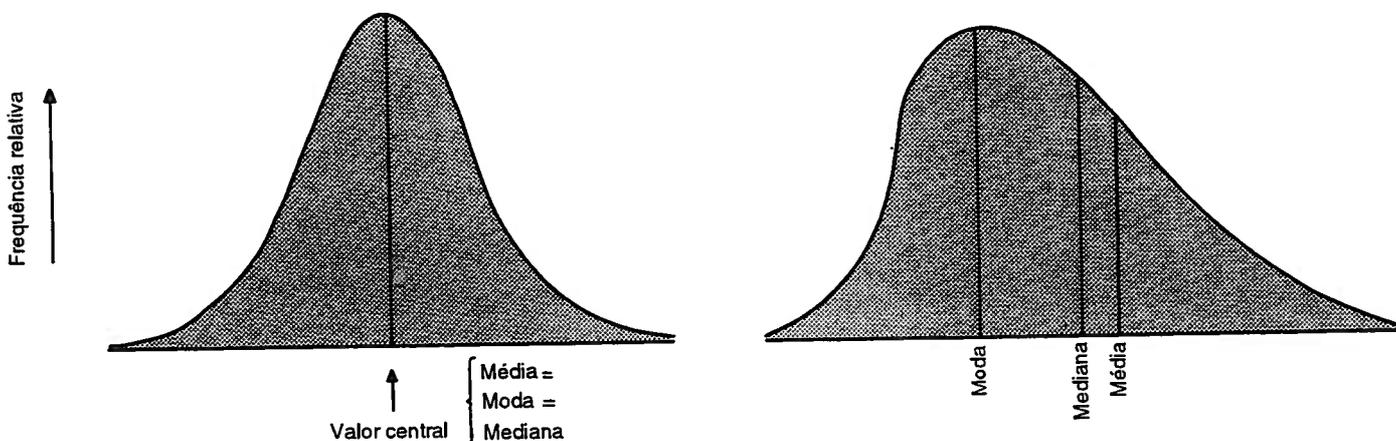


Figura 10.14 – As curvas de distribuição simétrica (normal) e assimétrica (lognormal).

Naqueles casos raros em que a distribuição é assimétrica negativa, a anamorfose exponencial geralmente se encarrega do ajuste dos dados de maneira muito eficiente.

10.10.1 Média, variância e desvio na distribuição lognormal

O antilogaritmo da média aritmética dos logaritmos é denominado de média geométrica, e a raiz quadrada positiva do antilogaritmo da variância dos logaritmos é o desvio geométrico.

$$\bar{x}_g = \exp \frac{\sum_{i=1}^n \log x_i}{N}$$

$$s^2 = \exp \left(\frac{\sum_{i=1}^n (\log x_i - \log \bar{x}_g)^2}{N - 1} \right)$$

$$S = \sqrt{s^2}$$

10.11 Distribuições truncadas

A truncadura é um fato de ocorrência bastante comum com os dados geoquímicos. Ela acontece quando um grupo amostral é analisado e os teores de algumas amostras não atingem o limite inferior de detecção ou, ao contrário, ultrapassam o limite superior de detecção do método analítico. Quando isso ocorre, os teores são reportados pelo laboratório como GT (*Greater Than* = maior que), ou então LT (*Lower Than* = menor que), o valor-limite do método analítico. Sob o ponto de vista prático, o que ocorre é que, a depender das características do material amostrado, haverá no conjunto de dados analíticos uma certa quantidade deles que não terá um valor, mas sim um limite numérico, pois LT 50 pode significar uma ampla gama de valores entre 0 e 50. Isso vai ocasionar uma incerteza na definição do traçado da curva de frequência dos dados e também um problema no cálculo dos estimadores estatísticos como a média e a variância, pois a distribuição dos dados não está completamente definida.

O caso mais freqüente com os dados de prospecção geoquímica é a truncadura à esquerda, já que os teores geralmente são baixos e muitas amostras da campanha não atingem o limite inferior do método analítico (figura 10.15).

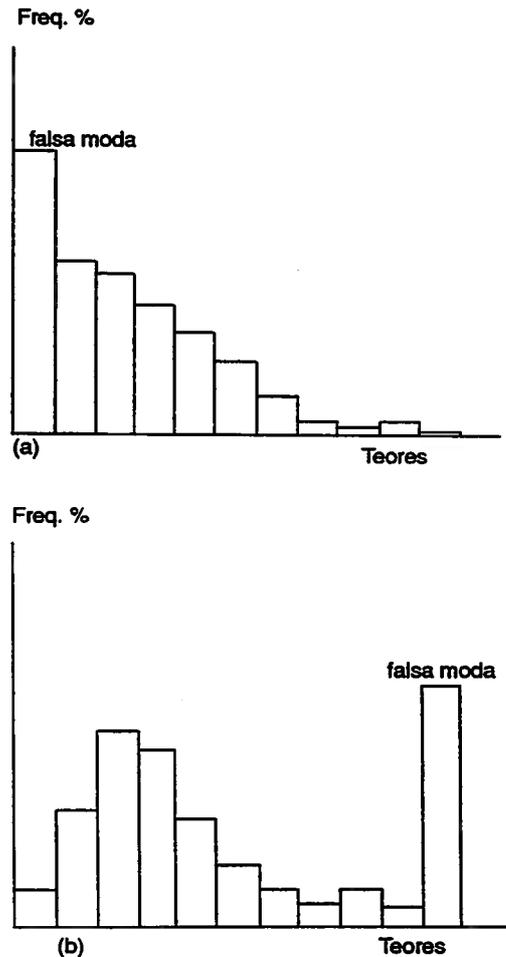


Figura 10.15 – Histogramas de grupos de dados com truncadura (a) à esquerda, quando o limite inferior de detecção do método analítico é maior que os menores teores das amostras e (b), à direita, caso contrário.

Alguns procedimentos arbitrários são adotados na manipulação de conjuntos de dados truncados à esquerda:

- a. desconsiderar as amostras-problema no tratamento dos dados;
- b. atribuir um valor entre 0 e o limite inferior de detecção para as amostras-problema.

Tais abordagens, apesar de serem muito utilizadas, são incorretas sob o ponto de vista estatístico. A do item a, ao eliminar algumas amostras, restringe de forma arbitrária a abrangência dos trabalhos de campo. A do item b, por outro lado, arbitrando um valor para as amostras-problema, deforma a distribuição e as medidas estatísticas da amostragem original.

Uma técnica de estimação da média e do desvio-padrão para distribuições truncadas foi apresentada por Cohen (1959, 1961, em Miesch, 1967).

Essa técnica pode ser usada na parte desconhecida da distribuição, esteja ela na parte superior (truncadura à direita) ou na parte inferior (truncadura à esquerda). Miesch (1967) discute apenas o caso mais comum em prospecção geoquímica, ou seja, da truncadura à esquerda. Segundo o mesmo autor, muito embora o método de Cohen seja estritamente aplicável às distribuições normais, ele permite uma estimativa confiável da média aritmética, sempre que a distribuição total seja simétrica e unimodal. Miesch (1967) indica, para grupos amostrais com menos que 10 observações, os métodos desenvolvidos por Hald (1952, em Miesch 1967) e por Hubaux e Simyrga-Snoeck (1964, em Miesch (1967). Sinclair (1976) apresentou uma técnica de manipulação de populações truncadas, por meio dos gráficos de probabilidade, o que veio simplificar, em muito, a resolução do problema.

10.12 Probabilidade

Probabilidade é um valor entre 0 e 1, utilizado para expressar o grau de certeza da ocorrência de um evento, associado a um experimento aleatório. É normalmente expressa em porcentagem.

Ao coletar 52 amostras sobre afloramentos de um corpo de rocha ultramáfica (tabela 10.1), é necessário saber qual a probabilidade do teor médio calculado para as 52 amostras ser representativo daquele litótipo.

Na figura 10.16, cada quadrado representa uma das amostras coletadas. Os quadrados estão sobrepostos de acordo com o teor da amostra correspondente. A figura 10.16 representa graficamente a probabilidade de, ao se coletar uma amostra ao acaso, seu teor seja igual à média do universo que é de 2.000 ppm Ni. Os nove quadrados, localizados na coluna central (moda), têm teor de 2.000 ppm Ni. Isso significa que existe uma maior probabilidade de que, ao se coletar uma amostra sobre o ultramafito, venha a apresentar um teor de 2.000 ppm Ni. Essa regra é normalmente válida para amostragens grandes ($N > 30$), quando o valor mais provável para o teor de uma amostra aleatória é a média do universo.

A quantidade de quadrados na coluna central da figura 10.15 ilustra a probabilidade de que uma amostragem feita ao acaso venha a ter uma média igual à 2.000ppm Ni. Como existem 52 quadrados e 9 deles têm teor de 2.000ppm Ni, e a razão entre a quantidade de quadrados sombreados, com relação à quantidade total de quadrados, é $9/52 = 0,1731$, a probabilidade do evento é de 17,31%. Já a probabilidade de que uma amostra coletada ao

acaso venha a ter um teor de 1.960ppm é de 11,54%, visto que há 6 amostras com teor de 1960 em um total de 52.

Agora, se a quantidade de amostras aumentasse para algo próximo de 3.000, ao ordenar os teores de todas as amostras, ter-se-ia algo semelhante à figura 10.17. Então, é lógico estabelecer que, à medida que a amostragem fica mais numerosa, a estimativa da média do universo e da sua variabilidade a partir da média e do desvio calculados com os teores das amostras adquire maior confiança.

Examine agora a curva de freqüência normal da figura 10.12 e observe que ela foi dividida em oito seções, cada uma delas abrangendo um desvio-padrão (s). A área com hachuras verticais inclui todas as amostras cujos teores se situam

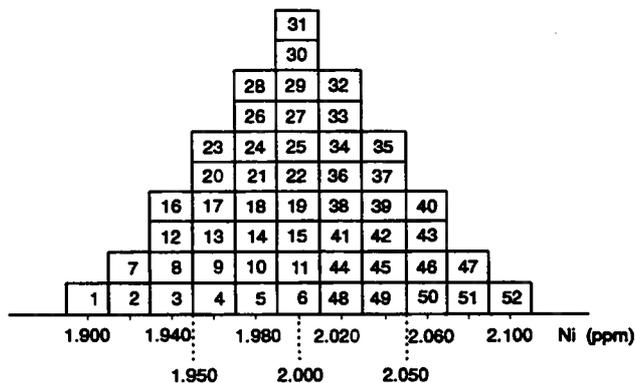


Figura 10.16 – Teores em Ni nas amostras coletadas sobre um corpo de rocha ultramáfica (ver tabela 10.1).

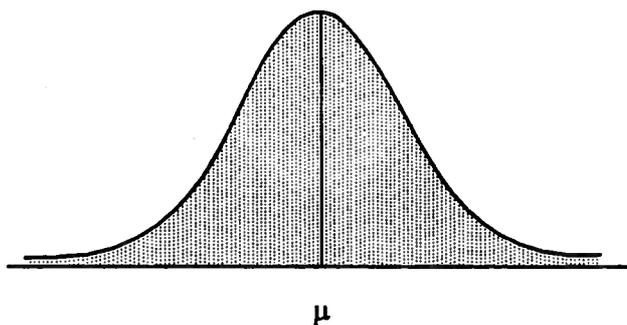


Figura 10.17 – Aspecto da figura 10.16, se a quantidade de amostras aumentasse para 3.000.

entre a média $\pm 1s$. A proporção dessa área em relação à área total é de 68,26%. Isso significa que sempre que uma amostra é coletada, existe uma probabilidade de 68,26% de que o teor dela esteja dentro de uma faixa compreendida entre a média do universo $\pm 1s$. Ou, dizendo de outra maneira, há 68,26% de certeza de que a média do universo tenha um valor na faixa compreendida entre o teor médio das amostras $\pm 1s$.

10.12.1 Probabilidade e anomalias geoquímicas

Agora, encarando a questão sob o ponto de vista das anomalias geoquímicas, pode-se dizer que a probabilidade de coletar uma amostra com teor maior que a média é de 50% (figura 10.12). Seguindo o mesmo raciocínio, ter-se-ia uma probabilidade de 16% de coletar uma amostra com teor maior que

$$\bar{x} + 1s$$

Da mesma forma, teores maiores que

$$\bar{x} + 2s \text{ e } \bar{x} + 3s$$

ocorrem em apenas 2,5% e 0,1% dos casos, respectivamente. Isso significa que teores elevados têm sempre pouca probabilidade de ocorrência ou de emergência.

Com relação a essa questão, é oportuno que se façam alguns comentários. É quase um dogma, em prospecção geoquímica, a seleção de dois limiares para definição de anomalias: média mais 2 e mais 3 desvios-padrão. Como vimos anteriormente, ao se adotar esses critérios, estaremos selecionando sempre 2,5% e 0,1% dos teores de uma campanha de amostragem. A adoção indiscriminada desses limiares aconteceu a partir de uma leitura precipitada e da generalização apressada de alguns conceitos de Hawkes e Webb (1962). A esse respeito, Garret (1989) escreveu: *Eu gostaria de saber quantos autores realmente leram e entenderam Hawkes e Webb (1962)*.

A tradicional utilização da média e do desvio-padrão na definição dos limiares de anomalias geoquímicas é uma simplificação perigosa, que pode produzir o "apagamento" de anomalias sutis, ou até mesmo criar anomalias não-significativas. A utilização indiscriminada desse critério baseou-se em uma leitura simplista de Hawkes e Webb (1962) já que eles disseram que a média mais 2 desvios-padrão marcava o limiar de valores possivelmente

anômalos e mais 3 desvios-padrão marcava os valores provavelmente anômalos. Sinclair (1973) observa que (...) *não existe nenhum dogma sagrado para que consideremos os valores de*

$$\bar{x} + 1s, \bar{x} + 2s \text{ e } \bar{x} + 3s$$

como os limiares das anomalias. Tais problemas podem ser significativamente minimizados, pela utilização dos gráficos de probabilidade, na análise dos dados de campanhas de exploração geoquímica.

10.12.2 Gráficos de probabilidade

Os gráficos de probabilidade são ferramentas de fácil construção, que apresentam resultados confiáveis e de grande utilidade na interpretação de dados geoquímicos. Tennant e White (1959), Lepeltier (1969), Bölviken (1971), Wedow Jr. e Ericksen (1972), Parslow (1974) e Sinclair (1972, 1974, 1976, 1981 e 1986) destacam-se entre os autores que se dedicaram a esse tipo de abordagem gráfica.

10.12.2a Construção

O papel de probabilidade é construído de tal forma que dispõe de uma escala logarítmica ou aritmética na ordenada, e de uma escala de probabilidade na abcissa (figura 10.18). A escala de probabilidade é, na verdade, uma escala logarítmica, simétrica em torno do percentil 50, de tal modo que uma distribuição unimodal será representada por uma reta. Esse tipo de gráfico é especialmente sensível a desvios da normalidade, e também na identificação de combinações de populações que produzem curvas de distribuição polimodais. Por sua simplicidade, esse método tem a possibilidade de ser utilizado na própria base de campo, com o uso de uma simples calculadora.

Após a divisão da massa de dados em intervalos de classe adequados e da construção da tabela de freqüências com a freqüência percentual em cada classe, o passo seguinte é a acumulação das freqüências percentuais. Esta deve ser feita das classes de teores mais elevados, em direção às classes de teores mais baixos. Essa acumulação invertida se explica pelo fato de que, em exploração geoquímica, o que importa são os valores elevados ou anomalias. Por outro lado, a escala de probabilidade por construção tende ao infinito, não permitindo assi-

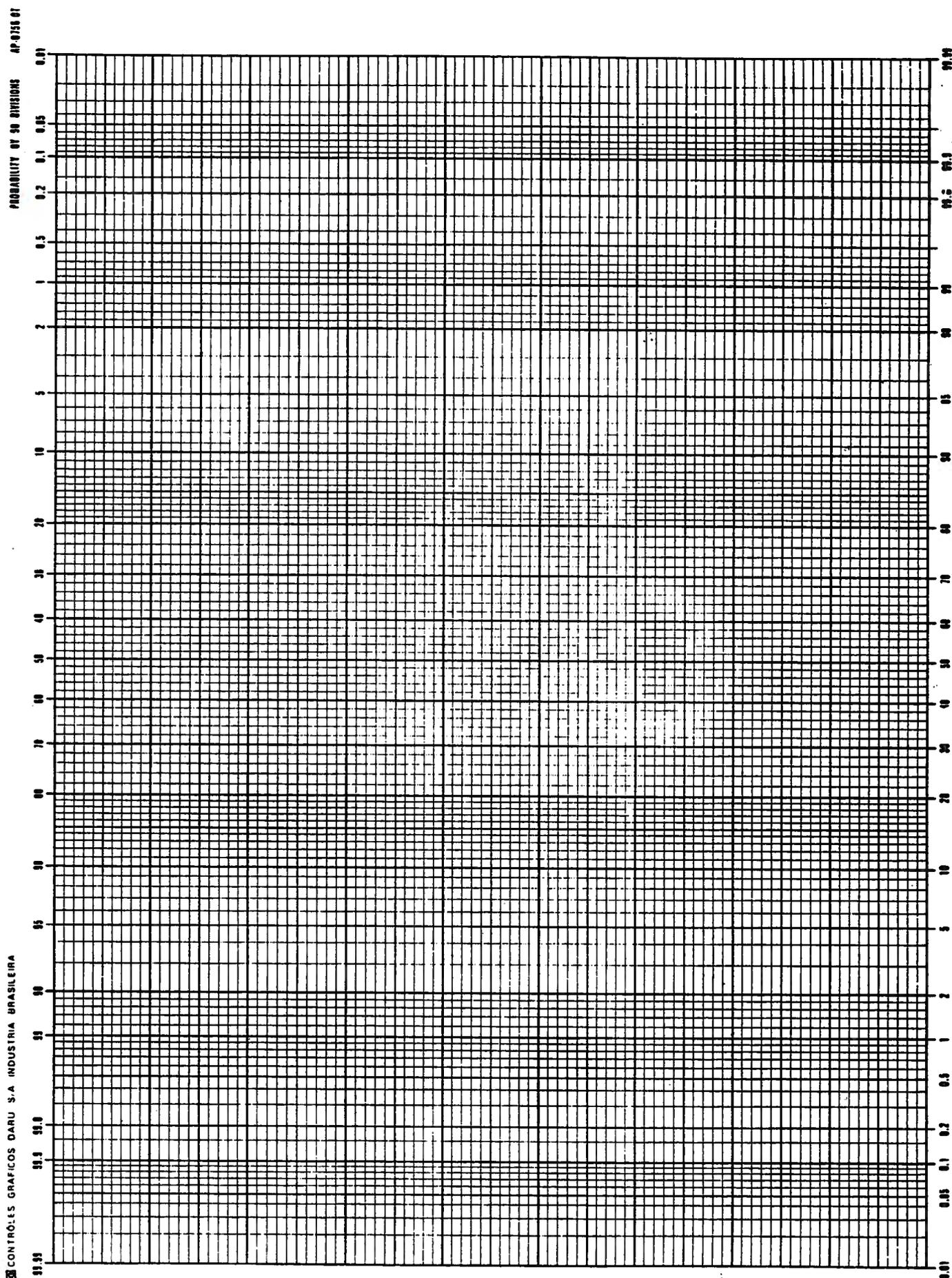


Figura 10.18 – Papel gráfico aritmético x probabilidade.

nalar a classe com frequência acumulada de 100%. Com a acumulação inversa, perde-se a classe dos teores mais baixos e sem importância. Além disso, a confiabilidade nos valores baixos é reduzida pela sua proximidade com os limites de detecção dos métodos analíticos.

As frequências acumuladas são então locadas na abcissa e o limite inferior do intervalo de classe, na ordenada. Os pontos devem ser unidos por meio de uma linha reta ou de uma curva suave, o que vai depender do seu posicionamento.

Uma distribuição normal e unimodal desenvolverá uma reta no papel aritmético x probabilidade. Uma distribuição lognormal, por sua vez, traçará uma reta no papel logarítmico x probabilidade. Como consequência e por definição, uma distribuição lognormal e unimodal, dividida em intervalos logarítmicos, ou então com seus dados transformados em logaritmos, desenvolverá uma reta em um papel aritmético x probabilidade (figuras 10.18 e 10.19).

As distribuições de dados geoquímicos raramente são unimodais. Geralmente são polimodais, o que dificulta a aplicação direta dos métodos tradicionais da estatística, concebidos para a unimodalidade.

O gráfico de probabilidade de uma amostragem que inclua um veio mineralizado e suas encaixantes estéreis poderá mostrar um traçado "sigmoide" (Parslow, 1974). Isso se deve a uma combinação ou mistura de duas populações com diferentes significados geológicos: mineralização e estéril. Podem ocorrer casos ainda mais complexos, à medida que aumenta a quantidade de populações na mistura. (figura 10.20). Como cada uma das populações na mistura pode ter um significado geológico específico, adiante veremos como individualizá-las, segundo a técnica apresentada por Sinclair (1976).

A decisão de traçar uma reta – distribuição unimodal – é auxiliada pela utilização do ábaco da figura 10.21, que fornece os limites de confiança no nível 0,05 (ou 95% de probabilidade). A coluna da direita do ábaco – número de amostras – representa a quantidade de dados da amostragem. O ponto selecionado nessa coluna é unido com uma reta, aos pontos de frequência acumulada da coluna do centro, à esquerda. Sobre essa reta são lidos os valores de P1 e P2 que serão transportados para o gráfico de probabilidade. Assim procedendo, para cada ponto do gráfico de probabilidade ter-se-ão desenhadas duas linhas que envolvem a reta. Caso ela fique contida no canal formado pelas li-

nhas P2 e P1, a distribuição dos dados pode ser considerada como unimodal. Caso contrário, a reta suposta está malposicionada ou, então, a distribuição não é unimodal.

10.12.2b Princípios de interpretação

No caso de uma distribuição unimodal, não existe nenhuma diferença entre os valores da média e do desvio calculados, daqueles lidos nos gráficos de probabilidade. A leitura da média é feita no percentil 50%. No percentil 16%, é lido o valor da média mais um desvio-padrão no caso normal, ou da média vezes um desvio geométrico no caso lognormal. Desse modo, para o caso de distribuição normal, com a subtração do valor lido no percentil 16% daquele lido no 50%, é obtido o valor do desvio-padrão. Para distribuições lognormais, divide-se o valor lido no percentil 16% pelo do percentil 50%.

Outros valores de limiares de anomalia podem ser lidos diretamente no gráfico, como os clássicos média mais um, média mais dois e média mais três desvios-padrão, e com estes desenhando o mapa de áreas anômalas.

Nessa leitura gráfica, deve sempre ser considerada a importância relativa de cada observação no grupo amostral. Por exemplo, uma amostra em 100 representará 1% do grupo, mas essa mesma amostra em uma campanha mais extensiva de, diga-se 10.000 amostras, representará apenas 0,01% do total. Isso faz com que em pequenas amostragens, cada amostra passe a desempenhar um papel importante no traçado da reta. Melhor exemplificando, em uma amostragem regional por sedimentos de drenagem, em malha larga, uma amostra representa uma enorme extensão em área, ou uma grande bacia de drenagem. Isso tem que ser considerado com extremo cuidado e carinho, na fase de interpretação. Já em campanhas de amostragem em malha densa, tais como detalhamentos de áreas anômalas por sedimentos de drenagem ou solos, uma observação pouco representa individualmente, mas o que conta é o seu relacionamento com as amostras vizinhas para delimitar consistentemente as áreas anômalas.

Examine-se agora o caso dos gráficos de probabilidade com traçado em sigmóide ou em forma de S invertido. Quando isso ocorre, estamos diante de uma distribuição bimodal, com populações que não se interceptam (no caso de interseção de populações, recomenda-se a leitura de Sinclair, 1976).

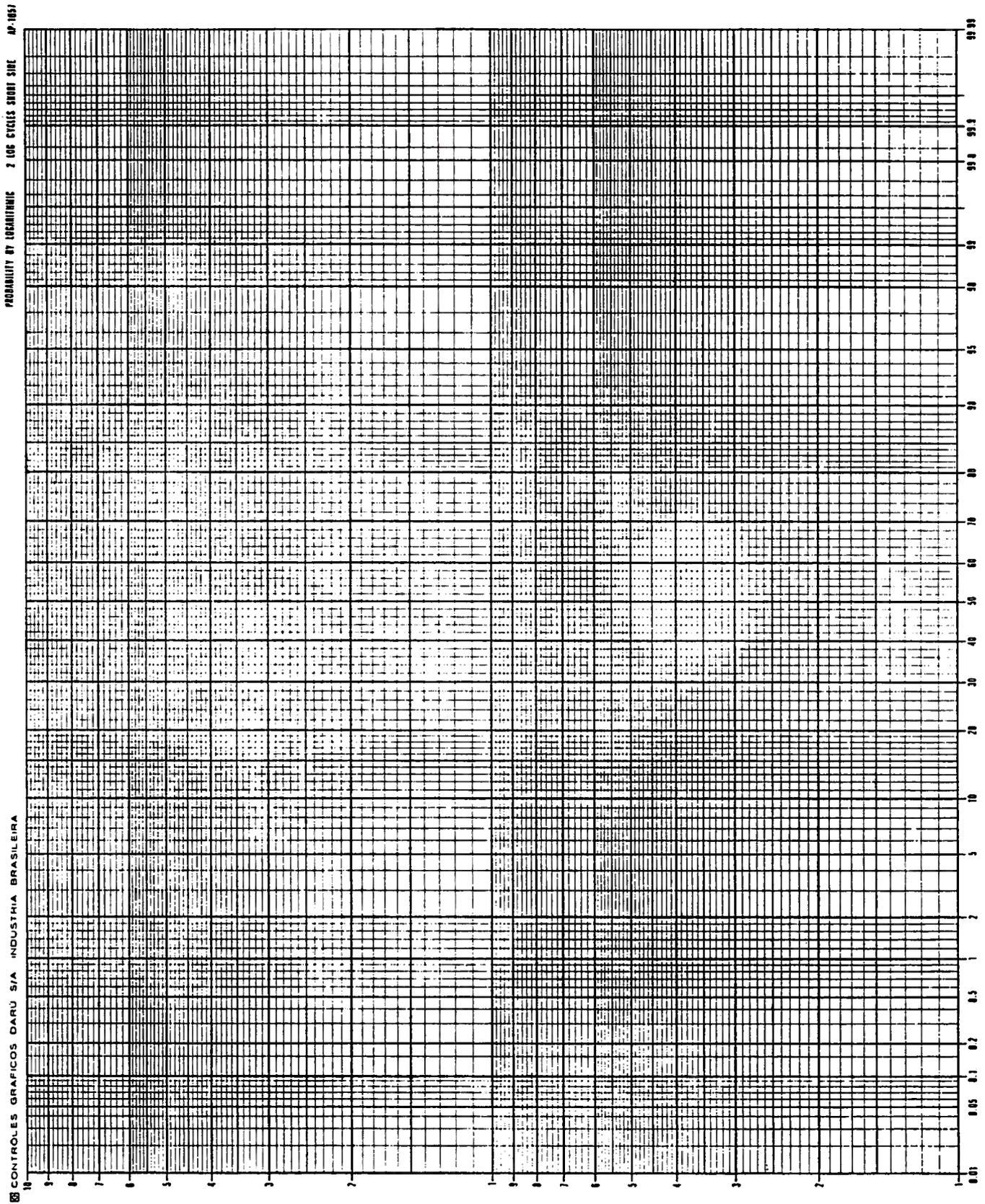


Figura 10.19 – Gráfico logarítmico x probabilidade.

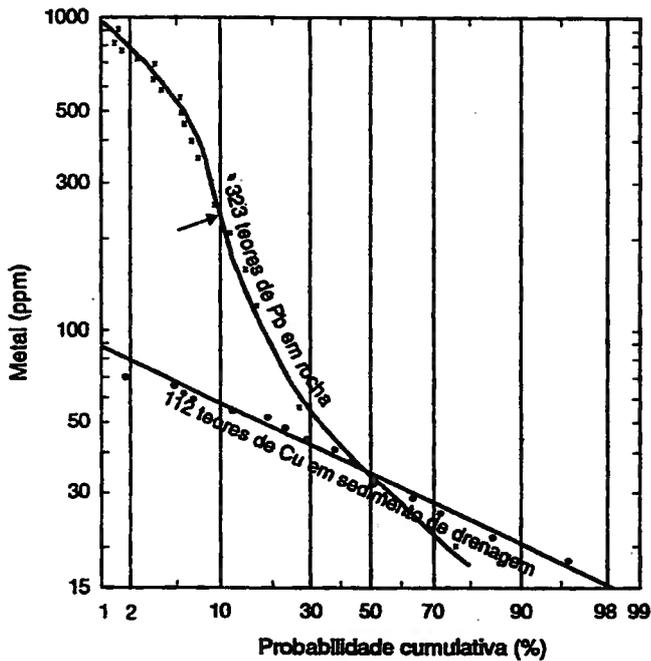


Figura 10.20 – Gráficos de log x probabilidade, unimodal (112 teores de Cu em amostras de sedimentos de drenagem) e bimodal (323 teores de Pb em amostras de rocha), evidenciando a presença de mais de duas populações no grupo amostral. Seg. Sinclair (1983).

Dos dados geoquímicos provenientes dos testemunhos das sondagens realizadas sobre uma mineralização a chumbo encaixada em arenitos, é lógico supor que serão apresentadas duas populações com teores de chumbo totalmente diversos (tabela 10.2). Para essa situação, tem-se uma população A de teores de chumbo mais elevados, e uma B com teores mais baixos. Essas duas populações estarão representadas no gráfico de probabilidade por duas retas mais ou menos horizontalizadas, unidas por um segmento mais verticalizado. Este representa o grupo de amostras com teores intermediários e que podem pertencer tanto à população A quanto à B. Para o desenho do mapa geoquímico da área amostrada são, no entanto, necessários parâmetros estatísticos confiáveis. Estes serão obtidos com o desmembramento da mistura, visando individualizar as populações A e B. Segundo Sinclair (1976), isso é feito da seguinte maneira:

A identificação do ponto de inflexão é o ponto inicial e consiste em um processo de tentativa e

erro. Nas distribuições bimodais, o ponto de inflexão está localizado no segmento mais verticalizado e onde a curva muda de traçado (figura 10.22). O valor da abcissa (frequência acumulada ou probabilidade) fornece a proporção em que estão misturadas as duas populações. No caso exemplificado, o ponto localizado em 67% indica que as duas populações estão misturadas na proporção A:B = 67:33.

Isso significa que do total das amostras consideradas, 67% correspondem à população de teores mais elevados e 33% correspondem à população de teores mais baixos.

O segmento central mais verticalizado representa uma superposição das duas populações A e B. No entanto, à medida que se afasta do ponto de inflexão ao longo da curva, reduz-se a influência de uma população sobre a outra. Conseqüentemente, as extremidades da curva podem ser utilizadas para individualizar cada uma das populações.

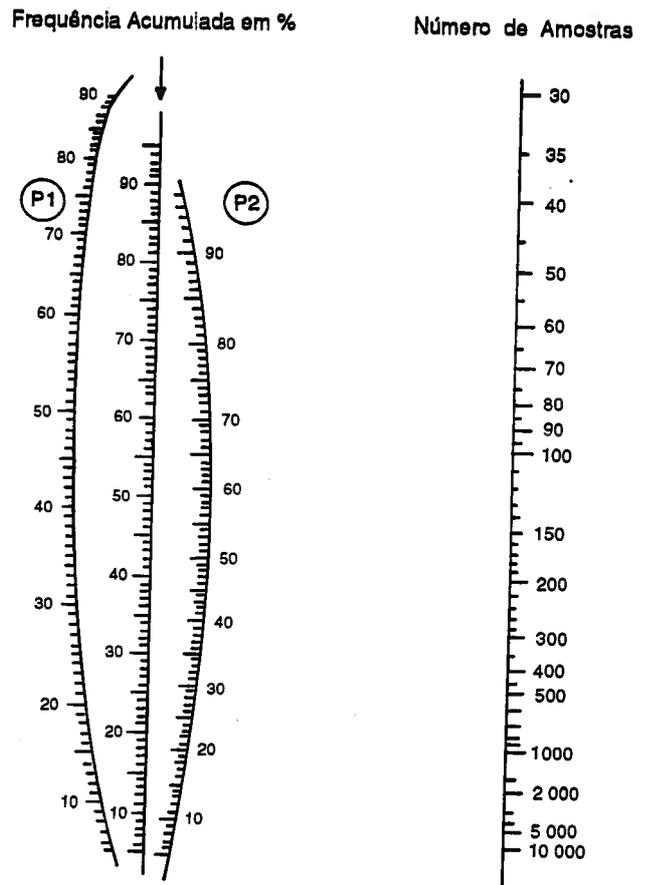


Figura 10.21 – Ábaco para o traçado dos limites de confiança no gráfico de probabilidade. Seg. Liorzou (em Lepeltier, 1969).

Tabela 10.2 – Tabela de frequência dos teores de Pb em testemunhos de sondagem da jazida Santa Maria, Rio Grande do Sul. Utilizada como base para as figuras 10.22, 10.23 e 10.24. Seg. Licht (1982).

Limite inferior		Contagem	Frequência	Frequência
log ₁₀	ppm	N	% simples	% acumulada inversa
0,6021	4	9	0,30	99,98
0,8198	7	31	1,04	99,68
1,0374	11	76	2,56	98,64
1,2551	18	238	8,02	96,08
1,4727	30	476	16,04	88,06
1,6904	49	65	2,86	77,02
1,9080	81	45	1,52	69,16
2,1257	134	11	0,37	67,64
2,3434	220	150	5,05	67,27
2,5610	364	199	6,70	62,22
2,7787	601	331	11,15	55,52
2,9963	992	296	9,97	44,37
3,2140	1.637	282	9,50	34,40
3,4316	2.701	266	8,96	24,90
3,6493	4.460	186	6,27	15,94
3,8670	7.362	137	4,62	9,67
4,0846	12.151	73	2,46	5,05
4,3023	20.059	50	1,68	2,59
4,5199	33.105	16	0,54	0,91
4,7376	54.651	9	0,30	0,37
4,9552	90.200	2	0,07	0,07
Total		2.906		

A fórmula apresentada por Sinclair (1976) deve ser utilizada para este procedimento:

$$P_m = PA \cdot f_A + PB \cdot f_B$$

onde:

P_m é qualquer ponto lido sobre a curva original;

PA é o ponto no eixo da ordenada correspondente a A em P_m ;

f_A é a proporção para A reduzida à unidade (30% = 0,3);

PB e f_B têm o mesmo significado, para a população B.

Na curva mostrada na figura 10.22, os valores são $f_A = 0,67$ e $f_B = 0,33$ obtidos para aplicação da equação anterior, já que A:B = 67:33.

Iniciando a individualização da população A (figura 10.23), a partir de sua extremidade superior, no primeiro ponto escolhido $P_m = 1$, $f_B = 0,33$ e PB é um número tão pequeno (< 0,001) que faz com que o termo $PB \cdot f_B$ possa ser considerado como nulo. Colocando a incógnita PA em evidência e aplicando os valores disponíveis na fórmula, tem-se:

$$PA = \frac{1 - 0}{0,67} = 1,49$$

Está então calculado o valor de $PA=1,49$, que corresponde à população A, no nível de ordenada $P_m = 0,1$. Para o segundo ponto selecionado, P_m é 2,0 e o valor calculado para $PA = 2,98$. Procedendo desse modo para três ou quatro pontos, a população A estará definida, sem qualquer influência da população B.

Para individualizar a população B (figura 10.24), é tomada a extremidade inferior da curva original. No primeiro ponto selecionado, $P_m = 99,65\%$ e assim PA é um número tão grande (>99,99%), que o termo $PA \cdot f_A$ pode ser considerado como 67, já que $99,99 \times 0,67 = \pm 67$. Colocando a incógnita PB em evidência e aplicando os valores disponíveis na fórmula, resulta:

$$PB = \frac{99,65 - 67}{0,33} = 98,93$$

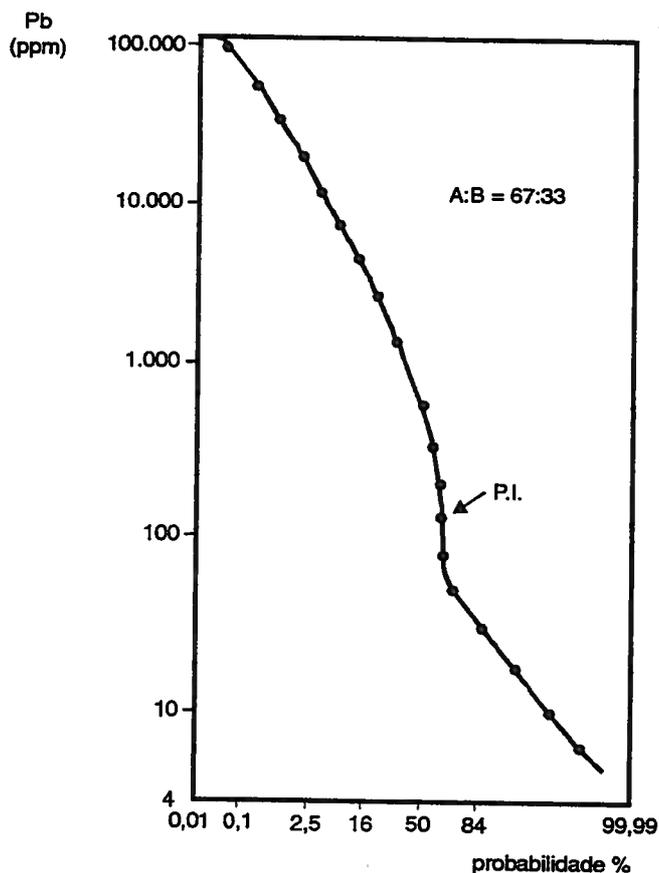


Figura 10.22 – Gráfico logarítmico x probabilidade construído com os dados apresentados na tabela de freqüência da tabela 10.2.

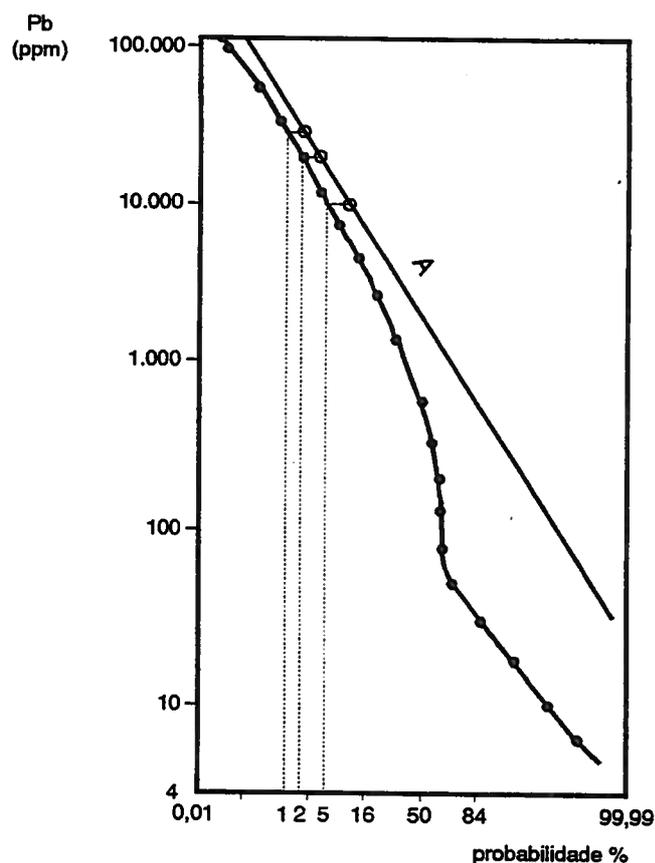


Figura 10.23 – População A, individualizada a partir da mistura mostrada na figura 10.22.

Procedendo desse modo para três ou quatro pontos, a população B estará definida, sem qualquer influência da população A.

O teste de consistência do procedimento é feito pelo caminho inverso. Aplica-se a fórmula às duas retas obtidas, para recompor a curva inicial. Caso exista uma boa coincidência entre a curva recomposta e a original, o processo foi bem aplicado. Caso contrário, novo ponto de inflexão deve ser selecionado e o procedimento refeito.

É importante salientar que, apesar de aparentemente trabalhosa, a técnica descrita é muito simples e, com certa prática, o acerto de todo o procedimento se dá quase que invariavelmente na primeira tentativa.

Caso o procedimento tenha sido aplicado corretamente, as duas populações estarão individualizadas e as retas correspondentes desenhadas no gráfico. Com o objetivo de mapear sua distribuição espacial e selecionar anomalias, é necessário obter alguns estimadores de cada população.

O primeiro, são os teores a partir dos quais as amostras representam apenas a população A e apenas a população B. Entre eles fica definida uma faixa de teores intermediários, que não se pode afirmar a qual população pertencem. Para o caso anteriormente exemplificado, tem-se:

	teores
população A	> 500ppm
mistura de A e B	> 35ppm e < 500ppm
população B	< 35ppm

A utilização desses limites permite delimitar a influência de cada um dos domínios estatisticamente diversos nos perfis de sondagem da jazida pesquisada (figura 10.25). Se houver coerência entre a geologia da área amostrada e dos domínios estatísticos mapeados, é possível examinar cada uma das retas com maior detalhe, para se obterem outros parâmetros, como a média e o desvio.

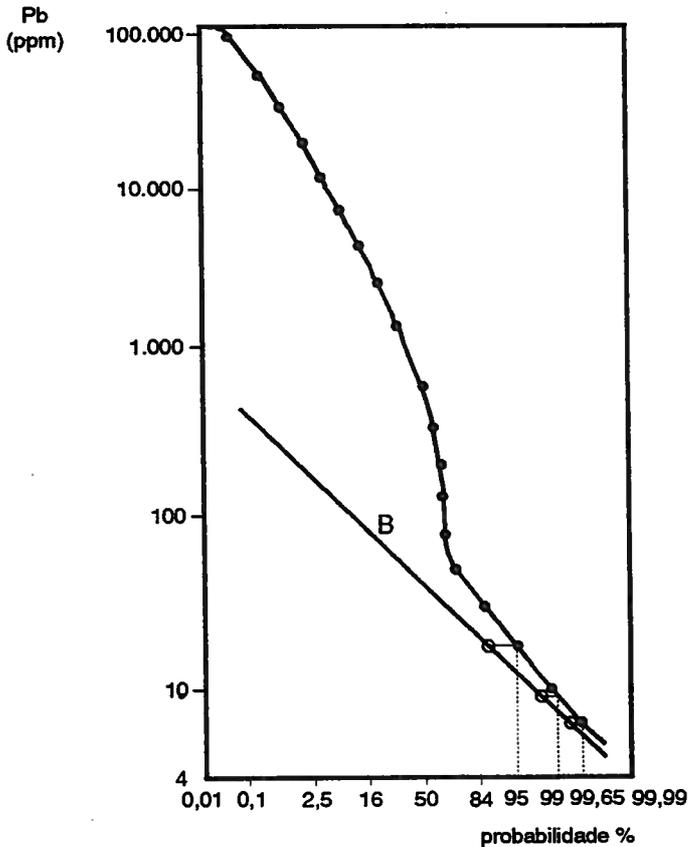


Figura 10.24 – População B, individualizada a partir da mistura mostrada na figura 10.22.

No caso de distribuições polimodais (três ou mais modas), o procedimento é semelhante ao anteriormente descrito, apenas a equação básica terá mais termos, cada um correspondendo a uma das modas presentes. Nesse caso e nos de distribuições que se interceptam (segmentos verticalizados, unidos por um central horizontalizado) e de distribuições truncadas, é indicada a consulta a Sinclair (1976).

Stanley (1987) implementou um sistema computacional com todas as técnicas de tratamento e manipulação de gráficos de probabilidade, incluindo o desmembramento e o estabelecimento de limiares das populações que participam da mistura.

10.12.2c Exemplos de aplicação e de interpretação

a. Estanho em perfil de solo – Para definir as metodologias de amostragem e de análise a empregar na prospecção geoquímica de estanho no prospecto Paraíso, Escudo do Paraná, diversas amostras dos horizontes do solo foram cole-

tadas em poços e concentradas em bateia, sendo analisadas para Sn, dentre outros.

Os gráficos de probabilidade e os histogramas dos dados analíticos de Sn refletem a atuação dos processos de intemperismo, que suavizam os contrastes geoquímicos presentes no horizonte R (rocha), onde venulações discretas com cassiterita fina salientam-se na rocha encaixante. À medida que os processos de pedogênese atuam, os gráficos não mostram mais as populações com tanta clareza, já que elas passam a imbricar-se cada vez mais até o horizonte A, onde a mistura é quase completa (figura 10.26).

b. Molibdênio em solos – O gráfico de probabilidade dos resultados analíticos de Mo em 836 amostras de solos coletadas sobre o carbonatito da Barra do Itapirapuã, no Escudo Paranaense, mostrou a presença de duas populações (figura 10.27). Após o desmembramento e a individualização das amostras, os intervalos relacionados à população A, à população B e à mistura A+B, foram mapeados (figura 10.27). A zona representativa do carbonatito e seus produtos de intemperismo foram delimitadas como população A e A+B. Também coincidiram com a mistura A+B os granitos intensamente venulados com carbonatito, no extremo NW da área. Por fim, a população B representou o granito encaixante e não-influenciado pelo carbonatito. A feição alongada segundo NE-SW, no centro-sul do mapa, delimitada por A e A+B, coincide com locais onde ocorre o granito alterado e intensamente venulado pelo carbonatito.

10.13 Correlação e regressão

10.13.1 Correlação e regressão linear

A correlação é a medida da similaridade entre duas variáveis. Considerem-se as variações diretas entre duas variáveis, tais como o teor de ferro e a densidade de uma rocha, constituída apenas de sílica e hematita, ou então a variação do teor de cobre em amostras de solo, com relação ao conteúdo de matéria orgânica. Deseja-se, então, examinar se as duas variáveis em questão crescem em conjunto (correlação positiva) ou se têm comportamento inverso (correlação negativa). Evidentemente, os dados podem também ter um comportamento que não apresente qualquer correlação mútua. A correlação linear simples é expressa através do coeficiente de correlação r , que varia entre +1 (correlação linear positiva) e -1 (correlação linear negativa) (figura 10.28).

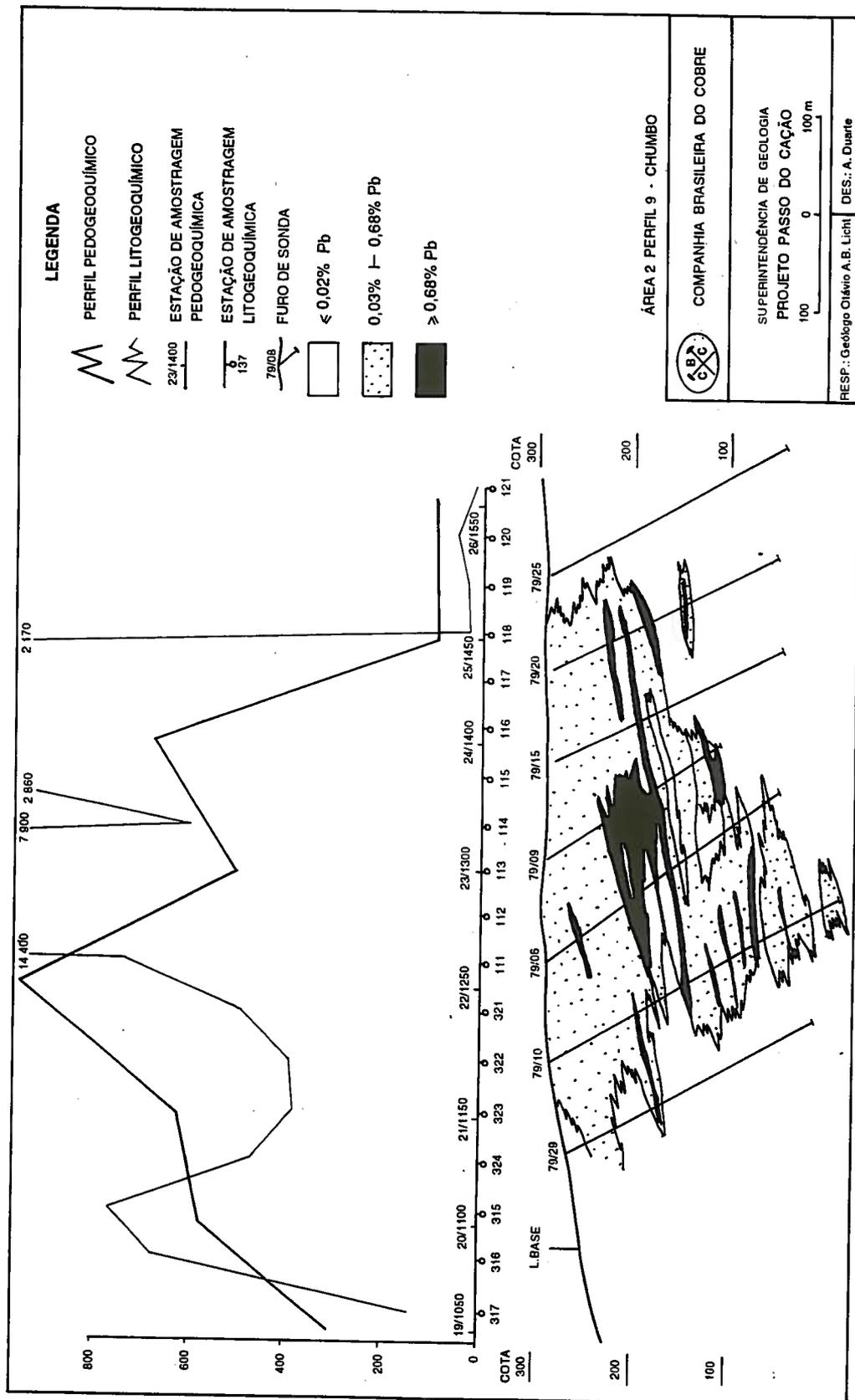


Figura 10.25 – Delimitação das populações A, B e mistura A+B no perfil da jazida Santa Maria. Seg. Licht (1982)

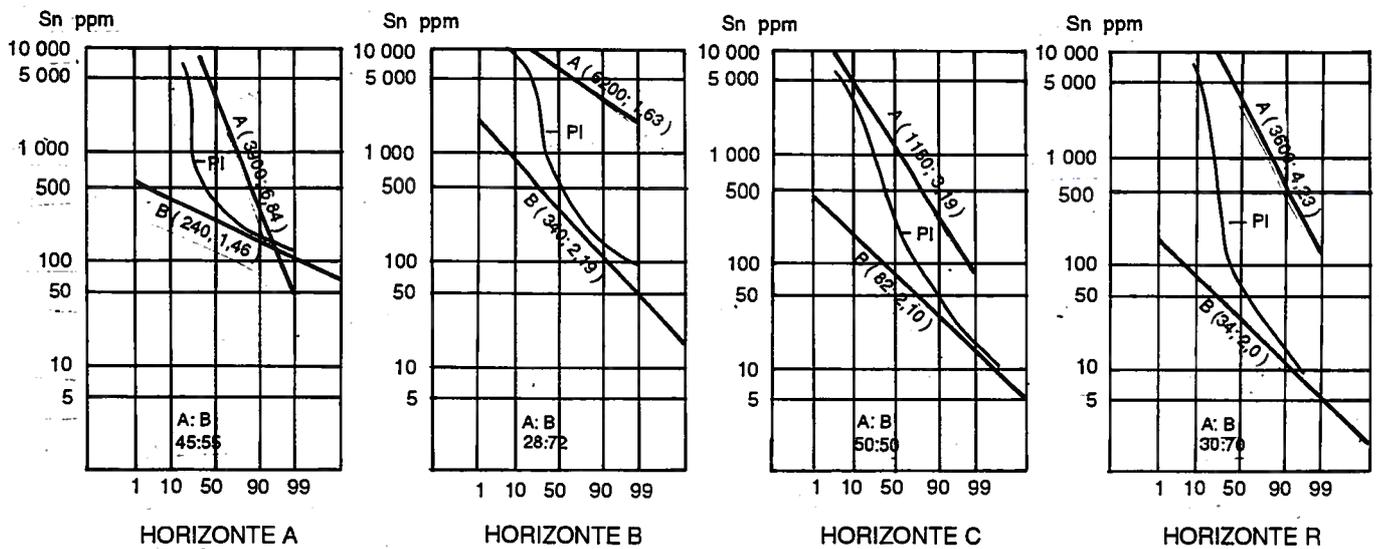


Figura 10.26 – Gráficos de probabilidade mostrando o comportamento do Sn nos horizontes do solo no prospecto Paraíso, Paraná. O avanço da pedogênese promove uma mistura estatística e uma homogeneização dos teores de estanho. Seg. Licht e Oliveira (1989).

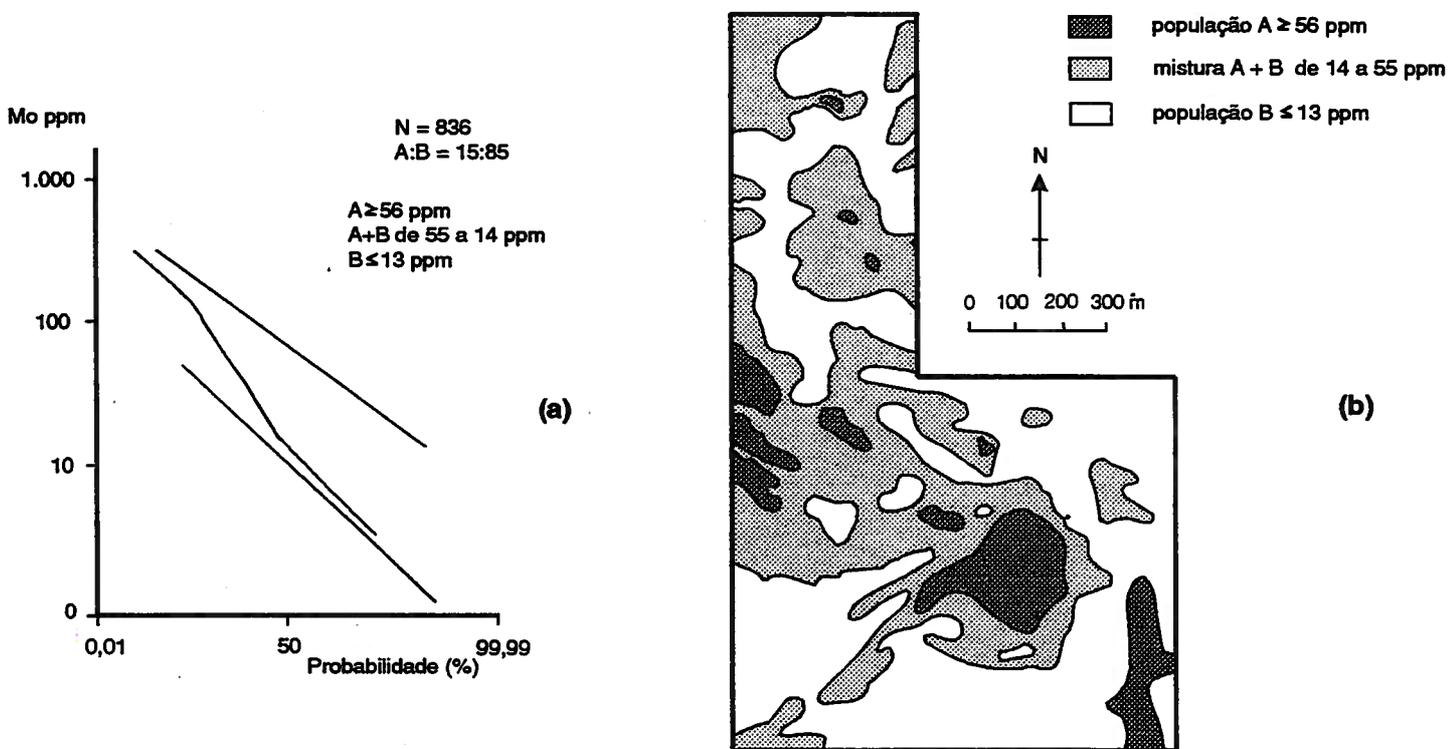


Figura 10.27 – (a) Gráfico de probabilidade para os dados analíticos de Mo da amostragem de solos no carbonatito da Barra do Itapirapuã, Paraná. (b) Mapa geoquímico do Mo do carbonatito da Barra do Itapirapuã, Paraná, desenhado a partir dos limiares obtidos com o gráfico de probabilidade. Seg. Licht e Ramos (1982).

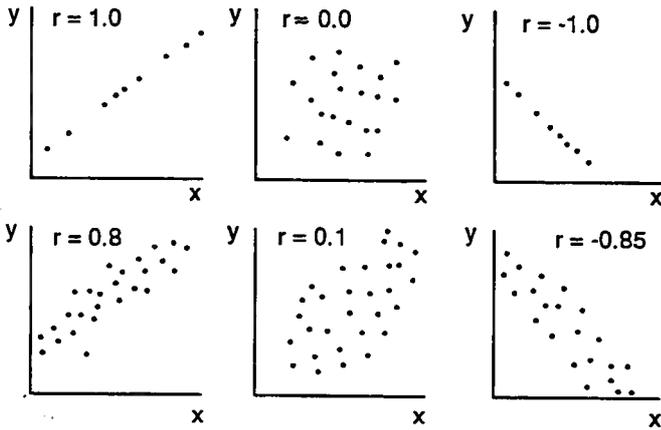


Figura 10.28 – Correlação linear positiva ($r = 1.0$ e $r = 0.8$), negativa ($r = -1.0$ e $r = -0.85$) e inexistente ($r = 0.0$ e $r = 0.1$). Seg. Sinclair (1987).

Quando o coeficiente de correlação for igual ou próximo de 0, ele está a expressar a inexistência de um relacionamento linear entre as duas variáveis.

A correlação linear é baseada na suposição de que as duas variáveis têm distribuição normal. Para dados que não mostram relacionamento, segundo uma linha reta, podem ser testadas algumas transformações das variáveis originais. Transformações como logaritmos, raiz quadrada, exponenciação, podem ser experimentadas, visando um melhor ajuste ao modelo linear. Não obstante, é importante que, paralelamente ao cálculo dos parâmetros de correlação, sejam desenhados os diagramas de dispersão (nuvem de pontos), pois é possível que os dados se ajustem a outros modelos de correlação não-linear. A presença de valores aberrantes (*outliers*) também pode mascarar e até mesmo inverter o coeficiente de correlação calculado.

Esse é um caso interessante, pois mesmo não existindo correlação entre os pontos contidos na nuvem principal, o coeficiente de correlação e a equação da reta de regressão podem ser artificialmente ajustados, como apresentado na figura 10.29 (Sinclair, 1987).

A regressão linear simples foi estabelecida para o caso de uma variável independente (x) e uma dependente (y) (Love, 1987). O procedimento convencional envolve o ajuste de uma linha reta que minimiza a soma dos quadrados das distâncias verticais dos pontos dos dados a essa linha de regressão (figura 10.30).

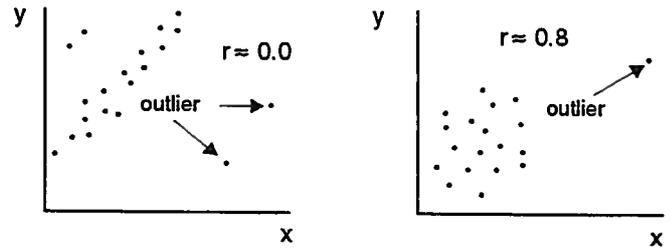


Figura 10.29 – Correlação forçada pela presença de outliers. A correlação inexistente com $r = 0,0$, na realidade deve ser elevada, já que a nuvem principal de pontos apresenta bom alinhamento; a correlação positiva com $r = 0,8$ não é real e o índice elevado foi "forçado" pelo outlier. Seg. Sinclair (1987).

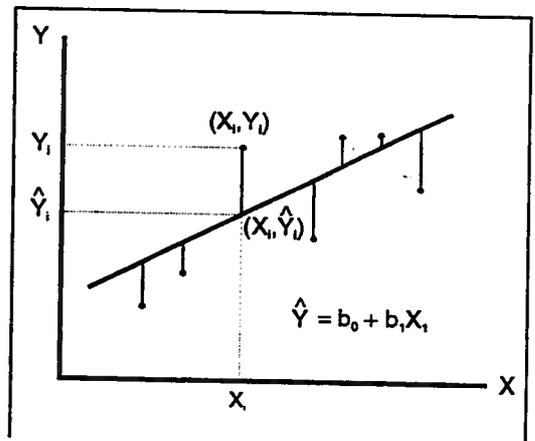


Figura 10.30 – Gráfico esquemático da variável independente (x) contra a dependente (y). O método dos mínimos quadrados ajusta uma reta aos dados, que minimiza a soma dos quadrados das distâncias verticais dos pontos reais aos pontos previstos pela reta de regressão. Seg. Love (1987).

A fórmula para o cálculo do r pelos mínimos quadrados é expressa da seguinte forma:

$$r = \frac{\sum_{xy} - \frac{\sum_x \sum_y}{n}}{(\sum_x^2 - \frac{(\sum_x)^2}{n})^{1/2} \cdot (\sum_y^2 - \frac{(\sum_y)^2}{n})^{1/2}}$$

onde:

- \sum_x e \sum_y = soma dos valores de x e y respectivamente
- $(\sum_x)^2$ e $(\sum_y)^2$ = quadrado da soma dos valores de x e y
- \sum_x^2 e \sum_y^2 = soma dos quadrados de x e y
- n = quantidade de pares

A linha que descreve o relacionamento entre as duas variáveis é definida pela equação genérica da reta:

$$y = a + bx$$

onde:

- y é a variável dependente
- x é a variável independente
- a é o coeficiente angular da reta
- b é a intersecção com o eixo dos x

Obtida a equação da reta de regressão, é possível, por interpolação, obterem-se valores ajustados da variável dependente y a partir de valores da variável independente x.

Algumas aplicações práticas de regressão linear (Sinclair, 1981) podem ser as seguintes:

- Controle de qualidade em campanhas de amostragem, pela comparação entre os teores de amostras originais e suas reanálises;
- Estimativa de variáveis de obtenção cara e difícil, por meio de outras variáveis de obtenção relativamente fácil e/ou de custo reduzido;
- Relacionamento entre a resposta cintilométrica e os equivalentes químicos em urânio, tório ou potássio;
- Estimativa do teor de Fe a partir da densidade de amostras de formação ferrífera com mineralogia simples.

Uma aplicação prática é apresentada na figura 10.31, que mostra a correlação linear positiva, significativa e elevada, entre teores de Zn e Cd, em testemunhos de sondagem, na jazida Santa Maria, RS. Após a realização de testes de consistência na reta ajustada aos pares de pontos, foi possível reduzir as análises de Cd, já que seus teores passaram a ser calculados a partir dos teores de Zn.

10.13.2 Matriz e diagrama de correlação

Os coeficientes de correlação para pares de variáveis são geralmente apresentados em matrizes bidimensionais. Os coeficientes de correlação r devem ser testados em tabelas de contingência, para verificação de sua significância estatística. Essas tabelas, calculadas para os níveis de significância de 95 ou 99% de probabilidade, relacionam os graus de liberdade – gl – (número de pares – 2, no caso de correlação entre duas variáveis), com a quantidade de variáveis independentes. Caso o valor calculado de r for menor que o valor crítico tabelado, ele não

possui significância e não deve ser considerado (tabela 10.3).

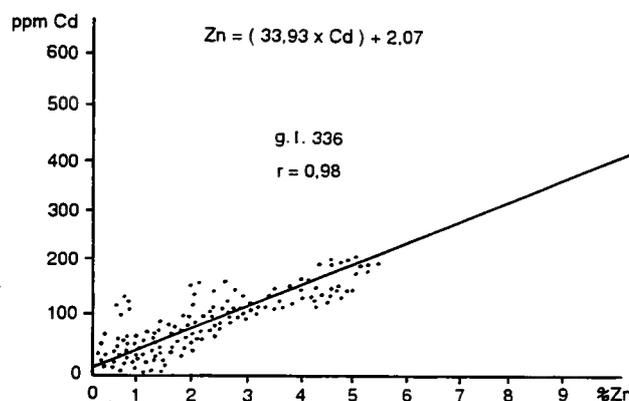


Figura 10.31 – Gráfico da correlação e equação de regressão entre Zn e Cd na jazida Santa Maria (RS). Seg. Companhia Brasileira do Cobre (inédito).

Uma boa visualização da correlação entre as variáveis de um sistema é obtida através do diagrama de correlação (figura 10.32), que une os elementos com índices de correlação significantes.

Os procedimentos de correlação e regressão podem ser realizados tanto no *Modo R*, que examina o relacionamento entre duas variáveis, quanto no *Modo Q*, que diz respeito ao exame das relações que existem entre amostras. Sinclair (1981) exemplifica essa técnica com o exame da correlação entre os teores de Co e Ni em três posições (amostras). Cada local de amostragem pode ser considerado como um vetor em vez de um ponto (figura 10.33). As razões Co/Ni têm grande semelhança nas amostras B e C, visto que seus vetores estão muito próximos, ou melhor, o ângulo entre seus vetores é pequeno. Por outro lado, a amostra A é muito diferente de B e C. A medida da correlação entre os pares de amostras é dada pelo cosseno dos ângulos de cada par de vetores, produzindo uma escala de valores entre 0 e 1, como no caso do coeficiente de correlação linear simples. Ainda segundo Sinclair (1981), é simples estender esse conceito do *Modo Q* a vetores em um espaço tridimensional, quando for necessário medir a correlação entre três variáveis em posições diversas. Embora mais difícil de abstrair e impossível de visualizar, já que se trata de um espaço N dimensional, a aplicação do *Modo Q* a N dimensões é a base das técnicas de estatística multivariada de correlação múltipla e de análise fatorial de componentes principais.

Tabela 10.3 – Valores críticos para o coeficiente de correlação linear simples nos níveis de significância (probabilidade) de 95% ($\alpha = 0,05$) e 99% ($\alpha = 0,01$). Seg. Sinclair (1987).

g.l.	valor crítico de r		g.l.	valor crítico de r	
	$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$		$\alpha = 0,05$	$\alpha = 0,01$
1	0,997	1,000	20	0,423	0,537
2	0,950	0,990	22	0,404	0,515
3	0,878	0,959	24	0,388	0,496
4	0,811	0,917	26	0,374	0,478
5	0,755	0,875	28	0,361	0,463
6	0,707	0,834	30	0,349	0,449
7	0,666	0,798	32	0,339	0,436
8	0,632	0,735	34	0,329	0,424
9	0,602	0,735	36	0,320	0,413
10	0,576	0,708	38	0,312	0,403
11	0,553	0,684	40	0,304	0,398
12	0,533	0,661	50	0,273	0,354
13	0,514	0,641	60	0,250	0,325
14	0,497	0,623	70	0,232	0,302
15	0,482	0,605	80	0,217	0,283
16	0,468	0,590	100	0,195	0,254
17	0,455	0,575	125	0,174	0,228
18	0,444	0,561	150	0,159	0,208
19	0,433	0,549	200	0,138	0,181

g.l.: graus de liberdade (g.l. = quantidade de pares - 2)

10.13.3 Diagramas triangulares

	F	Ba	Mo	Zn _{tp}	Cu _{tp}	Zn _{tp}
Cu _{tp}	0,03	0,19	0,33	0,50	0,98	0,05
Zn _{tp}	0,71	0,35	-0,22	0,36	0,01	
Cu _{tp}	0,03	-0,21	0,32	0,49		
Zn _{tp}	0,43	0,21	0,16			
Mo	-0,02	0,22				
Ba	0,72					

g.l. = 38
r_{crit.0,01} = 0,464

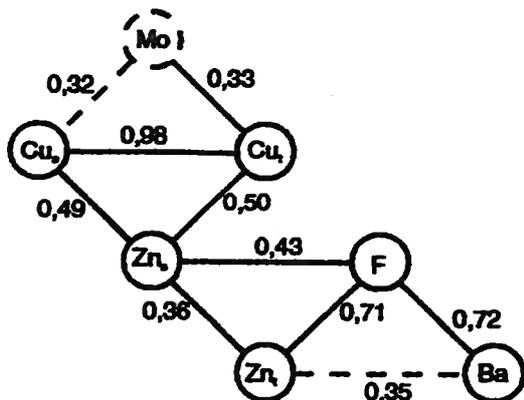


Figura 10.32 – Matriz e diagrama de correlação dos elementos analisados em amostras de rocha do granito Rio Abaixo, PR. Seg. Licht (1985).

Esse tipo de gráfico é utilizado no exame das relações entre três variáveis. Sua representação está baseada nas propriedades dos triângulos equiláteros (Coppens, 1977).

Em um triângulo equilátero ABC, um ponto interno M projeta-se em H₁ sobre o lado BC, em H₂ sobre o lado AC e em H₃ sobre o lado AB. A altura AH do triângulo é obtida:

$$AH = MH_1 + MH_2 + MH_3$$

Para o desenho desse gráfico, são utilizados triângulos equiláteros, nos quais os lados são divididos em 100 partes iguais. A cada lado do triângulo é atribuída uma das três variáveis que é representada por uma porcentagem relativa à soma das três.

Para representar no gráfico um ponto com valores em Cu = 40, Pb = 27 e Zn = 32 (figura 10.34), temos:

$$Cu + Pb + Zn = 40 + 23 + 32 = 99$$

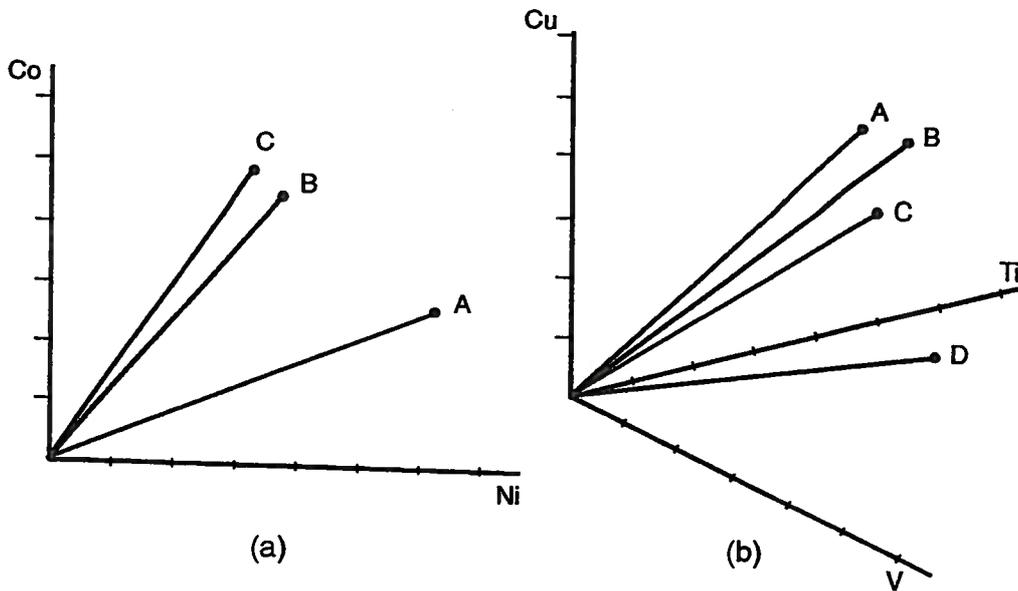


Figura 10.33 – Diagramas de correlação Modo Q, entre (a) duas variáveis em três posições e (b) três variáveis em quatro posições. Modif. Sinclair (1981).

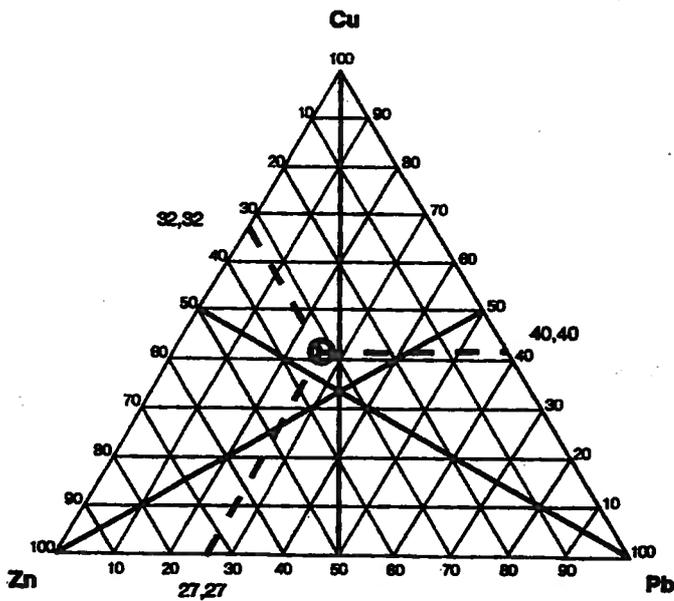


Figura 10.34 – Gráfico triangular com ponto relativo a uma amostra com Cu = 40 ppm, Pb = 27 ppm e Zn = 32 ppm.

$$\text{Para o Cu: } x_{\text{Cu}} = \frac{40.100\%}{99} = 40,40\%$$

$$\text{Para o Pb: } x_{\text{Pb}} = \frac{27.100\%}{99} = 27,27\%$$

$$\text{Para o Zn: } x_{\text{Zn}} = \frac{32.100\%}{99} = 32,32\%$$

Gráficos triangulares podem ser aplicados na prospecção geoquímica, com a transposição de regiões ou domínios das três variáveis definidas no gráfico para um mapa que mostrará o posicionamento e relacionamento espacial dessas regiões (figura 10.35).

10.14 Dados geoquímicos multivariados

A utilização das análises multielementares na exploração geoquímica exige o uso de técnicas estatísticas mais sofisticadas, que extraiam as informações contidas em um grupo de elementos e que não são expressas pelos elementos isolados. Dessas técnicas, a análise fatorial dos componentes principais e a análise de agrupamento são as mais empregadas.

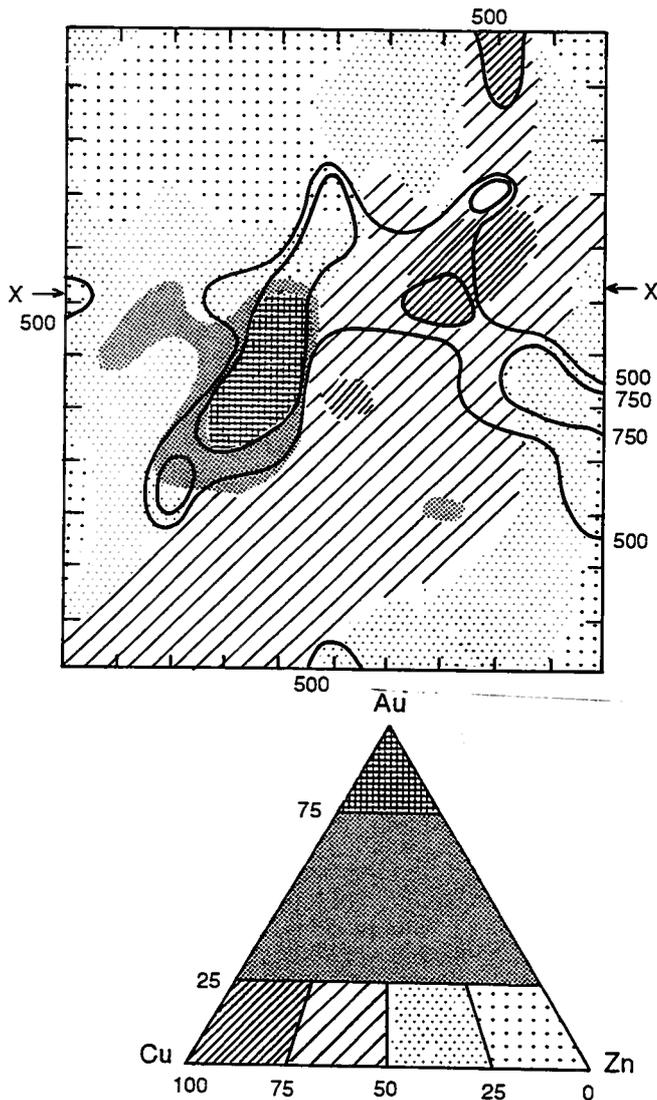


Figura 10.35 – Mapa multivariado baseado na classificação em diagrama triangular da distribuição do Au, Cu e Zn em 143 amostras coletadas sobre uma mineralização sulfetada não-aflorante. A direção principal da mineralização está marcada no mapa com X-X. São também mostrados os contornos de teor total (Au ppb + Cu ppm + Zn ppm). Os três componentes têm amplitudes numéricas semelhantes, apesar de medidos em escalas diferentes (ppm e ppb), variando de 0 a 1.000. Seg. Howarth (1983).

10.14.1 Análise de componentes principais (ACP)

A análise fatorial tem como objetivo principal a redução das dimensões de uma matriz que contenha todos os dados analíticos, obtidos em todas as amostras, investigando-se as estruturas de relacionamento com maior precisão e menor tempo.

Assim, a análise fatorial reduz a quantidade de variáveis originais a um número muito menor de fatores, que resumem as características fundamentais do grupo amostral (Menezes *et al.*, 1978).

A ACP exige um grupo homogêneo de dados; assim, a presença de *outliers* é um problema que deve ser considerado com muito cuidado, pois eles podem mascarar os resultados e prejudicar as interpretações. Uma observação cuidadosa da distribuição de frequência dos grupos amostrais com eliminação de *outliers* por meio de filtragens ou transformações é o primeiro passo para uma ACP consistente e bem executada (Lindqvist *et al.*, 1987). Já Menezes *et al.* (1978) recomendam a padronização das variáveis que serão submetidas à ACP por meio da unidade padrão reduzida (Z_i).

Na execução de uma ACP, os valores de todas as amostras com todas as variáveis são colocados em um sistema de n eixos, sendo n a quantidade de variáveis. Esse sistema complexo de n eixos produz um espaço de n dimensões. O resultado da ACP é que na nuvem de pontos fica definido um hiperelipsóide cujos eixos são ortogonais entre si. Cada eixo desse elipsóide é denominado de fator ou componente principal, e contém ou explica uma parte da variância total do grupo de dados considerado. Para efeitos de interpretação, os fatores são ordenados em uma série decrescente, de acordo com a porcentagem da variância total que cada um explica.

Cada componente é um resumo da variância agrupada de diversas variáveis, e é expresso sob a forma de uma equação matemática onde cada termo é a proporção com que cada variável contribui para a componente. Assim, com esse modelo matemático, é possível calcular para cada estação de amostragem um valor, denominado de escore fatorial, que resume a informação da componente naquele ponto. Quando isso é feito para todas as estações, é perfeitamente possível cartografar, por meio de curvas de contorno ou símbolos, a distribuição espacial do componente e, assim, conjugar esse resultado de um modelo matemático com a realidade geológica da área, com finalidades de interpretação.

Quando se coletam amostras para propósitos de exploração mineral, tem-se a certeza de que a maioria delas não representará áreas mineralizadas. Não obstante, conterão importantes informações acerca das características geológicas da área amostrada. Para finalidades de interpretação, os componentes principais obtidos podem ser divididos em três grandes grupos:

- Aqueles que representam as variações litológicas e geoquímicas comuns da área, ou seja, o modelo do teor de fundo;
- Aqueles que representam componentes anômalos de interesse;
- Outras informações específicas a cada grupo de dados (Lindqvist *et al.*, 1987).

Weber e Davis (1990) utilizaram ACP para interpretar os dados obtidos em uma campanha de exploração geoquímica na Áustria, com a coleta de 30.000 amostras de sedimentos ativos de drenagem analisados para 35 elementos (Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, La, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr). Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 10.4.

10.14.2 Análise de grupamento

O objetivo da análise de grupamento é analisar grupos de amostras e variáveis, separando-os em grupos homogêneos. Ball (1971, em Ferreira e Lima, 1978) lista os 7 possíveis usos da análise de grupamento:

1. encontrar uma verdadeira tipologia;
2. ajustamento do modelo;
3. predição baseada em grupos;
4. testes de hipóteses;

5. exploração de dados;
6. geração de hipóteses;
7. redução de dados.

É necessário que se tome o mesmo cuidado que na ACP, com relação à homogeneidade dos dados, identificação e eliminação dos valores aberrantes, por meio de filtragem, padronização ou simples eliminação.

Na geoquímica multielementar, a quantidade de variáveis é geralmente muito grande, o que faz com que o tempo necessário para a computação seja muito grande. Para eliminar esse problema, em muitos casos, é possível reduzir a quantidade de variáveis, executando uma análise de componentes principais, usando os escores fatoriais como variáveis para a análise de grupamento.

A análise de grupamento tem início com o processo de encontrar o par de amostras mais semelhantes. Este forma o grupo inicial e todas as outras amostras são comparadas a ele. Se uma amostra for mais similar às amostras já agrupadas que todo o grupo restante, ela é adicionada ao grupo já formado; caso contrário, um novo grupo é constituído. O processo continua até que todas as amostras tenham sido incluídas em um grupo. O nível de similaridade pelo qual ela é incluída em um grupo é calculado para cada caso.

Tabela 10.4 – Resumo dos resultados e interpretações da análise de componentes principais do levantamento geoquímico regional do Grazer Paläozoikum, Áustria. Dados de Weber e Davis (1990).

Componente	Variância explicada %	Interpretação geológica
1	39	Contraste de rochas aluminosas ricas em siderófilos com as rochas ricas em Ca-Mg; Depósitos minerais de Pb-Zn-Ba, As-Cu, Fe do Grazer Paläozoikum; Rochas carbonáticas.
2	10	Principalmente os elementos radioativos: K, Rb, Th, U e V.
3	9	Provavelmente a fração densa dos sedimentos de drenagem, pela alta contribuição do Zn no componente.
4	5	Dominado por As, Sb e Ag; Indica mineralizações de arsenopirita, Pb-Zn (anomalia negativa); Área de Heilanstalt-Enzenbach, contaminada por Ag produzido no processamento de chapas de raios X.
5	4,5	Nenhuma observação geológica correspondente.
6	4	Reflete claramente as mineralizações do Grazer Paläozoikum com anomalias negativas e positivas; Identifica áreas poluídas com Zn por processos de galvanoplastia de Weiz e com Ag por processamento de chapas de raios X no rio Mur em Graz.
7	3	Ocorrências de W.

Segundo Ferreira e Lima (1978), os produtos de uma análise de grupamento são:

- **Matriz de distâncias:** apresenta a distância de cada lugar (amostra) em relação a cada um dos outros. Essa distância é expressa em uma unidade complexa, pois depende das combinações, características e quantidade de variáveis envolvidas no processo. A quantidade de variáveis definirá a quantidade de dimensões do espaço onde se desenvolverá a análise. Uma distância de 2,56 pode indicar, por exemplo, a distância existente entre duas amostras em um espaço definido por Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe, Mn, As e Sb, onde cada elemento químico define um eixo em um espaço de 8 dimensões, já que são 8 as variáveis envolvidas;
- **Coefficiente de similaridade:** é um número calculado a partir da matriz de distâncias e expressa uma medida mais precisa do grau de similaridade entre pares de amostras. Fornece a indicação de quais amostras se agrupam primeiro e com que nível de similaridade;
- **Dendrograma:** é a representação gráfica (figura 10.36) das ligações existentes entre as amostras. Como é um processo de ligação hierárquico, inicialmente cada elemento forma um grupo; assim, se houver 1.000 amostras, ter-se-ão, inicialmente, 1.000 grupos. Na sequência, esses grupos se unem entre si formando uma árvore de ligação, na qual todos os grupos se reúnem, constituindo um único conjunto.

10.15 Dados geoquímicos como variáveis regionalizadas

Por variável regionalizada entendemos uma função espacial na qual as alterações de valor de uma posição para outra têm uma certa aparência de continuidade, de tal maneira que é geralmente possível representar sua variação por uma lei matemática extrapolável. (Matheron, 1962, em Grossi Sad, 1968).

As variáveis provenientes de levantamentos geoquímicos são consideradas como variáveis regionalizadas. Isso se deve ao fato de que o valor assumido por uma variável em um ponto é dependente do assumido por ela em um ponto vizinho. Quanto mais próximos estiverem esses pontos, maior será a probabilidade da variável assumir valores semelhantes aos vizinhos.

As variáveis regionalizadas apresentam características aleatórias e estruturadas. Amostras de teor elevado, coletadas sobre corpos de minério, têm grande probabilidade de se localizarem próximas de outras amostras de teor elevado e esta é a sua componente estruturada. A previsão do teor exato em determinado ponto da malha de amostragem é totalmente impossível e essa é a sua componente aleatória.

10.15.1 Média móvel alinhada

Um dos processos mais utilizados para redução da variabilidade de grupos de dados distribuídos linearmente, tais como linhas de amostragem geoquímica, é a denominada média mó-

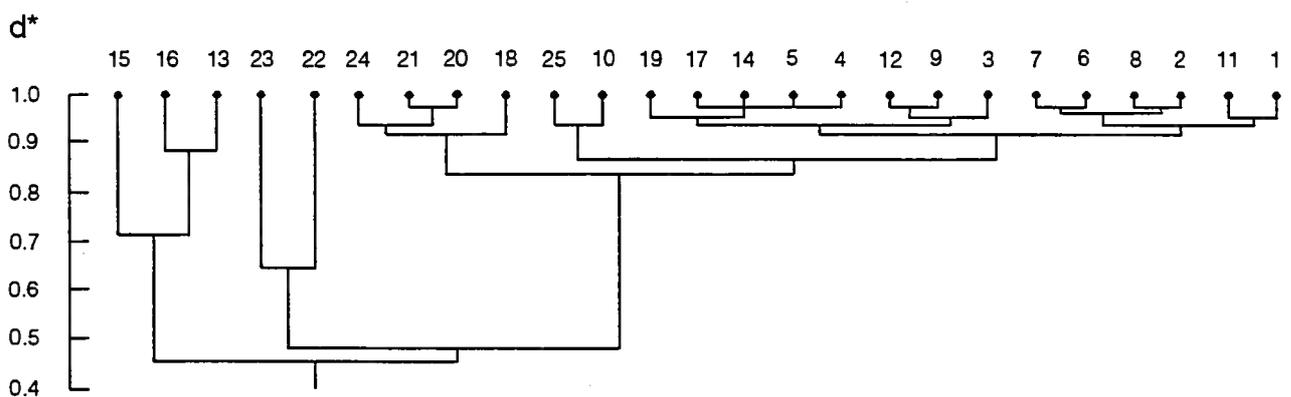


Figura 10.36 – Dendrograma de uma análise de grupamento de um grupo original de 25 amostras. Seg. Howarth e Sinding-Larsen (1983).

vel. Esse tipo particular de média é obtido da seguinte maneira:

- Agrupamento das amostras vizinhas ao longo do alinhamento considerado (perfis de amostragens de solo, trincheiras, poços ou sondagens);
- Cálculo da média (aritmética, geométrica ou ponderada) da variável desejada para cada grupo de amostras;
- Atribuir a média obtida para cada grupo de amostras, no ponto central do grupo.

Algumas particularidades com relação a essa técnica devem ser salientadas:

1. A escolha da quantidade de amostras, que irão compor cada grupo é geralmente experimental (tentativa e erro). O número ótimo é aquele que apresentar a resposta adequada ao problema. É possível a utilização da variografia para a obtenção da distância máxima a considerar no agrupamento das amostras.
2. A média móvel tem por definição a propriedade de salientar tendências gerais de comportamento, anulando os picos e os seios da curva.
3. Quando se selecionam grupos muito grandes de amostras, as tendências de ascensão e descenso regulares podem ser suavizadas, de tal modo que se tornam quase imperceptíveis no resultado final.

A utilização da média móvel como maneira de suavizar contrastes e salientar tendências tem como decorrência a propriedade de eliminar, ou melhor, filtrar "ruídos" ao longo da linha de amostragem. A figura 10.37 mostra o efeito atenuador dos picos e das oscilações bruscas dos teores de F em amostras de solo no prospecto Cantagalo, no Escudo Paranaense. A utilização da média móvel com grupos de cinco amostras, além de atenuar as variações, mostrou que, à direita do perfil, existe uma significativa tendência de elevação, após um patamar largo e consistente. O ziguezague dos dados originais, à esquerda do perfil, transformou-se em patamar bastante homogêneo. Quando foram utilizadas onze amostras, houve uma atenuação excessiva das variações, suavizando demais a curva e dificultando a interpretação.

10.15.2 Autocorrelação

A autocorrelação é a medida da existência e da intensidade da influência exercida pela presença de um fenômeno em um certo local sobre locais vizinhos. A grande maioria dos fenômenos geológicos e geoquímicos é dependente entre si,

ou interdependente. Essa interdependência, quando resultante da distribuição espacial dos dados, é chamada de autocorrelação espacial (Silva *et al.*, 1978). As ferramentas gráficas utilizadas para o estudo da autocorrelação espacial são o correlograma, o covariograma e o semivariograma.

Agterberg (1965, em Sinclair, 1981) foi o primeiro a propor o uso da correlação serial (espacial) no estudo de dados geoquímicos. A correlação espacial pode ser entendida como uma série de coeficientes de correlação lineares, um para cada espaçamento das amostras. Assim, em um arranjo regular de amostragem com espaçamento entre amostras (*lag*) de uma unidade, todos os pontos separados por uma unidade são considerados como x e y, ou melhor, se o primeiro ponto for considerado como x, o seguinte será y. Quando a segunda amostra for x, a terceira será y; quando a terceira se tornar x, a quarta será y e assim por diante. É evidente que esse procedimento poderá ser feito em qualquer direção e com qualquer espaçamento entre as amostras. Em uma amostragem com padrão regular, por exemplo, os pares de amostras poderão ser obtidos em ambas as direções principais da malha. Se existirem diferenças nas duas direções, a estrutura espacial da variável é dita anisotrópica; se nenhuma diferença existir, a variável é isotrópica (Sinclair, 1981).

10.15.3 Correlograma

O correlograma é um gráfico simples, onde estão desenhados os coeficientes de correlação em função do espaçamento das amostras (passo ou *lag*). À medida que o passo aumentar, o desenho do gráfico sofrerá algumas variações, apresentando medidas da estrutura da variável na direção considerada. Por exemplo, quando um correlograma é feito ortogonalmente a uma estrutura alongada, os passos menores indicarão amostras muito correlacionadas e, à medida que o passo aumentar, a correlação se reduzirá. Assim, quando o passo for maior que a dimensão da anomalia produzida pela estrutura alongada, as duas amostras consideradas no par não mostrarão correlação.

10.15.4 Semivariograma

O comportamento estrutural da variável, o que equivale dizer, a área de influência de cada amostra, é definido pela função semivariograma ($\gamma(h)$), expressa pela fórmula a seguir:

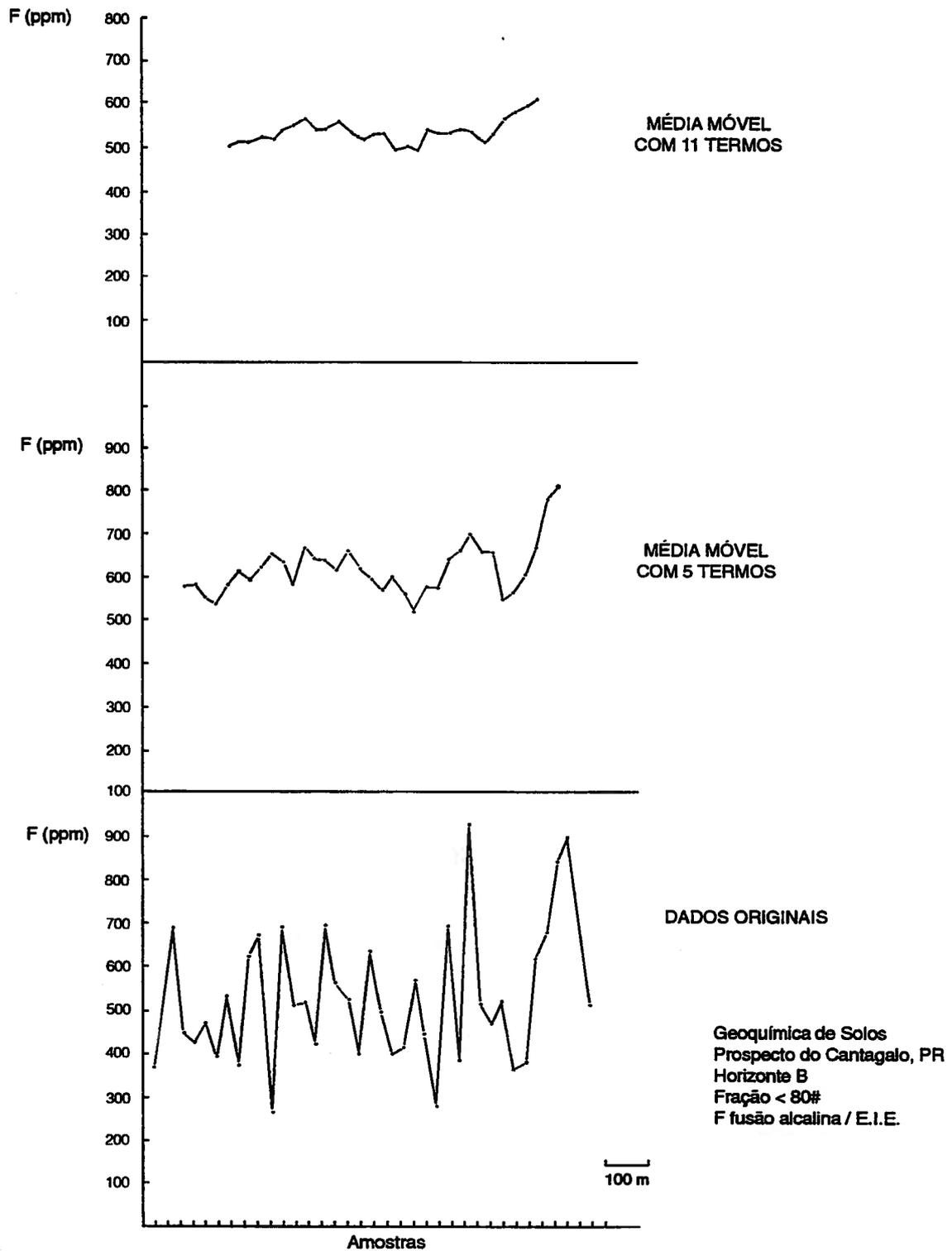


Figura 10.37 – Perfil geoquímico do F sobre os graisen do prospecto Cantagalo, (PR). Perfis suavizados com média móvel com cinco e com onze termos. Dados analíticos. Seg. Licht (1985).

$$\gamma(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^n [Z(x_i) - Z(x_i+h)]^2$$

onde:

- N(h) é a quantidade de pares considerados
- $z(x_i)$ é o teor da variável em uma certa posição
- $z(x_i+h)$ é o teor da variável no próximo ponto, a uma distância h

O semivariograma é representado por um gráfico que descreve a diferença esperada entre os valores dos pares de amostras separados por uma distância h, em uma dada direção (figura 10.38), e apresenta, segundo Mansur Marques *et al.* (1980), três parâmetros fundamentais:

Alcance: corresponde à distância a partir da qual as amostras passam a ter comportamento independente e aleatório;

Patamar: reflete a variância própria da variável para distâncias superiores ao alcance. Também denominado de *sill*;

Efeito pepita: reflete estruturas não-captadas pela escala de amostragem, tais como erros analíticos, amostrais, etc.

Existem, descritos na literatura, diversos modelos teóricos de semivariogramas: linear, esférico, exponencial, gaussiano, etc. (figura 10.39).

Ao se calcular os semivariogramas de uma variável, em diversas direções, os alcances medidos em cada um poderão ser iguais ou diferentes entre si.

Serão iguais se a variável tiver um comportamento isotrópico, ou seja, quando não apresentarem variações sensíveis nas diversas direções. Neste caso, sua estrutura poderá ser representada por um círculo. Se a variável apresentar uma estrutura preferencial em uma certa direção (anisotropia geométrica), ela poderá ser representada por uma elipse, cujo semi-eixo maior será concordante com a estrutura.

O semivariograma é muito sensível a valores muito elevados (*outliers* ou anomalias). A utilização dos logaritmos dos valores originais permite uma atenuação desses efeitos e uma maior estabilidade do traçado do gráfico (Andreotti, 1989).

Garcia Pereira (1980, em Andreotti, 1989), propôs a separação das variáveis regionalizadas em duas populações, sendo o teor de fundo uma estrutura de grande escala, com variabilidade espacial reduzida, e as anomalias representando estruturas locais, erráticas e com grande variabilidade espacial. Estudos variográficos realizados apenas com valores não-anômalos mostraram resultados de boa estruturação dos semivariogramas.

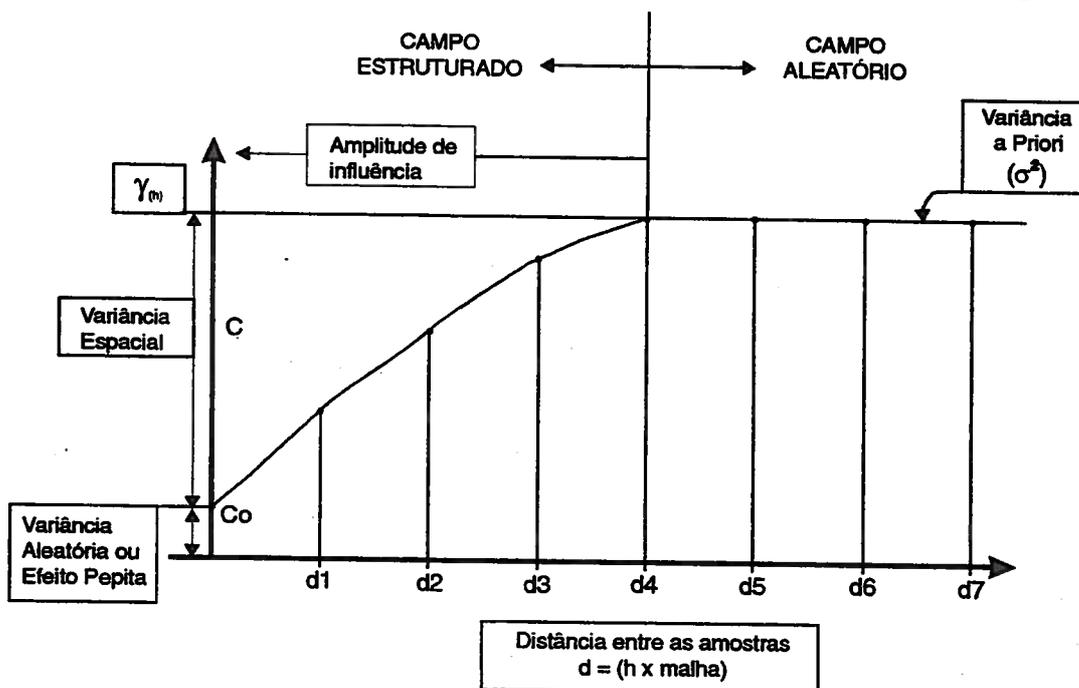


Figura 10.38 – O semivariograma e suas feições fundamentais. Seg. Danza Êrrico (1984).

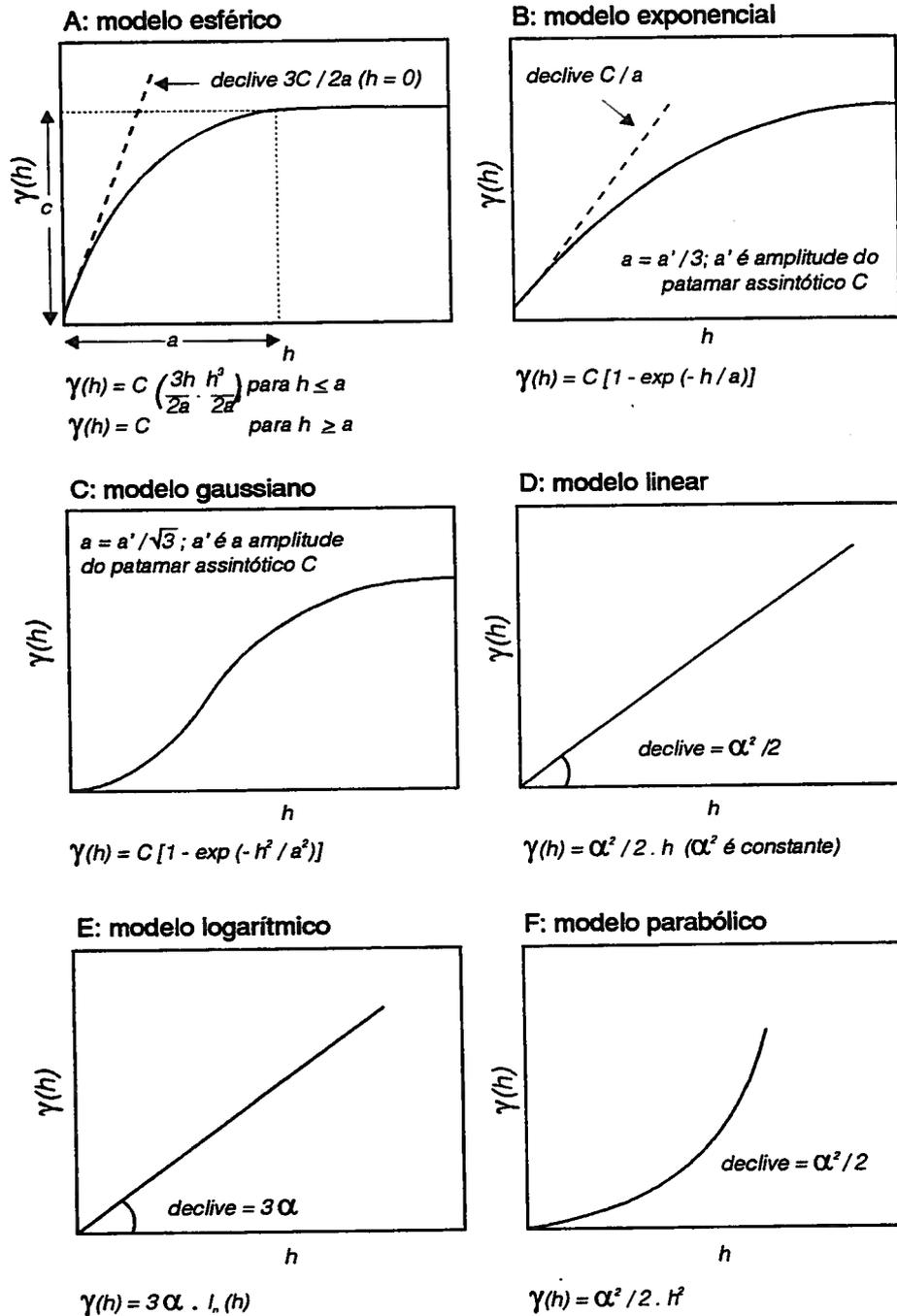


Figura 10.39 – Os diversos modelos de semivariogramas. Seg. Grossi Sad (1986).

Guangdao e Renduo (1985, em Andreotti, 1989), observam que o uso dos logaritmos dos dados que seguem uma distribuição lognormal faz com que os semivariogramas sejam mais robustos, já que são eliminadas as influências dos valores aberrantes (*outliers*).

Em prospecção geoquímica, podem ser calculados semivariogramas sobre três tipos de dados:

- Dados alinhados (trincheiras, linhas de amostragens de solo, sondagens e poços);
- Dados com distribuição regular (levantamentos geoquímicos de solo em malha regular);
- Dados com distribuição aleatória (levantamentos geoquímicos em drenagens com coleta de água, sedimento ou concentrado de bateia).

Dados alinhados e regularmente espaçados:

Considere-se uma linha de amostragem de solos, cujas amostras espaçadas de 20 m, foram analisadas para flúor.

O procedimento de cálculo da função semivariograma e o desenho do gráfico correspondente, obedecem aos seguintes passos:

- Aplica-se a expressão fundamental da função semivariograma ao conjunto de dados, variando o espaçamento entre os pares de amostras com incremento unitário. Isso significa, para o caso anteriormente exemplificado, tomar, inicialmente, pares espaçados de $h = 20$ m. A seguir, espaçados de 40 m, após, de 60 m, 80 m e assim por diante (figuras 10.40 e 10.41).
- Dados em malha regular: Os procedimentos para o cálculo da função semivariograma para dados em malha regular são os mesmos que os seguidos para os dados alinhados. A diferença está na possibilidade de se medirem as amplitudes em diver-

sas direções. Como as amplitudes terão medidas diferentes, isso permite traçar uma elipse orientada, cujos eixos terão as medidas das amplitudes nas direções sucessivas. Essa elipse representa a anisotropia da variável, ou seja, sua estrutura geoestatística. Essa informação é de grande valor na definição de espaçamento de malhas de amostragem de solos, poços e sondagens, já que as amostras devem ser coletadas obedecendo à estruturação da variável. Caso contrário, amostras demasiadamente espaçadas correm o risco de não detectar as estruturas mineralizadas.

Por exemplo, a amostragem geoquímica em uma região que contenha corpos tabulares de *graisens* estaníferos, alinhados segundo NE, mostrará o maior alcance no semivariograma do Sn, calculado segundo NE (ao longo da mineralização) e o menor alcance segundo NW (ortogonal à mineralização). Essa anisotropia geométrica é apresentada nas figuras 10.42 e 10.43.

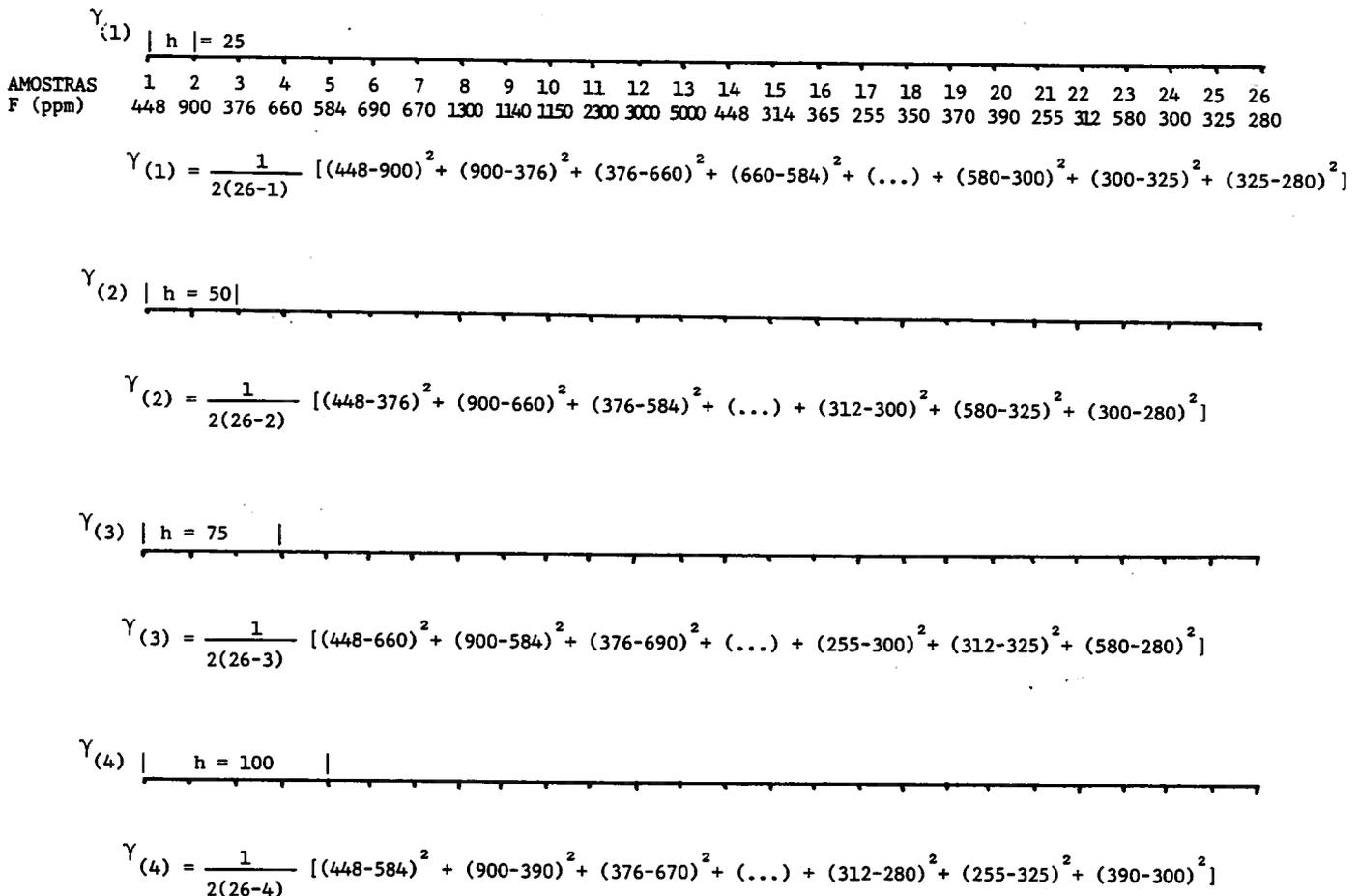


Figura 10.40 – Demonstração gráfica do procedimento de cálculo do semivariograma do flúor ao longo de uma linha.

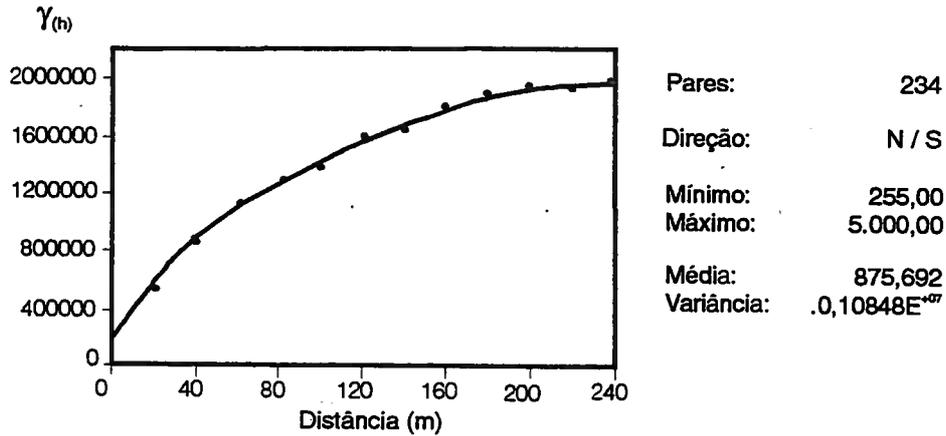


Figura 10.41 – Semivariograma do flúor ao longo de uma linha de amostragem. Os procedimentos de cálculo estão mostrados na figura 10.39

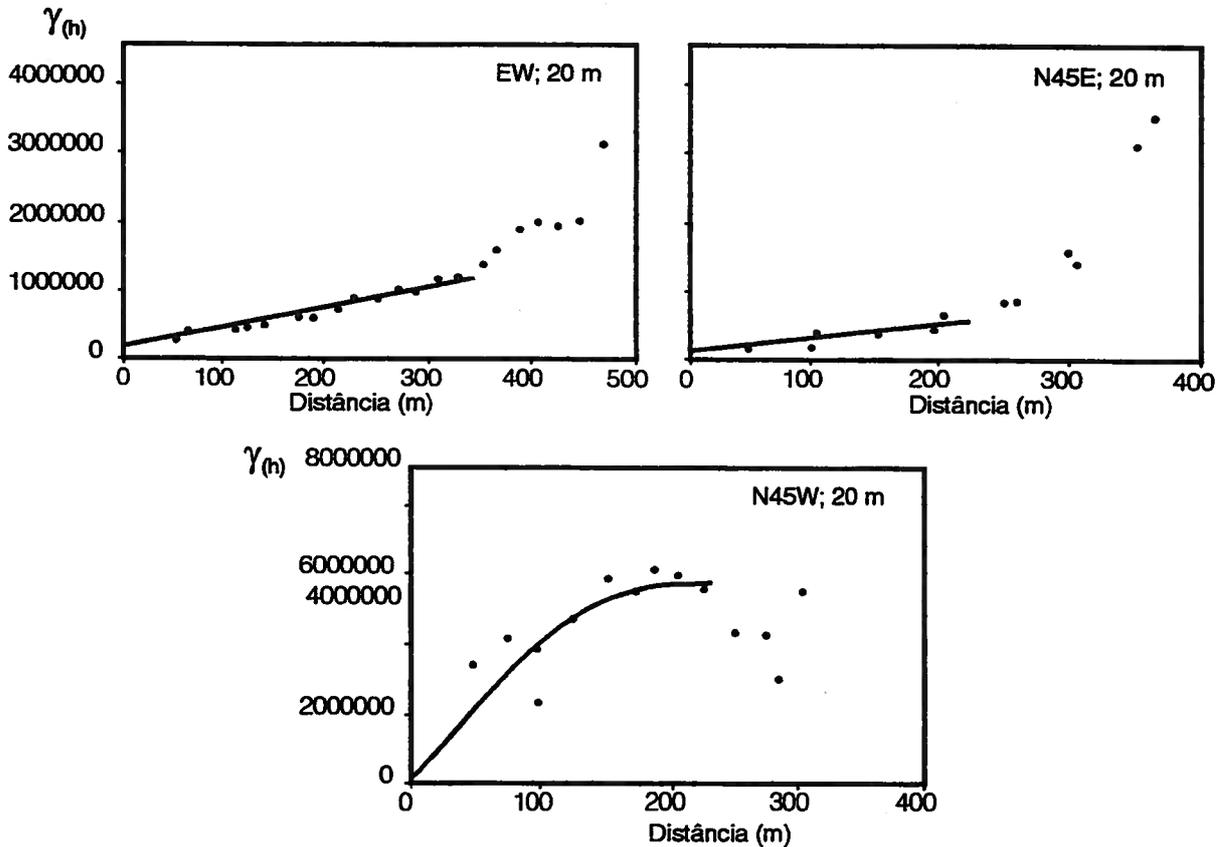


Figura 10.42 – Semivariogramas do flúor dosado em amostras de solo, calculados para três direções (EW, N45E e N45W) sobre os graisens mineralizados a Sn-W do prospecto Cantagalo, Paraná. Dados analíticos seg. Licht (1986).

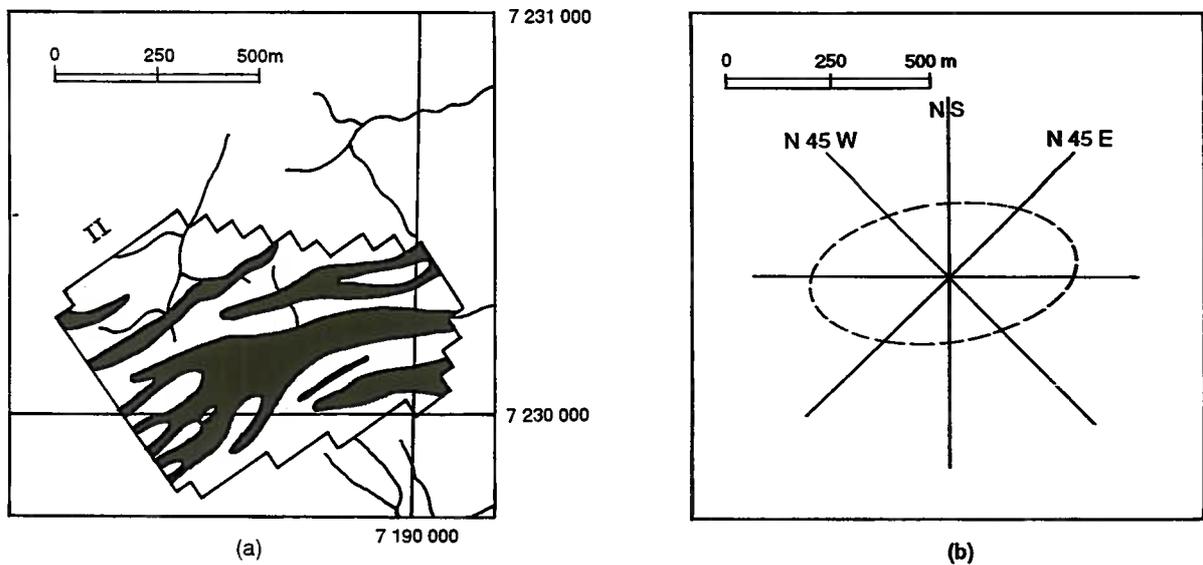


Figura 10.43 – (a) Alinhamentos do F, refletindo os processos geoquímicos de mineralização a Sn-W associada à graisenização da região do Cantagalo (PR). (b) Elipse de anisotropia do F obtida com as amplitudes dos semi-variogramas experimentais da figura 10.41.

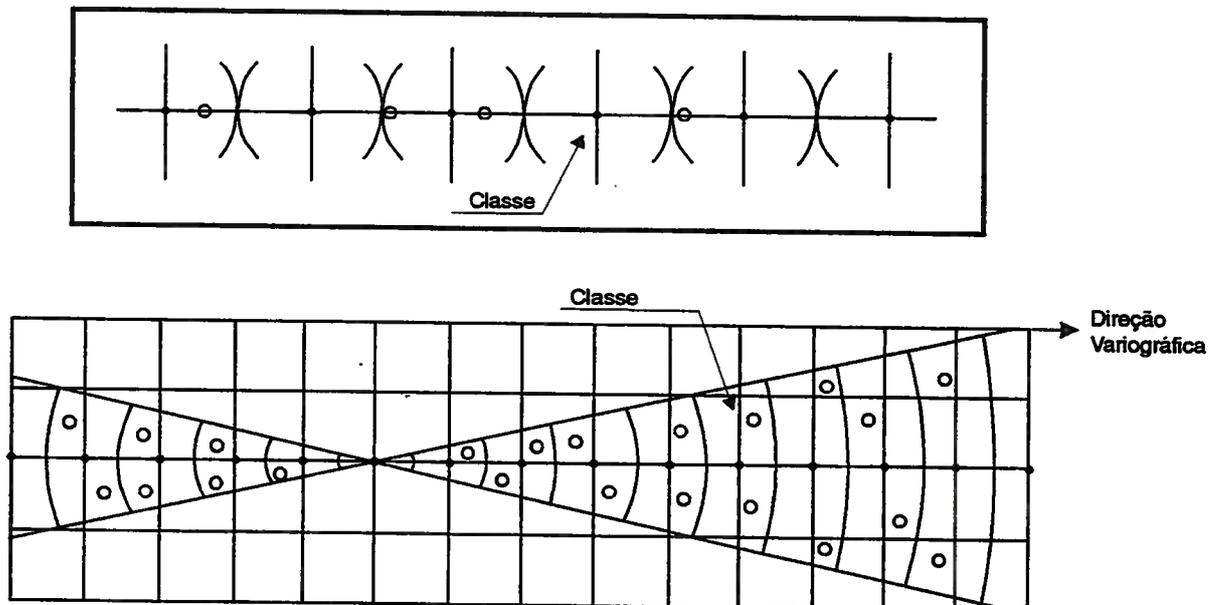


Figura 10.44 – Classes de distância e angulares para o cálculo do semivariograma com dados coletados em malha irregular. Seg. Danza Érrico (1984).

Durante a execução de estudos geoquímicos orientativos, pode ser de grande utilidade a implantação de uma "cruz geoestatística". Ela deve ser constituída por duas linhas de amostragem ortogonais entre si. Uma delas perpendicular à estrutura mineralizada, e a outra segundo a direção principal da mineralização. Calculando-se os variogramas, tomando a medida do alcance nas duas direções, se estabelece a elipse da anisotropia da estrutura mineralizada para cada variável. Com isso, define-se o espaçamento ótimo da amostragem em malha regular para situações exploratórias semelhantes.

Dados em malha aleatória: Levantamentos geoquímicos em drenagens dificilmente mostram um padrão regular, já que a localização das estações de amostragem segue o traçado da rede hidrográfica.

Por esse motivo, quando há a necessidade de cálculos de semivariogramas em tais situações, existe a necessidade de uma regularização do posicionamento das estações de amostragem. Clark (1979), Danza Érrico (1984), David (1977) e Journel e Huijbregts (1978) apresentam um algoritmo simplificado que possibilita essa regularização. Os dois últimos autores apresentam alguns programas de computador, implementados em linguagem FORTRAN, que podem ser facilmente traduzidos para outras linguagens de programação, ou para versões modernas do FORTRAN.

O algoritmo básico da regularização (figura 10.44) usa integradamente:

- Classes de distância, que são os comprimentos dos passos, com tolerâncias para mais e para menos em cada ponto da malha regular, ao longo da direção variográfica;
- Classes angulares, que são ângulos cuja origem coincide com cada ponto da malha irregular original e cuja bissetriz é a direção variográfica.

O processamento integrado dessas duas classes faz com que em cada ponto amostrado seja posicionado o vértice da classe angular. Respeitando as classes de distância, verificam-se as amostras aceitas e que irão compor a estimativa do $\gamma(h)$ para o ponto. O procedimento estende-se para toda a área amostrada, obtendo-se assim o semivariograma da variável para a direção considerada. Variando a direção variográfica e mantendo os outros parâmetros fixos (classe angular e de distância), é obtida a elipse de anisotropia da variável.

10.16 Cartografia de dados geoquímicos

Os dados geoquímicos, por terem referências cartográficas precisas, são incluídos no grupo dos dados georreferenciados. Dados desse tipo possibilitam o uso de técnicas de visualização, que vão desde simples mapas de localização das estações de amostragem até a modelagem espacial de superfícies (figura 10.45). Na maior parte dos casos, as malhas de coleta de amostras geoquímicas não obedecem a uma regularidade de espaçamento necessária para que tais técnicas de representação cartográfica sejam aplicadas. Em virtude dessa necessidade, algumas técnicas de regularização e interpolação foram desenvolvidas, tais como a média e a mediana móvel, os ponderadores de distância, a krigagem ou as superfícies de tendência. Algumas delas são muito simples e passíveis de execução manual, enquanto outras têm um grau de sofisticação matemática tal, que exigem o uso de computador. A partir da aplicação da interpolação, é possível a obtenção de mapas de resíduos, os quais representam graficamente a subtração do valor original daquele obtido por interpolação. Esses valores residuais representam de maneira clara as localidades onde ocorrem os desvios da normalidade da tendência geoquímica da variável.

Por outro lado, a utilização cada vez mais freqüente de análises químicas multielementares em projetos de exploração geoquímica fez com que as técnicas tradicionais de apresentação de dados se tornassem inadequadas. Essa inadequação se torna crítica em projetos de reconhecimento regional, onde a detecção de padrões de variação de um elemento com baixo contraste é de capital importância. Assim, algumas técnicas têm sido aperfeiçoadas para a apresentação de teores em cada estação de amostragem, superfícies suavizadas representando a variação dos teores em zonas coloridas e mapas multicomponentes (Björklund e Gustavsson, 1987)

10.16.1 Mapas de pontos

Ao desenhar um mapa de pontos que represente a distribuição e o contraste entre inúmeras estações de amostragem, é necessário solucionar dois problemas: o critério de divisão dos teores e a variação dos pontos máximos e mínimos.

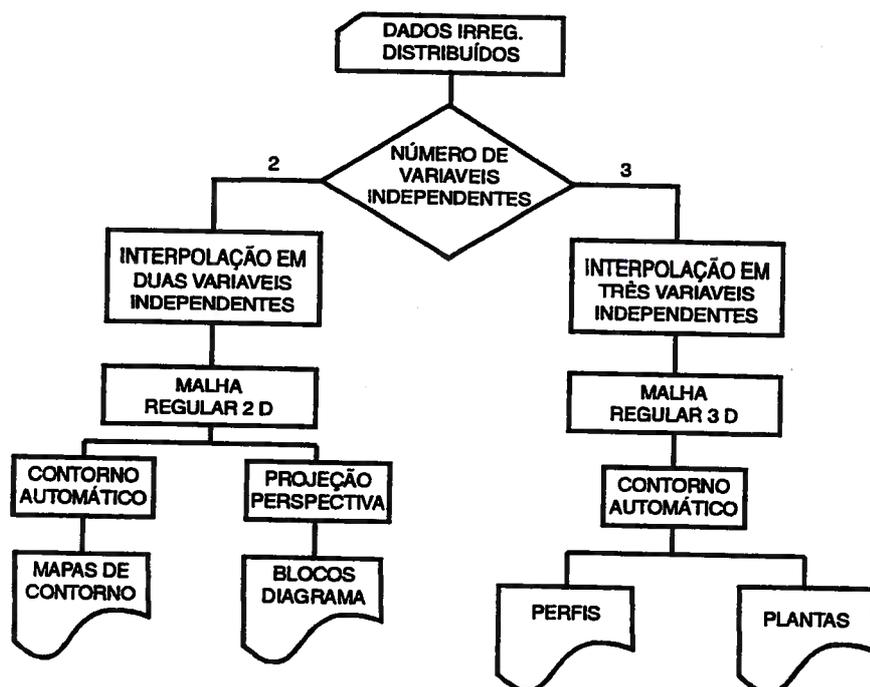


Figura 10.45 – Fluxo do processamento dos dados para obtenção de representações gráficas espaciais. Seg. Yamamoto (1988).

10.16.1a Critérios para divisão dos teores

Existem dois critérios que representam com segurança as variações de teor de uma variável no espaço. O primeiro deles é o gráfico de probabilidade, que permite delimitação de zonas estatisticamente homogêneas, mesmo que geologicamente diversas. Cada uma dessas faixas é representada no mapa geoquímico por um símbolo que reflete a intensidade da variável medida naquela ponto. Os critérios de seleção dessas faixas homogêneas, no gráfico de probabilidade, podem ser relacionados a:

- intervalos de teor que delimitam cada população pura e as misturas;
- intervalos de teor que detalhem cada uma das populações puras, como por exemplo os teores maiores e os menores que a média da população B.

Outro critério bastante utilizado é a divisão dos teores do grupo amostral completo em faixas que representem os centis ou decis. Assim, um símbolo representará os teores compreendidos entre os percentis 50 e 60 e, outro, os teores entre os percentis 60 e 75. Os teores mais elevados podem ser detalhados com o uso de intervalos muito estreitos, como, por exemplo, a faixa de teores compreendidos pelos percentis 95 e 96. Segundo Björklund e Gustavsson (1987), a expe-

riência mostra que, para variáveis com distribuição lognormal, consegue-se uma boa resolução do seu padrão de variação quando o percentil 10 é relacionado ao menor diâmetro dos pontos, e o percentil 99 estiver representado por pontos que tenham 70-80% do diâmetro máximo utilizado. A figura 10.46 mostra um exemplo de uso dessa técnica.

A construção de mapas desse tipo é normalmente feita por meio de computador, mas o uso de um gabarito vazado com a variação de diâmetro dos pontos possibilita sua aplicação manual.

10.16.1b Variação do diâmetro dos pontos

Uma grande amplitude dos tamanhos dos pontos dá uma boa resolução do padrão de distribuição da variável. Como regra geral, Björklund e Gustavsson (1987) recomendam que o raio do maior ponto seja igual ao espaçamento médio entre as estações de amostragem na escala do mapa. Para acentuar determinadas feições ou faixas de valor da variável, alguns artifícios podem ser utilizados como o de selecionar apenas a faixa superior dos teores (mapa B da figura 10.46), correlacionando-a com a escala completa de pontos. Isso faz com que os teores mais elevados sejam acentuados.

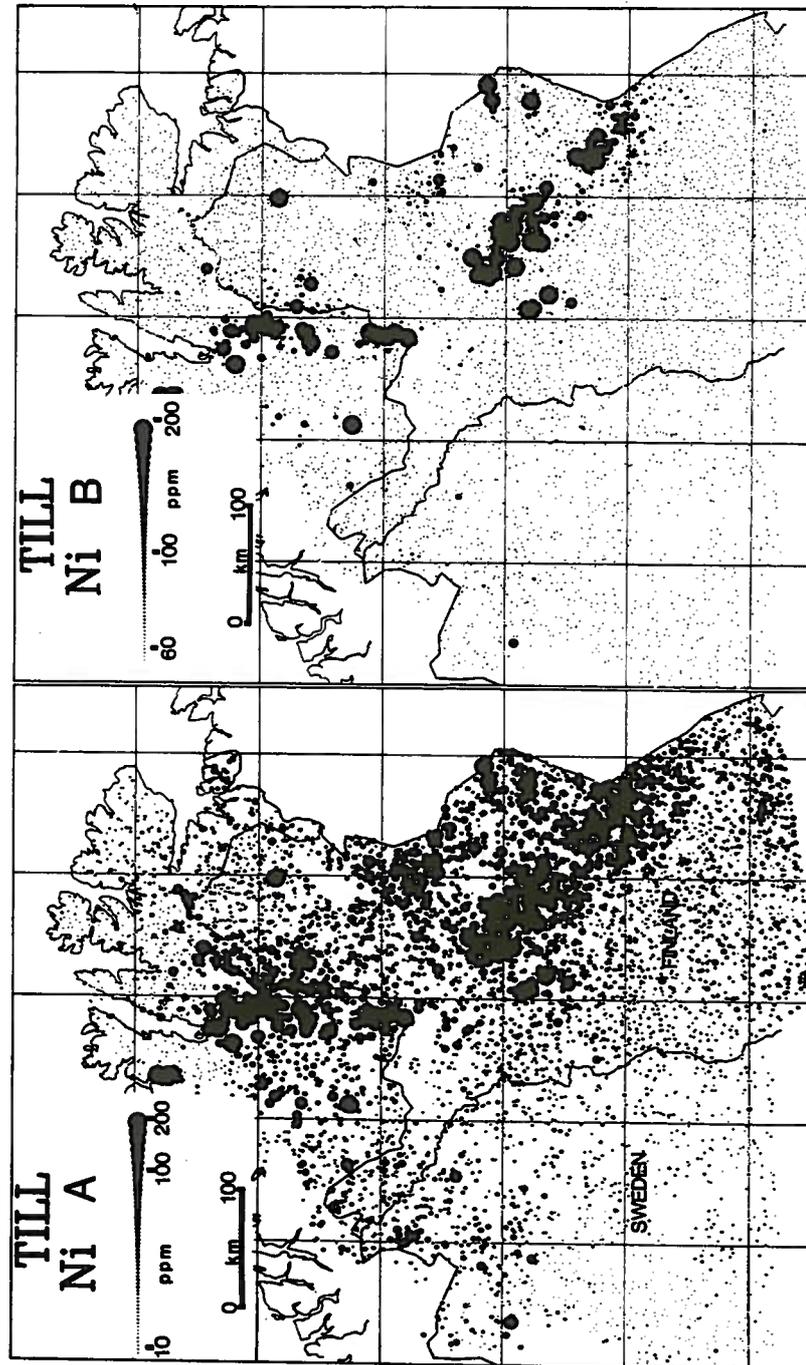


Figura 10.46 – Mapas de pontos representando a distribuição do Ni na fração $< 62\mu\text{m}</math> do till na porção norte da Escandinávia, no Projeto Calota Norte (Nordkalott Project). A escala dos pontos do mapa A representa a amplitude completa de variação dos teores de Ni, enquanto no mapa B foi realizado um corte na base dos teores, em 60 ppm, o que acentuou os teores mais elevados. Seg. Björklund e Gustavsson (1987).$

10.16.2 Mapas de símbolos

Alguns tipos de símbolos são utilizados para a representação gráfica de classes de teor e para a categorização da prioridade das anomalias (1ª, 2ª e 3ª ordens), em mapas de levantamentos geoquímicos. Alguns desses símbolos são apresentados nas figuras 10.47 e 10.48.

Outra possibilidade de representação de teores em um mapa geoquímico é conseguida quando cada bacia ou célula de drenagem é delimitada no mapa. A toda a área da bacia é atribuído o teor obtido na estação de amostragem, e o mapa ficará com o aspecto do apresentado na figura 10.49.

Essa técnica possibilita a apresentação combinada de até quatro variáveis analíticas em um mesmo mapa, como apresenta a figura 10.50, que relaciona por superposição e com diferentes convenções, três elementos analisados – Cu, Pb e Zn – em um levantamento geoquímico regional com amostragem de sedimentos ativos de drenagem, que cobriu 21.000 km² no Escudo Sul-riograndense, Brasil.

10.16.3 Perfis geoquímicos

Uma das maneiras mais úteis e comuns de representar as variações dos teores de um elemento ou grupo de elementos, com a distância a partir de uma origem, é o perfil geoquímico. Na ordenada, uma escala aritmética ou logarítmica controla o teor da variável analítica e, na abcissa, em escala aritmética ou logarítmica, a distância a partir de uma referência. Os perfis geoquímicos devem ter indicação da orientação com relação ao norte e da escala vertical e horizontal. Em alguns casos, pode ser necessário o uso de duas ou mais escalas na ordenada para representar as medidas de elementos ou variáveis de diferentes ordens de magnitude. Uma delas pode ser aritmética e outra logarítmica.

10.16.3a Perfis geoquímicos de solos

A maneira tradicional de representar os resultados geoquímicos de solos é por meio de secções. Estas, normalmente, são a representação de uma linha transversal ou a linha-base da malha regular de amostragem. O desenho integrado dos perfis geoquímicos sucessivos, unindo picos evidentes ou sutis (figura 10.51), permite que sejam traçados os alinhamentos geoquímicos com maior facilidade que com os mapas ge-

oquímicos mais comuns e auxiliando a integração dos dados geoquímicos com os geológicos.

10.16.3b Perfis de drenagens

Os perfis de drenagens são muito utilizados para apresentar graficamente a variação do teor de um elemento, ou as variações simultâneas de diversos elementos, ou do mesmo elemento em frações granulométricas diferentes ao longo de um canal de drenagem. Além disso, com a indicação dos diversos afluentes da drenagem, podem servir para evidenciar o ponto de aporte de material (água ou sedimento) estéril ou mineralizado, representados, respectivamente, por quedas ou elevações bruscas no perfil.

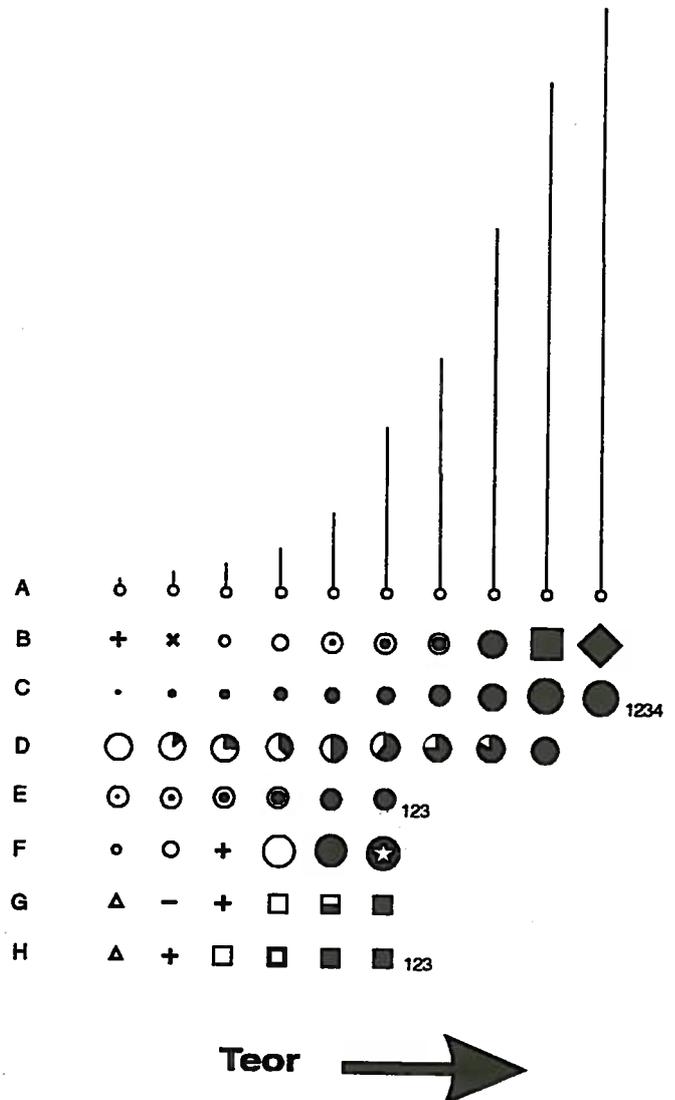


Figura 10.47 – Simbologia utilizada para a classificação dos teores em levantamentos geoquímicos de sedimentos de drenagem. Seg. Howarth (1983).

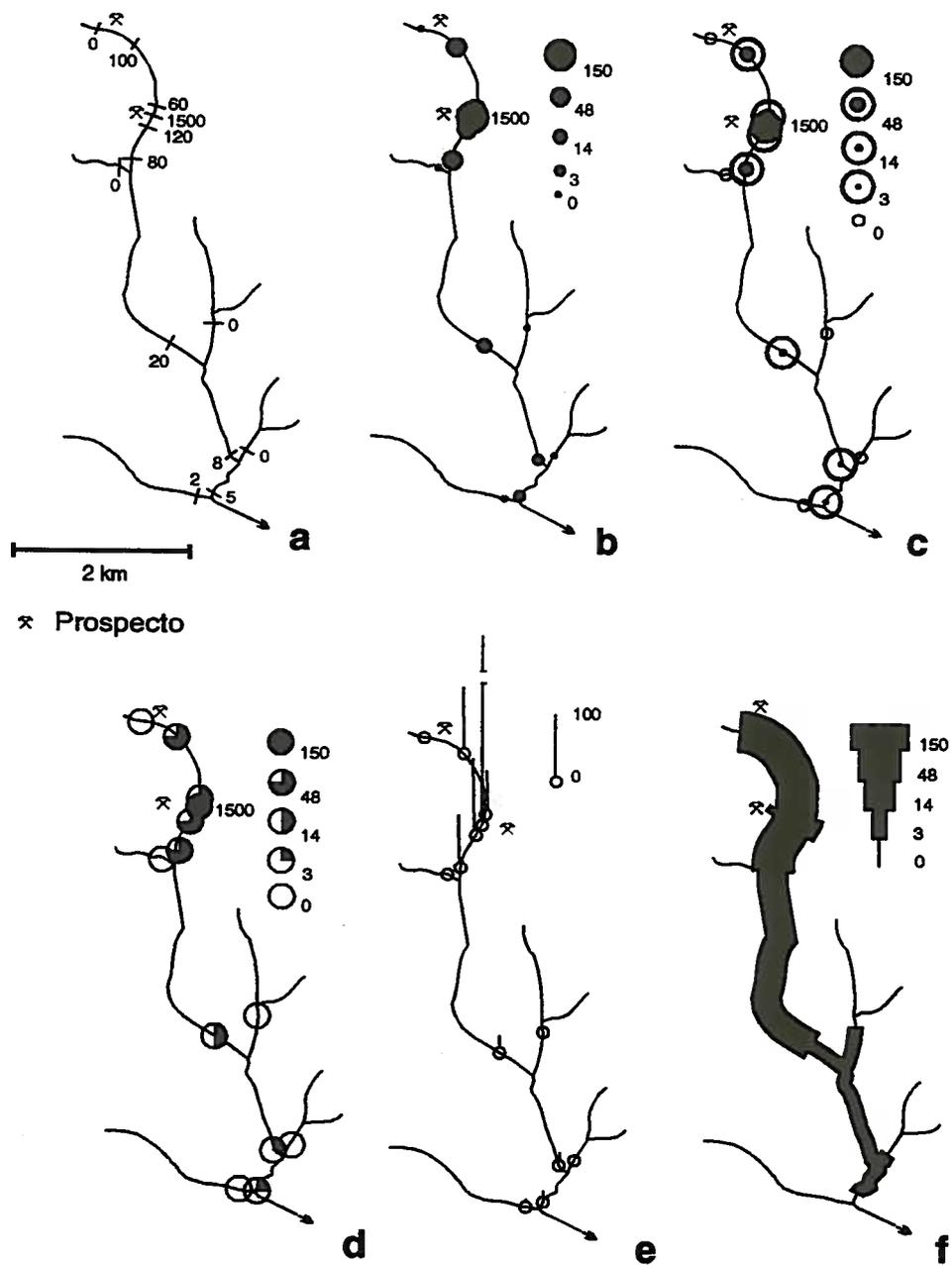


Figura 10.48 – Exemplos de símbolos: pontuais (a-e) e diagrama linear (f), usados para categorizar anomalias em mapas de sedimentos de drenagem e água. Seg. Howarth (1983).

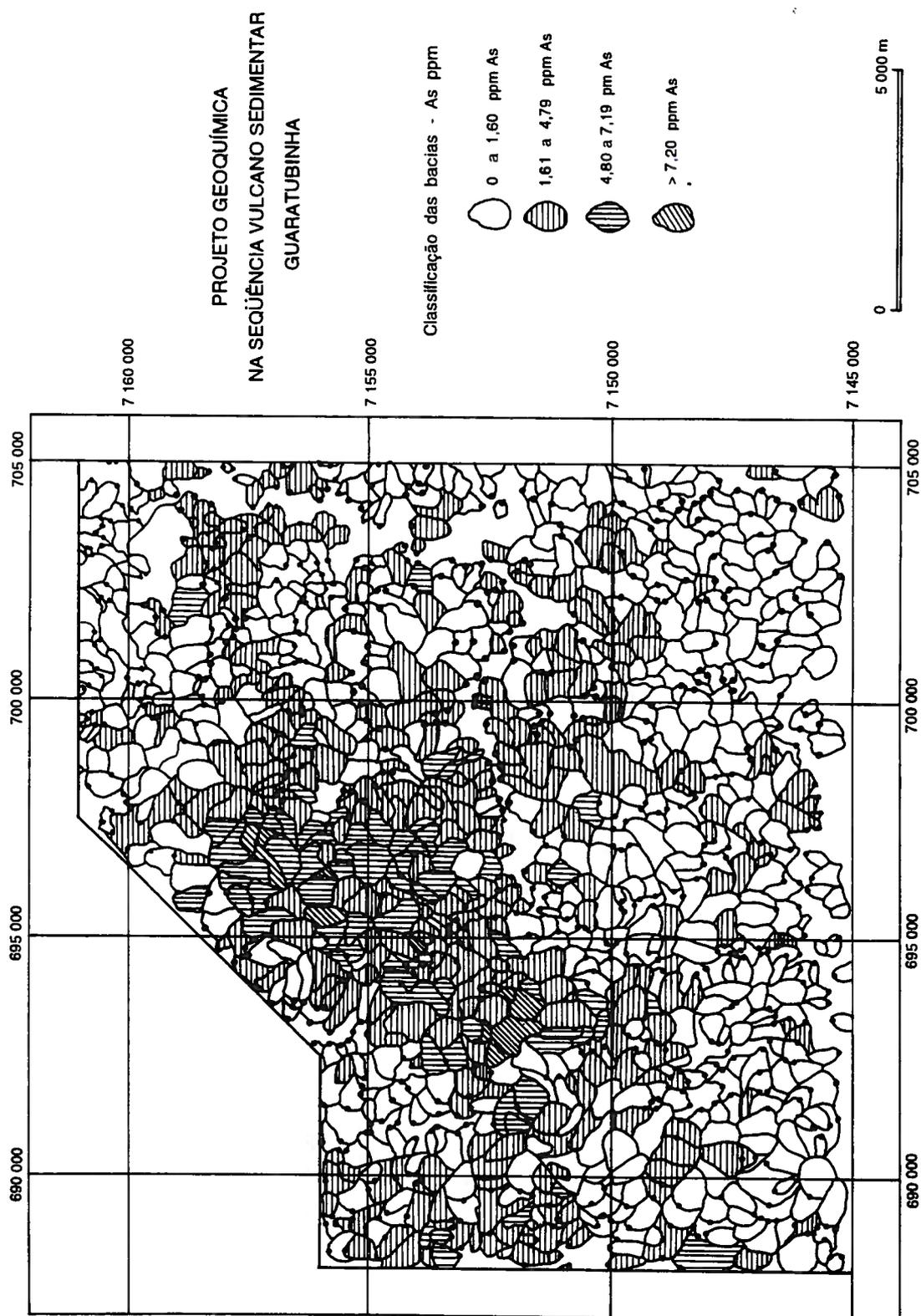


Figura 10.49 – Mapa geoquímico construído com a técnica de delimitação das bacias ou células de drenagem. Seg Licht (inédito).

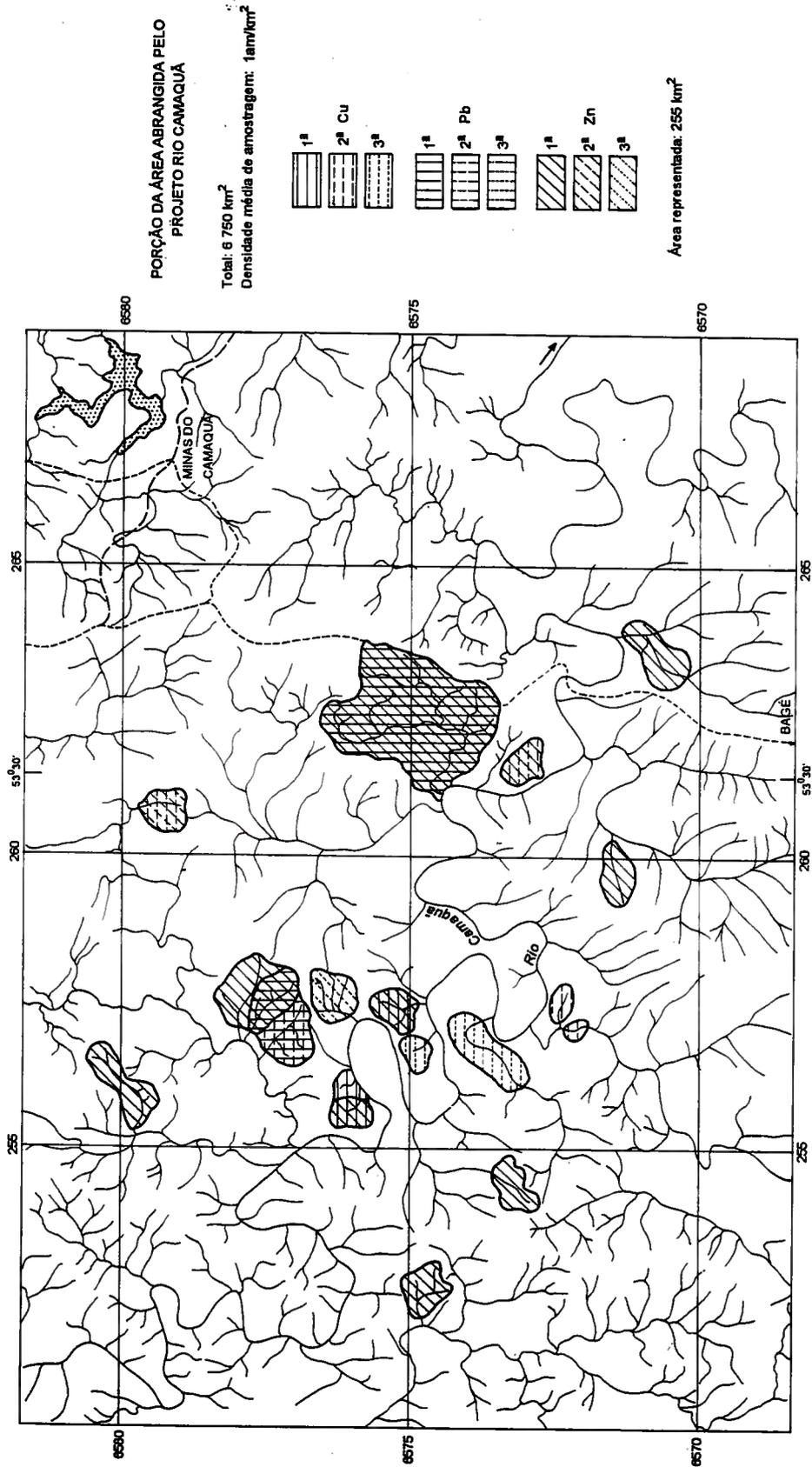


Figura 10.50 – Mapa geoquímico representando uma área de aproximadamente 6.750km² do Escudo Sul-riograndense, com uso da técnica de delimitação das bacias de drenagem, com a representação de três variáveis analíticas superpostas por hachuras com diferentes inclinações. A anomalia de primeira ordem, localizada no centro-oeste do mapa, representa a jazida Santa Maria. Densidade média de amostragem: 1 amostra/km², com análise na fração <80 #. Seg. Companhia Brasileira do Cobre (Inédito).

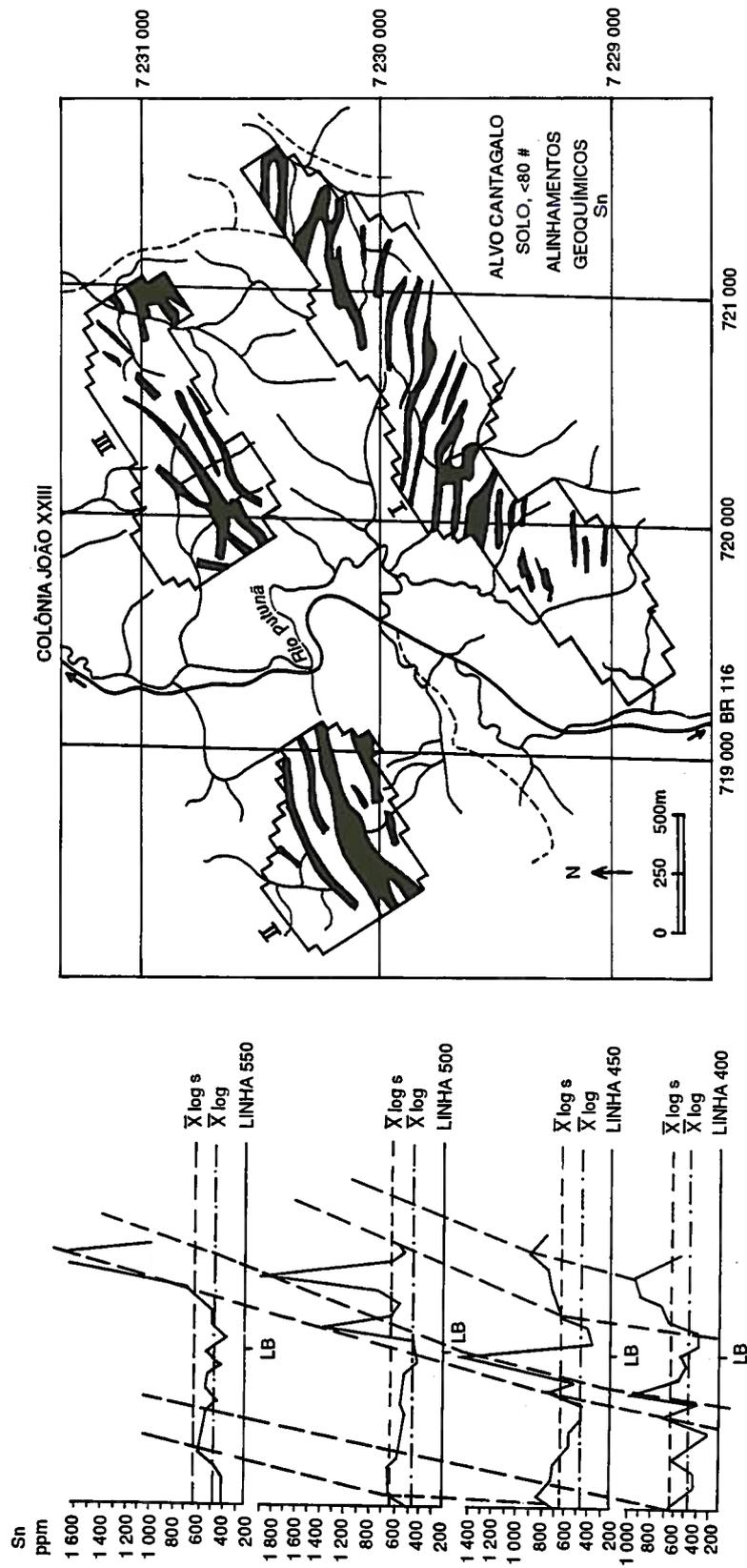


Figura 10.51 – Integração de perfis sucessivos para a visualização de alinhamentos geoquímicos. Seg. Licht e Oliveira (1989).

Os perfis de drenagens podem ser construídos de duas maneiras:

- Uma única reta, média a todos os pontos do canal de drenagem considerado, receberá a projeção ortogonal de todos os pontos a serem considerados. O perfil rebatido, assim construído, terá na abcissa todos os pontos considerados no rebatimento e na ordenada a escala que representa a variável ou variáveis consideradas (figura 10.52);
- Uma linha de secção composta por diversos segmentos, cada um representando um intervalo entre dois pontos significativos na drenagem original. O perfil assim construído manterá as proporções originais entre as distâncias medidas na abcissa e terá na ordenada a escala que representa a variável ou variáveis consideradas (figura 10.53).

10.16.4 Regularização de malhas por interpolação

Mapas regularizados são obtidos por meio de uma janela que se desloca sobre o mapa, que contém a distribuição de determinada variável em pontos desigualmente espaçados. Esse desloca-

mento deve ser feito, obedecendo a uma malha regular (figura 10.54). Dependendo do resultado desejado, pode ser necessário um certo recobrimento tanto longitudinal quanto lateral das janelas, tal como um levantamento aerofotográfico. As dimensões e o formato da janela, bem como a taxa de superposição entre as janelas e, conseqüentemente, o espaçamento da malha final regularizada, são parâmetros extremamente variáveis e de definição geralmente experimental, entretanto os recursos geoestatísticos de variografia podem ser utilizados para dar um suporte a essas decisões. Em cada posição da janela, é obtido um valor médio de todos os pontos da amostragem abrangidos pela janela; esse valor calculado passa a ser o valor do centro da janela. Ao final dos deslocamentos da janela, por toda a área amostrada, haverá no mapa uma malha regular, que representará a tendência da variável no espaço geoquímico considerado.

Deve-se considerar que esse tipo de procedimento elimina os valores aberrantes da variável, suavizando sua distribuição. O caso extremo seria o de uma janela que abrangesse inteiramente a área considerada. Dessa maneira, o ponto central da janela representaria a média da variável no espaço abrangido por todos os pontos da amostragem.

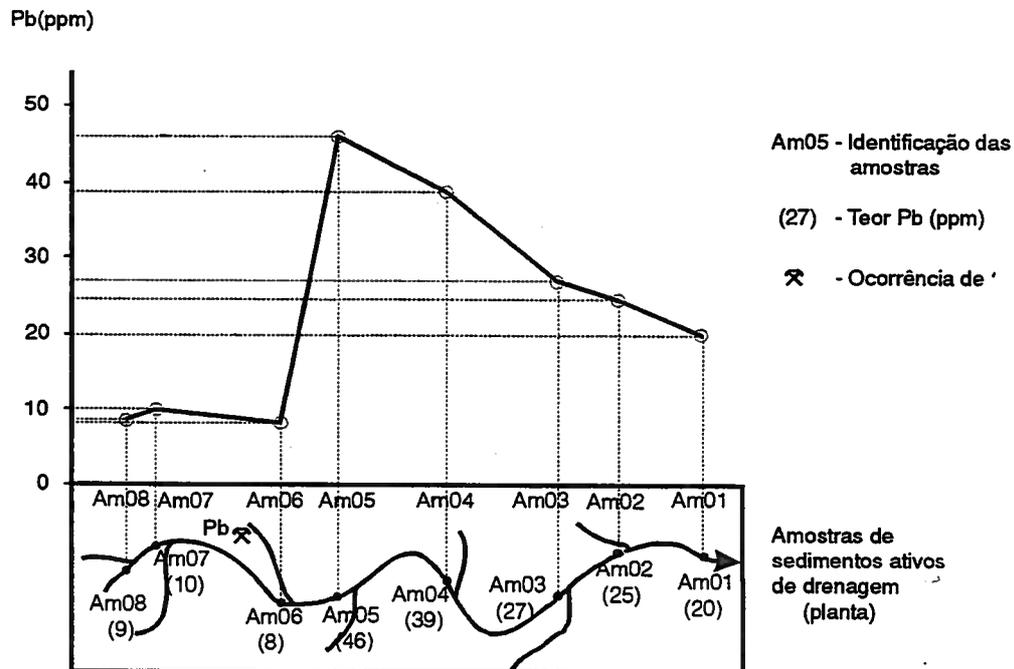


Figura 10.52 – Técnica de construção de um perfil rebatido de uma drenagem.

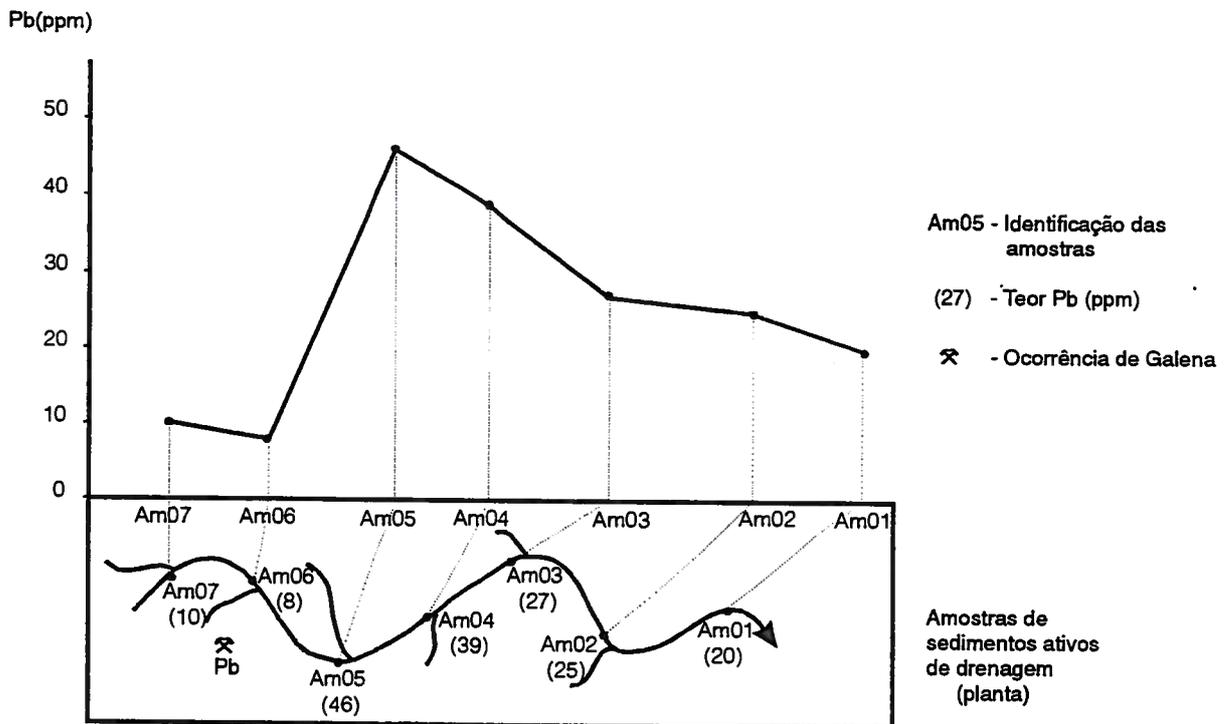


Figura 10.53 – Técnica de construção de um perfil composto de uma drenagem.

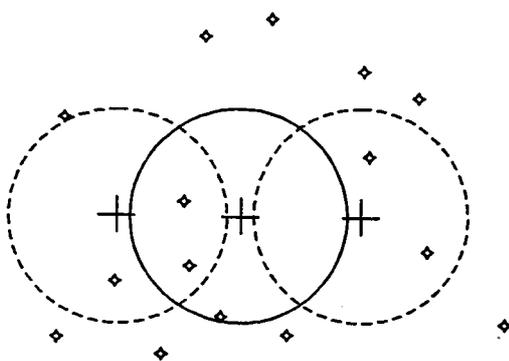


Figura 10.54 – Janela circular (isótropa) e seu deslocamento em três posições sucessivas. Seg. Yamamoto (1988).

10.16.4a Médias e medianas móveis

O ponto central de cada célula receberá um valor que será calculado com todos os pontos originais contidos na janela que se desloca. Esse valor pode ser calculado por média aritmética simples, média geométrica ou mediana. Esse tipo de cálculo não leva em consideração a topologia da amostragem, ou melhor, o relacionamento espacial dos teores. A mediana móvel é preferível para a definição de tendências, já que é pouco influenciada pelos valores originais extremos. A média geométrica tem praticamente o mesmo efeito; já a média aritmética preserva os picos e depressões do teor dos dados originais.

O cálculo do valor do centro de cada janela pode ser feito com várias técnicas estatísticas ou geoestatísticas:

- médias e mediana móveis;
- ponderação pela distância;
- krigagem.

10.16.4b Ponderação pela distância

Nesse método, o valor das amostras consideradas como geradoras do valor do centro de uma janela é multiplicado pelo inverso da distância do ponto ao centro da janela, distância essa

elevada a uma potência qualquer. Desse modo, quanto mais próximo do centro estiver o ponto, maior peso terá na composição do valor médio do centro da janela. É um método simples e que respeita a topologia das amostras. A potência mais comumente utilizada é o quadrado, e a equação utilizada para a ponderação é a seguinte:

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{Z_i}{d_i^p}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{d_i^p}}$$

onde:

- Z - é o valor do centro da janela;
- Z_i - é o valor de cada ponto da malha original, contido na janela;
- d_i - é a distância de cada ponto da malha original, até o centro da janela;
- N - é a quantidade de pontos da malha original, contidos na janela;
- p - é a potência que irá ponderar as distâncias.

10.16.4c Krigagem

O método de estimação, denominado de krigagem, consiste em encontrar um estimador que seja a combinação linear de todas as informações disponíveis, com a mínima variância, e que considere as características particulares do fenômeno medido, enquanto variável regionalizada. Essas características são consideradas levando em conta a estruturação fornecida pelos variogramas.

10.16.5 Parâmetros para a regularização da malha

A busca dos pontos da malha original para cálculo do valor do ponto central da janela necessita de três parâmetros de restrição:

- a. método de busca;
- b. raio de busca;
- c. quantidade de pontos mais próximos.

10.16.5a Método de busca

Normal: verifica o espaço circundante a cada centro de janela e considera os n pontos

que obedecem às restrições de raio de busca e número de pontos mais próximos (figura 10.55);

Quadrante: o espaço circundante é dividido em quatro quadrantes e a busca é feita em cada um deles, sendo considerados os pontos que obedecem às restrições de raio de busca e número de pontos mais próximos (figura 10.55);

Octante: o espaço da janela é dividido em oito octantes e a busca é feita em cada um deles, sendo considerados os pontos que obedecem às restrições de raio de busca e o número de pontos mais próximos (figura 10.55).

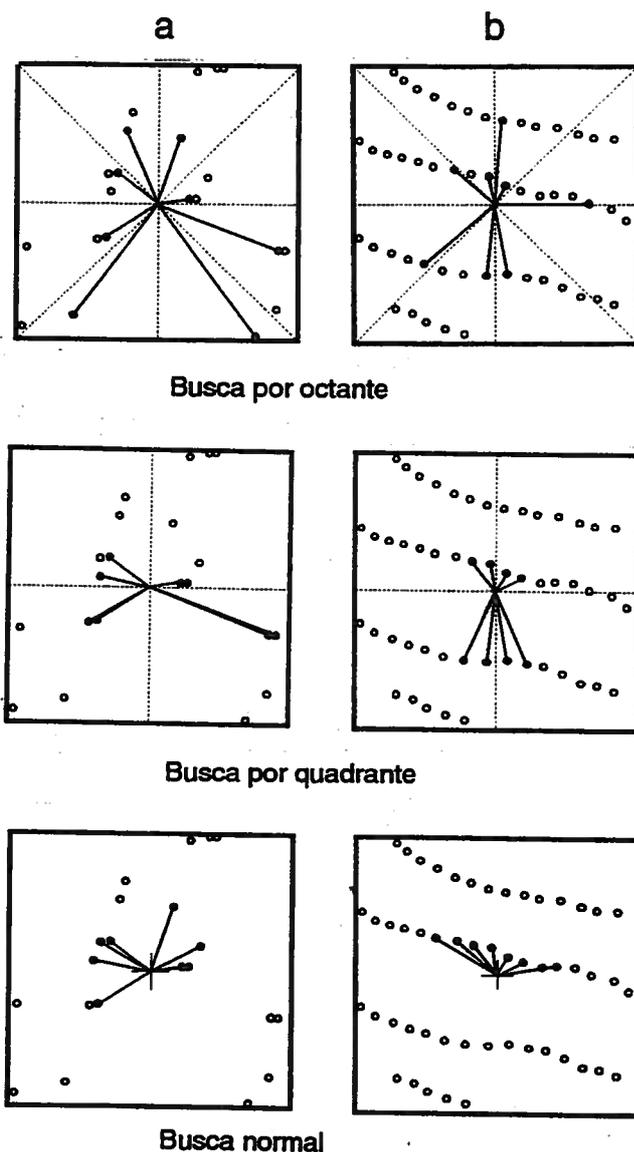


Figura 10.55 – Exemplos de busca dos oito pontos mais próximos ao nó da malha regular, sobre dados coletados em malhas irregulares e regulares, com busca normal, por quadrante ou por octante. Seg. Howarth (1983).

10.16.5b Raio de busca

É a distância-limite a partir do centro da janela até onde serão buscados os pontos da malha original para o cálculo do valor central da janela (figura 10.56). Pode ser melhor definida com a amplitude dos semivariogramas, que mostram a estrutura espacial da variável em questão. Em caso de variável com estrutura isotrópica, o raio de busca é circular. No caso de variável anisotrópica, a busca será feita com uma elipse orientada, segundo a estrutura da variável.

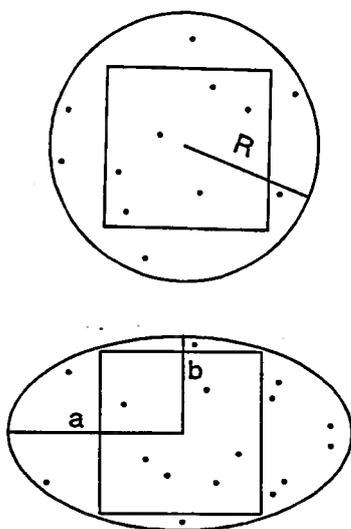


Figura 10.56 – Busca de pontos para a regularização da malha, com raio constante (variável isotrópica) e com raio variável (elipse de anisotropia da variável).

10.16.5c Pontos mais próximos

É a quantidade máxima de pontos da distribuição original que serão considerados na computação do valor central da janela (figura 10.57).

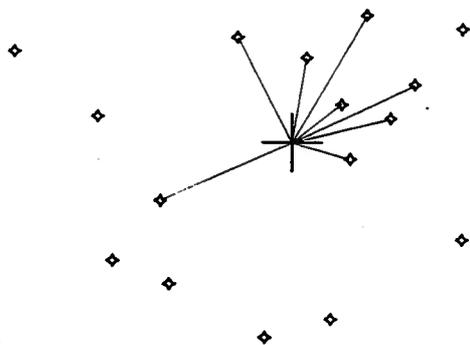


Figura 10.57 – Pesquisa dos oito pontos vizinhos mais próximos. Seg. Yamamoto (1988).

10.16.6 Visualização dos dados regularizados

10.16.6a Curvas de isovalores

A partir dos mapas obtidos pelo processo de regularização, algumas representações gráficas da distribuição da variável no espaço amostral podem ser obtidas. Mapas de isoconcentração onde, à semelhança dos mapas topográficos, curvas de isovalores representam elevações (abundância) e vales (escassez) da variável analítica (figura 10.58). Tais mapas constituem-se em ferramentas de grande utilidade na delimitação de regiões onde existam concentrações diferenciadas de determinados elementos, constituindo anomalias relacionadas a corpos mineralizados ou litologias de diferentes composições químicas.

10.16.6b Mapas de superfícies de tendência

Mapas de superfícies de tendência são, segundo Davis (1973), a representação gráfica de polinômios ajustados às medidas da variável em cada ponto de amostragem. Quanto mais elevada a ordem do polinômio, mais complexa será a superfície e teoricamente mais ajustada aos pontos originais (figura 10.59). A superfície de tendência de primeira ordem é um plano que mostra a tendência geral da variável. A superfície de segunda ordem pode ser aproximadamente representada por uma superfície abaulada. A superfície de terceira ordem pode ser representada por uma sela de montaria. A superfície de quarta ordem pode ser representada por uma caixa de ovos. A partir daí, as superfícies de quinta ordem e maiores são cada vez mais complexas, pois ajustam-se cada vez mais às irregularidades dos dados originais.

10.16.6c Mapas de resíduos

A comparação algébrica dos dados originais com os dados regularizados por qualquer uma das técnicas até aqui descritas produz uma nova série de dados georreferenciados denominados de resíduos. Os resíduos serão positivos quando o teor calculado para um ponto for menor que o valor originalmente medido. No caso contrário, serão negativos.

Os mapas de resíduos têm aplicação interessante na definição de desvios positivos e negativos das tendências regionais calculadas, o que equivale também a dizer, na localização de anomalias.

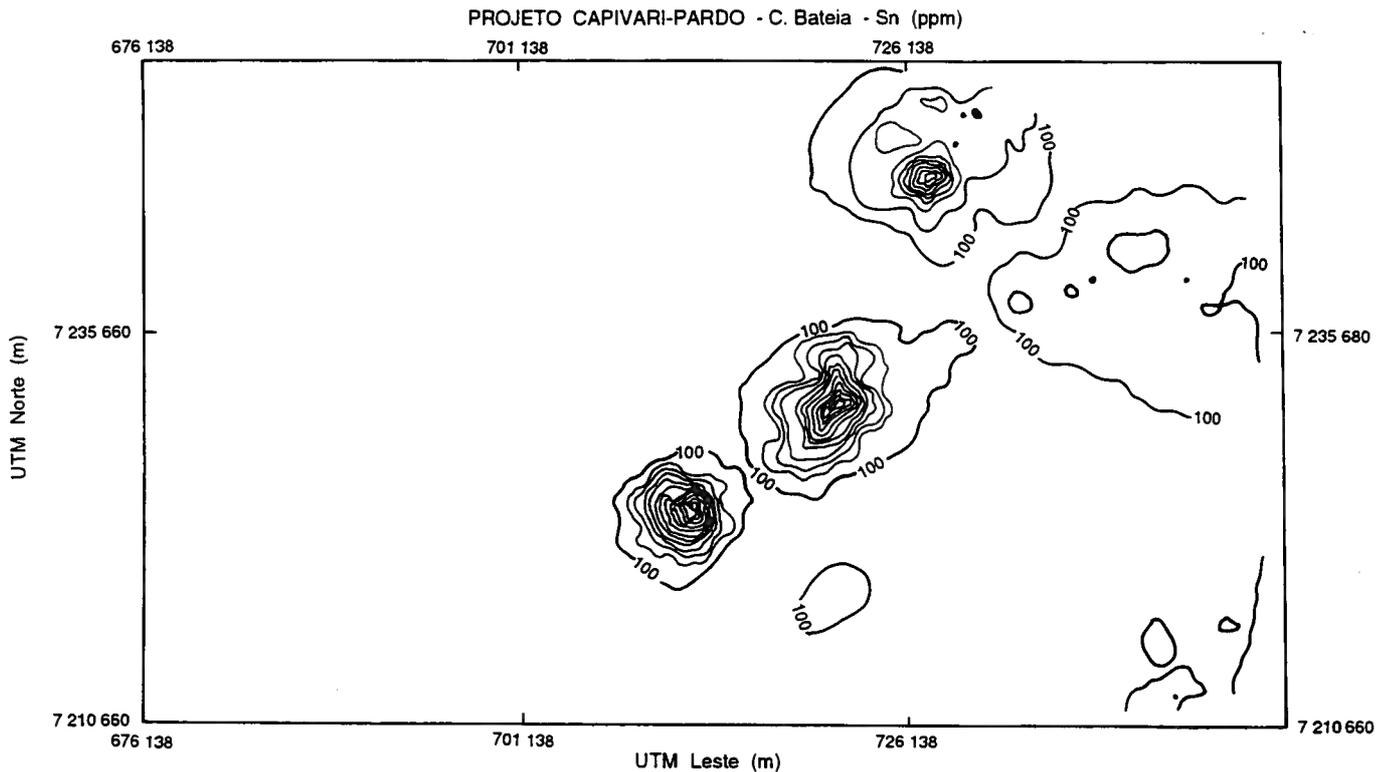


Figura 10.58 – Mapa de curvas de isoconcentração de Sn na região de Capivari-Pardo, PR. Os altos nas superfícies geoquímicas delimitam áreas mineralizadas a cassiterita e wolframita. Regularização feita sobre os teores de Sn obtidos em 315 amostras de concentrados de bateia; técnica de IQD, com raio de busca isotrópico de 5.000 m com os 10 pontos vizinhos mais próximos. Dados seg. Fritzsons Jr. et al. (1985).

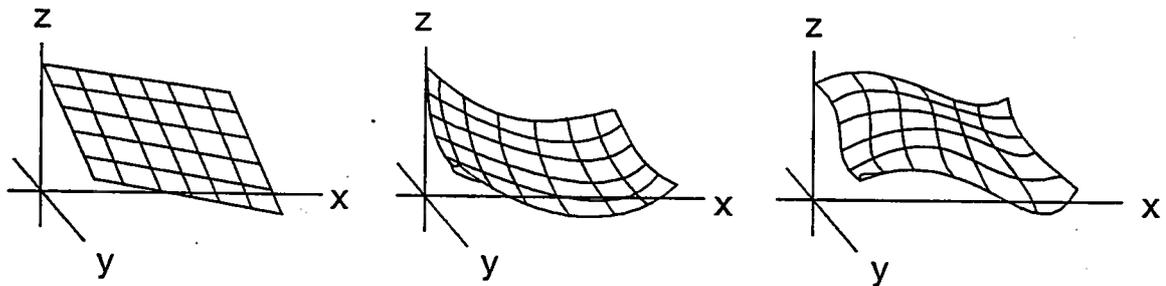


Figura 10.59 – Representação das superfícies de tendência (polinômios) de 1ª, 2ª e 3ª ordens. As duas variáveis x e y são independentes (coordenadas) e a variável z é a variável dependente (teor). Seg. Davis (1973).

10.16.6d Imagens geoquímicas

Imagens geoquímicas podem ser produzidas pela aplicação de algoritmos de interpolação dos dados originais, utilizando células de regularização (*pixel*) muito pequenas com 10 m ou 20m

de lado. O produto desse processamento pode ser utilizado em um sistema computacional de tratamento e manipulação de imagens para a definição de padrões ou assinaturas espectrais ou espaciais. Esse processamento pode ser feito para cada elemento, considerado assim como

um canal de informação espectral, semelhante ao processamento tradicional de imagens de sensores remotos baseados em satélites LANDSAT ou SPOT. O processamento com finalidades interpretativas pode ser feito então apenas com os diversos canais de informação geoquímica, ou então, conjugando-os com outros canais como imagens de radar, fotografias aéreas digitalizadas ou imagens de sensores multiespectrais de satélite.

Green (1984) processou dados geoquímicos multielementares da região de Moray-Buchan, Escócia, com técnicas de processamento e interpretação de imagens, visando a identificação de assinaturas geoquímicas de unidades geológicas específicas. Os dados geoquímicos multielementares originais foram obtidos a partir de amostras de sedimentos e águas de drenagens em uma densidade média de 1 amostra/km². As imagens geoquímicas foram obtidas pela regularização da malha de amostragem original, em um quadrado de 512 bytes de lado, por média móvel com ponderação do inverso do quadrado da distância dos seis pontos mais próximos do centro de cada pixel. As conclusões da investigação abrangeram a identificação das assinaturas geoquímicas de granitos mineralizados a U-Sn e de Ba-Pb-Zn *stratabound*, de granitos potencialmente produtores de energia geotérmica, áreas enriquecidas em Mo com importante correlação com a sanidade dos rebanhos.

Roquin *et al.* (1987) correlacionaram imagens construídas a partir de dados geoquímicos detalhados de Fe, Al, Cr, V, P, Cu, As, Mo e Nb e de caulinita e goetita normativas com imagens obtidas pelos sensores do satélite SPOT, da localidade de Dagadamou, sul da República de Mali. Concluíram que as formações superficiais são expressas sob a forma de dois índices temáticos obtidos dos dados espectrais que discriminam os solos siltico-argilosos que ocorrem nos vales das crostas ferruginosas expostas nos platôs. Essas duas coberturas de alteração são igualmente expressas pelas associações dos elementos maiores e traços e pelos minerais normativos.

10.16.6e Superfícies geoquímicas em "3D"

Uma maneira interessante de visualização dos dados originais ou após a regularização é através das superfícies geoquímicas em 3D. Apesar de terem um sentido apenas ilustrativo,

essas vistas têm a capacidade de localizar os altos e baixos geoquímicos e suas relações espaciais. Dependendo da morfologia da superfície, ela pode ser representada por linhas de coordenada X constante, de coordenada Y constante ou com a coordenada Z (teor) constante (figura 10.60).

As superfícies geoquímicas do As e Ti, construídas com dados obtidos em amostras de sedimentos ativos de drenagem no prospecto Guaratubinha (PR), permitem uma perfeita visualização da geologia (figura 10.61). O alto-relevo geoquímico do As reflete a presença de rochas vulcânicas ácidas. Já as elevações da superfície do Ti, demonstram a presença de gnaisses, contendo corpos de anfibólitos (Licht e Roquin, 1992).

Björklund e Gustavsson (1987) apresentaram interessantes efeitos de relevo sombreado, com dados obtidos pelo projeto do Atlas Geoquímico da Finlândia. Após a interpolação e filtragem dos dados, os autores simularam, em computador, fontes luminosas em diversas posições, visando a salientar as feições regionais de distribuição dos elementos analisados (figura 10.62).

10.16.4f A seleção do valor das curvas

Os critérios de seleção do valor das curvas são idênticos aos apresentados para os mapas de pontos.

10.17 Técnicas de interpretação usadas pelos geoquímicos da Ex-Urss

Os geoquímicos da ex-URSS estabeleceram diversas técnicas de manipulação e interpretação de dados, que têm a grande virtude de serem simples, eficientes, diretas e baratas. Poucos geoquímicos do *bloco ocidental* se familiarizaram e fizeram uso dessas técnicas apresentadas por Grigorian (1974), Beus e Grigorian (1977), Ovchinnikov e Baranov (1972) e Ovchinnikov e Grigorian (1971), mas alguns autores se preocuparam com o tema e apresentaram breves revisões dessas técnicas como Govett e Nichol (1979), Macedo (1985), Govett (1983) e Boyle (1979).

10.17.1 Halos compostos

Os geoquímicos da ex-URSS geralmente utilizam razões multielementares para reduzir os efeitos de pequenas inversões locais nas seqüências de zonação, bem como para reduzir a

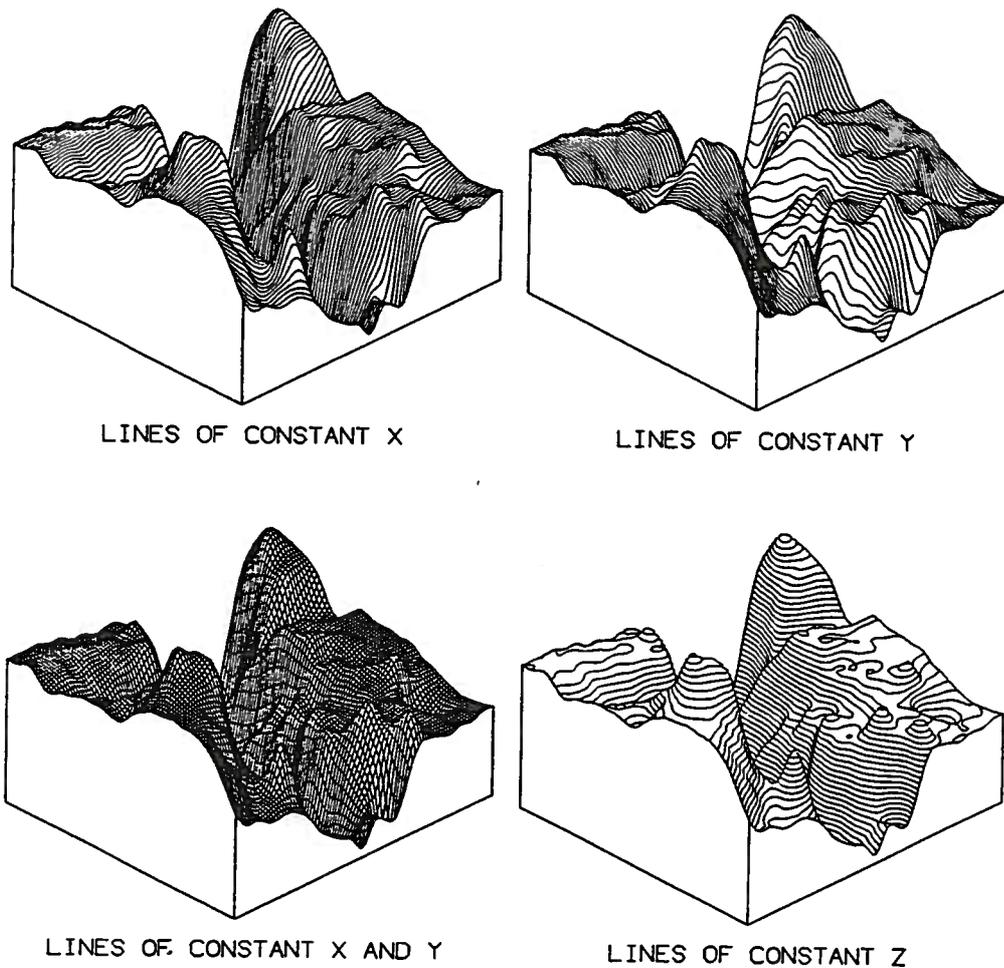


Figura 10.60 – Superfícies geoquímicas representadas com linhas de coordenada constante. Seg. Golden Software (1991).

variabilidade analítica, já que a grande maioria dos resultados analíticos foi produzida através de espectrografia ótica. O maior problema é selecionar corretamente os elementos que sejam geológica e geoquimicamente coerentes e indicadores da mineralização (Closs, 1986).

10.17.1a Halos aditivos

É um tipo de representação gráfica dos halos primários, sendo composto por um grupo de elementos que constituem a mineralização. Os halos aditivos são construídos pela soma simples dos teores dos elementos indicadores, normalizados com relação ao teor de fundo. Assim, é necessário que seja calculado previamente o teor de fundo dos elementos selecionados nas rochas encaixantes. A representação em

planta ou perfil vertical é feita por uma seleção adequada dos valores de contorno. A Figura 10.63 mostra os halos primários de vários elementos e os halos aditivos em uma secção vertical de um depósito aurífero. É notável o aumento da amplitude e do poder de discriminação dos halos aditivos em relação aos monoelementares (Beus e Grigorian, 1977).

10.17.1b Halos multiplicativos

São também halos compostos, mas de construção mais simples e rápida, pois não é necessária a normalização de cada elemento indicador (direto ou indireto), já que o valor de cada ponto é obtido pela simples multiplicação dos teores dos elementos selecionados naquele ponto (Beus e Grigorian, 1977).

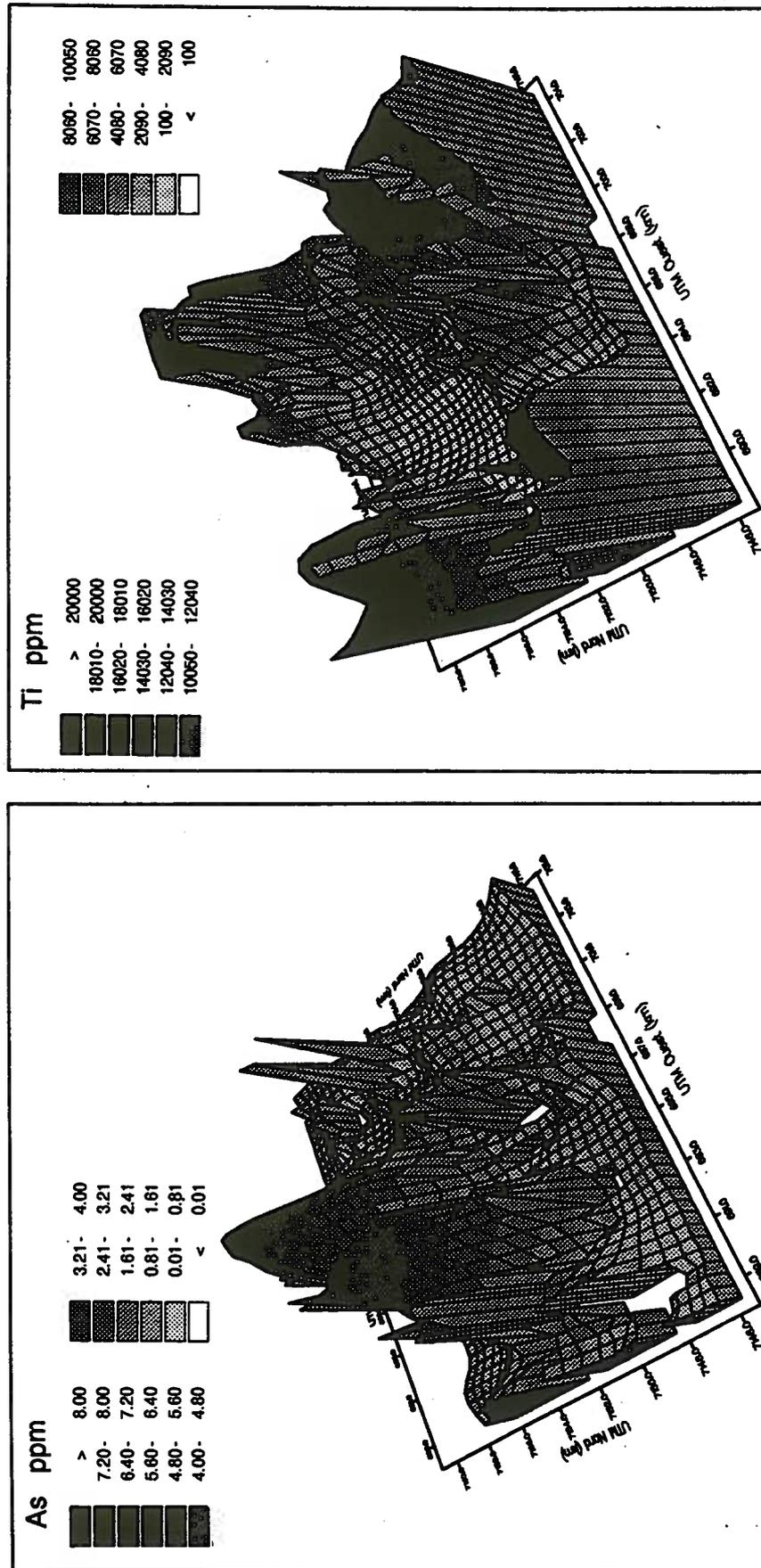


Figura 10.61 – Vistas em 3 dimensões das superfícies geoquímicas do As e do Ti dosados em amostras de sedimentos de drenagem do prospecto Guaratubinha (PR). Seg. Licht e Roquin (1992).

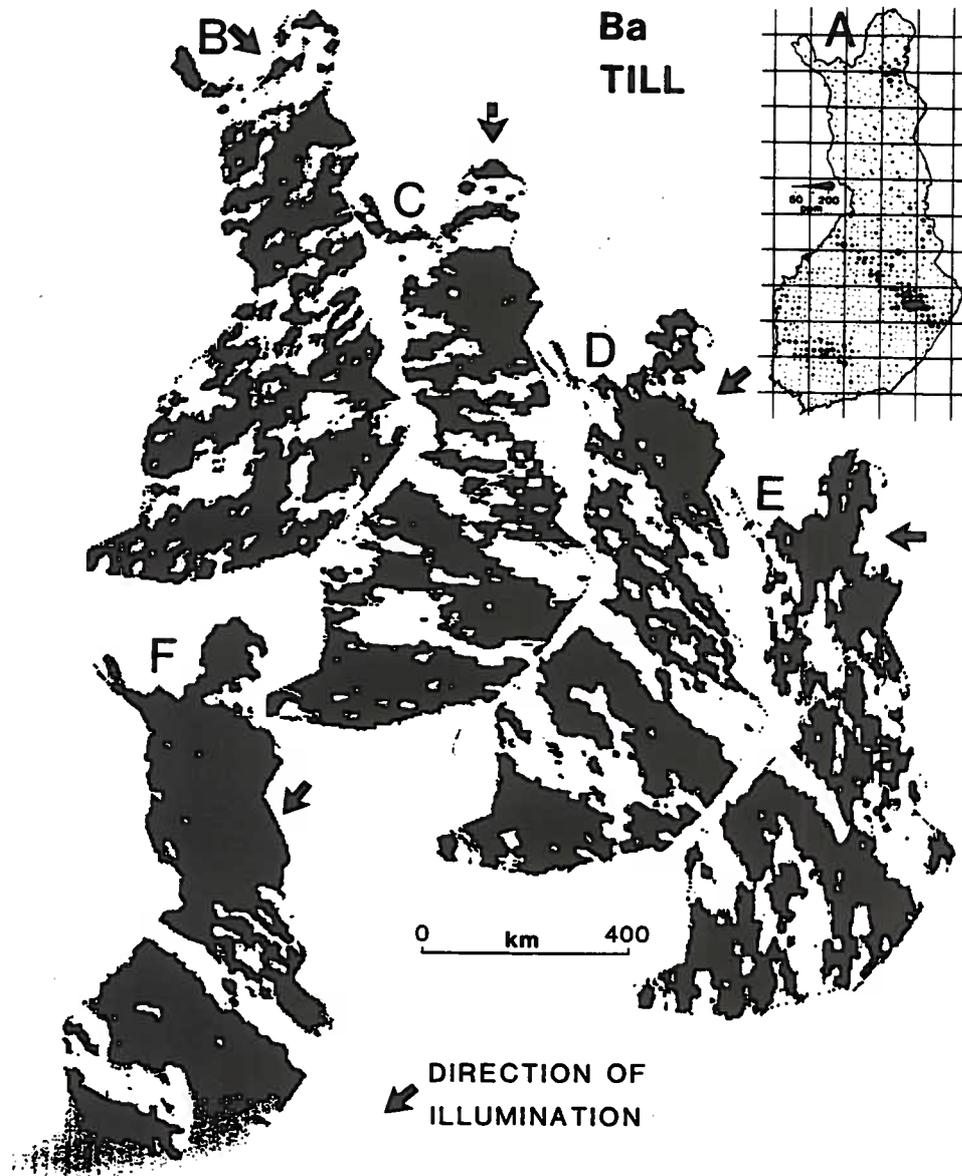
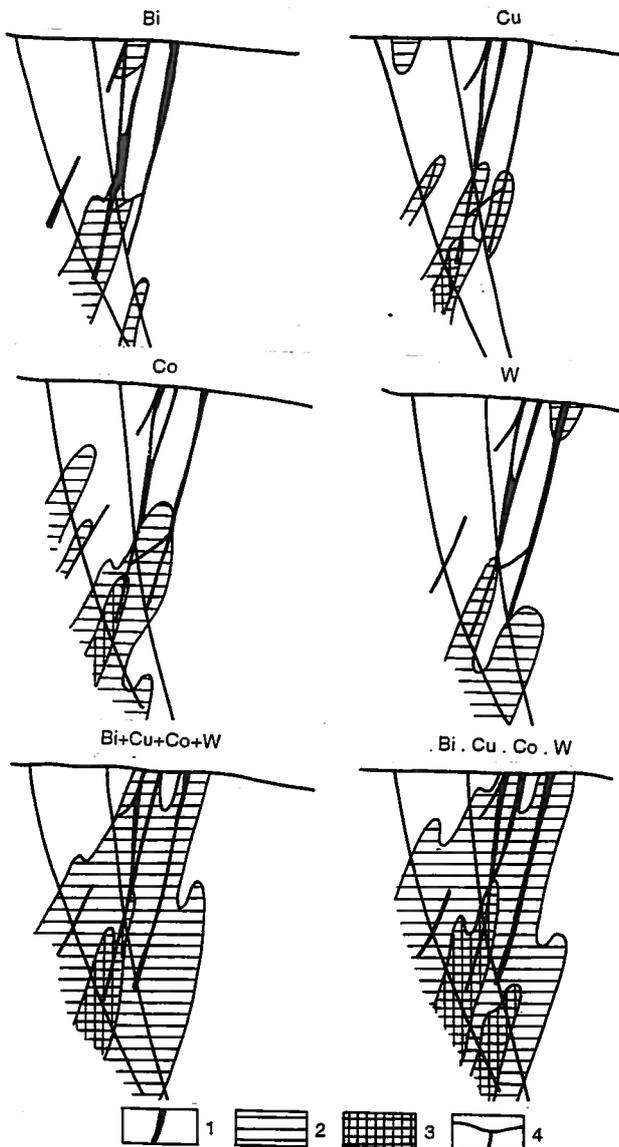


Figura 10.62 – Teores de Ba na fração < 62 mm do till. Mapa A: mapa de pontos com diâmetros proporcionais ao teor; Mapas B até E: superfícies de variação dos teores transformados aos logaritmos, obtidas por média móvel, iluminadas no sentido da seta. O mapa F representa os teores com transformação linear. Seg. Björklund e Gustavsson (1987).



Legenda: 1 - veios de quartzo aurífero; 2 e 3 - teores dos elementos no halo em %; 2 - Bi 0,0001 a 0,001; Cu 0,01 a 0,1; Co 0,0005 a 0,001; W 0,0003 a 0,001; Σ 10 a 100; Π 1 a $10 \cdot 10^{11}$; 3 - Cu 0,1 a 0,5; Co 0,001 a 0,008; Σ 100 a 1500; Π 10 a $720.000 \cdot 10^{11}$; 4 - secções amostradas.

Observação: Σ é o somatório dos teores dos elementos no halo aditivo, em unidades de background e Π é o produto dos teores dos elementos no halo multiplicativo.

Figura 10.63 – Halos primários (monoelementares, aditivos e multiplicativos) nas vizinhanças de um depósito de quartzo aurífero. Seg. Beus e Grigorian (1977).

10.17.2 Coeficiente de contraste

O coeficiente de contraste é uma razão, calculada pela divisão do teor do elemento na porção superior do halo, pelo teor do mesmo elemento na porção inferior do halo no perfil estudado (Beus e Grigorian, 1977).

10.17.3 Produtividade linear

As dimensões dos halos geoquímicos primários são utilizadas de forma quantitativa e denominadas de *produtividade linear*, que é uma medida da acumulação metálica. É o produto do teor médio de um elemento, ou grupo de elementos, expresso em % ou ppm, pela distância linear, expressa em metros, sobre um halo ou zona mineralizada. É expressa em m.% ou m.ppm.

Sochevanov (em Beus e Grigorian, 1977) sugeriu que, para o estudo da zonalidade dos halos em secção vertical, deve ser utilizada a produtividade linear do halo. Isso resultaria em um zoneamento mais efetivo, mais confiável e com maior capacidade de discriminação. A produtividade linear do halo é calculada pela fórmula a seguir, segundo Yanishevsky (1965):

$$M = \sum_{i=1}^n m_i \cdot c_i - n \cdot C$$

onde:

M = produtividade linear do halo
 m_i = intervalo de amostragem
 C_i = teor de uma amostra
 n = quantidade de amostras
 C = teor médio do elemento

A tabela 10.5 mostra os valores das produtividades lineares dos halos e a zonalidade dos coeficientes de contraste calculados em um perfil de um jazimento de U em granitos. Se os elementos forem ordenados em ordem crescente de seus coeficientes de contraste, a seqüência resultante ilustrará os elementos de acordo com as zonalidades de seus halos. Para o presente caso, os valores são Pb: 46,0; Zn: 15,0; Cu: 1,7; U: 0,6. Com essa seqüência, é possível estabelecer as razões dos elementos indicadores mais contrastantes e mais confiáveis para determinar o nível de erosão do jazimento estudado (Beus e Grigorian, 1977).

Tabela 10.5 – Produtividades lineares (em m.%) e zonalidade baseada nos coeficientes de contraste dos halos. O coeficiente de contraste foi obtido pela divisão do teor à superfície aflorante pelo teor no horizonte VII do depósito. Seg. Beus e Grigorian (1977).

Parâmetro	U	Cu	Zn	Pb
Produtividade linear				
Superfície	0,3	1,2	3,0	12,0
Nível V	0,45	1,3	1,6	5,0
Nível VII	0,5	0,7	0,2	0,26
Coeficiente de contraste	0,6	1,7	15,0	46,0

10.17.4 Índice de zonalidade

Quando a produtividade linear dos halos apresentar uma variação vertical muito variável, Beus e Grigorian (1977) consideram mais confiável a utilização do índice de zonalidade. Ele é o resultado da razão entre a produtividade linear do halo de um elemento e a soma das produtividades lineares dos halos de todos os elementos, indicadores do tipo de mineralização estudada. Porém, um passo intermediário deve ser realizado, para que os teores sejam expressos na mesma ordem de magnitude, ou seja, a normalização das produtividades lineares do halo no perfil estudado.

10.17.5 Gráfico de distribuição

O aumento da distância desde um corpo mineralizado faz com que as concentrações metálicas decresçam quase que exponencialmente, definindo retas em gráficos de distribuição (teor x distância), desenhados em papel semilogarítmico (Morris e Lovering, 1962, em Beus e Grigorian, 1977). Normalmente, para suavizar o ruído geoquímico e pequenas oscilações dos teores, que dão ao gráfico uma aparência serrilhada, é utilizada a técnica da média móvel. A escala do eixo y pode ser aritmética ou logarítmica, e a distribuição dos elementos, a partir do centro para a borda de um corpo de minério, após a suavização, estará muito próxima de linhas retas.

10.17.6 Gradiente de concentração

O gradiente de concentração (λ) é uma medida escalar do enriquecimento ou empobrecimento de um elemento ao longo de uma linha, que partindo do centro do halo geoquímico atinge a sua borda. É obtida pela medida da tangente do ângulo que a linha do gráfico de distribuição de um elemento faz com o eixo das distâncias (abscissa).

$$\lambda = \tan \alpha$$

O valor do gradiente de concentração é controlado pela facilidade com que os elementos impregnaram as rochas encaixantes dos corpos mineralizados (Grigorian, 1963 em Beus e Grigorian, 1977).

10.17.7 Mobilidade de um elemento

A medida da mobilidade de um elemento foi proposta por Solovov (1966, em Beus e Grigorian, 1977) e definida como o inverso do gradiente de concentração:

$$\text{mobilidade} = \frac{1}{\lambda}$$

10.18 Avaliação da Qualidade das Análises Químicas

Na exploração geoquímica, um grande número de amostras que contêm uma grande diversidade de teores e elementos químicos é coletado, preparado e analisado com métodos rápidos na busca de uma alta produtividade. Segundo Thompson e Howarth (1978), se uma amostra de material geológico qualquer for repetidamente analisada, e se for utilizada uma quantidade suficiente de algarismos significativos, serão sempre obtidos diversos resultados para representar o teor de um mesmo elemento. Essas variações são produzidas pela combinação de pequenos erros, introduzidos em cada estágio do processamento da amostra, como pesagem, manipulação, dissolução, etc., combinados à variabilidade natural dos materiais geológicos. Quando se constrói um histograma com os resultados obtidos, observa-se que ele apresenta a forma característica da curva de Gauss. Assim, é possível descrever o comportamento da curva de distribuição pela média e pelo desvio-padrão dos resultados originais. Quanto menor

for o desvio-padrão, maior será a *repetibilidade* ou *reprodutibilidade* da técnica analítica, o que significa uma melhor capacidade de reproduzir o mesmo resultado. Os termos *acurácia* ou *exatidão* são utilizados para denotar a medida em que o resultado obtido se aproxima do teor real do elemento na amostra. Na verdade, esse é um conceito um pouco abstrato, já que o teor real não pode ser obtido. O melhor que se pode produzir é um consenso das estimativas feitas por diferentes métodos analíticos, baseados em diferentes princípios físicos, cada um recebendo um peso apropriado às suas limitações. O resultado finalmente obtido é denominado de *valor preferido* ou *valor aceito*, ou ainda *valor utilizável*, em vez de *valor real* ou *valor verdadeiro* (Fletcher, 1981).

Em exploração geoquímica, a precisão é geralmente mais importante que a exatidão. A diferença entre os dois conceitos é mostrada na figura 10.64. A precisão será de 10% se um laboratório reportar 200 ppm Zn e na repetição da análise encontrar valores de 180 e 220 ppm Zn. A resposta real (exatidão) pode ser de fato 250 ppm Zn, mas a inexatidão não se constitui normalmente em um problema, já que amostras de uma mesma campanha são analisadas por um mesmo laboratório e pela mesma metodologia e, assim, a exatidão e a precisão flutuam dentro dos mesmos limites.

É bastante difícil e, em certos casos, impossível, comparar dados analíticos de dife-

rentes campanhas ou áreas, devido às diferenças de fatores geológicos e geoquímicos, tais como tipos litológicos, a importância da dispersão secundária e mesmo as flutuações internas dos procedimentos de laboratório. Evidentemente, esses desvios de precisão e exatidão podem ser tolerados dentro de certos limites práticos que, para os propósitos de exploração geoquímica, são admissíveis até um máximo de 20%.

O conhecimento dos erros introduzidos nos dados é da maior importância, principalmente quando esses erros ocorrerem em tal intensidade e extensão que não sejam mais toleráveis sob o ponto de vista da prospecção geoquímica. O objetivo da aplicação de um sistema de controle de qualidade analítica é monitorar a exatidão e a precisão dos resultados obtidos em amostras geoquímicas. Assim, segundo Thompson e Howarth (1978), os resultados analíticos estão sujeitos a um somatório de erros que pode ser expresso na forma a seguir:

$$\Sigma_t = \Sigma_{am} + \Sigma_{an} + \Sigma_a$$

onde:

- Σ_t = somatório dos erros
- Σ_{am} = erros amostrais
- Σ_{an} = erros analíticos
- Σ_a = erros aleatórios

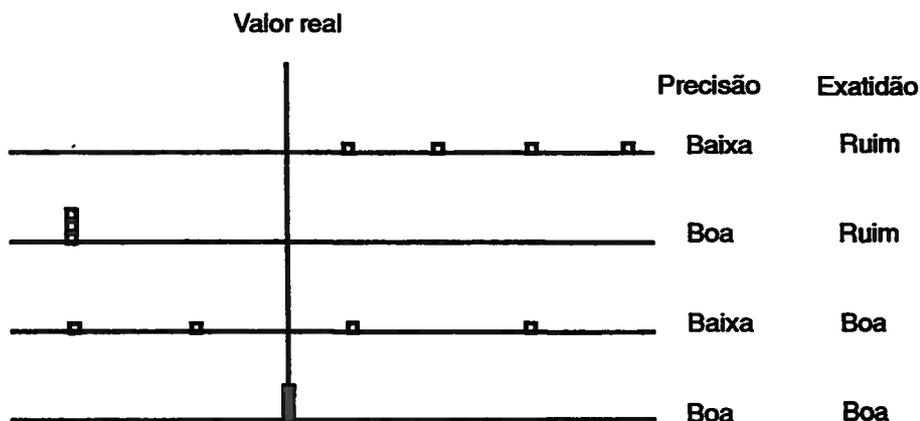


Figura 10.64 – Combinações de precisão e exatidão baseadas em quatro análises de uma mesma amostra. Modif. Levinson (1974).

É possível enumerar uma série de erros amostrais e de processos onde os erros podem ser gerados ou ocorrerem:

- má escolha da estação de amostragem;
- contaminação com materiais estranhos durante a coleta;
- contaminação durante o transporte e armazenagem;
- troca de etiquetas entre amostras;
- várias possibilidades de contaminação durante a preparação pré-analítica;
- falhas na quarteação, etc.

Dentre as possibilidades de erros analíticos, podem-se enumerar as seguintes:

- má calibragem do instrumental;
- variações na eficiência e pureza de diferentes lotes de reagentes;
- contaminações no ambiente e vidraria laboratorial;
- falhas e/ou tendências humanas durante o processo de ataque e análise, etc.

Deve-se acrescentar a essa lista a extrema variabilidade inerente à natureza dos materiais geológicos, que pode vir a adicionar erros de natureza totalmente aleatória a uma campanha de amostragem (figura 10.65).

Plant (1973) apresenta algumas das fontes de erros sistemáticos em campanhas de exploração geoquímica (tabela 10.6).

Desse modo, verifica-se a extrema necessidade de um bom sistema de controle de qualidade, que deverá acompanhar as amostras, desde os procedimentos de campo até os analíticos, fornecendo segurança e confiança nos dados obtidos (figura 10.66).

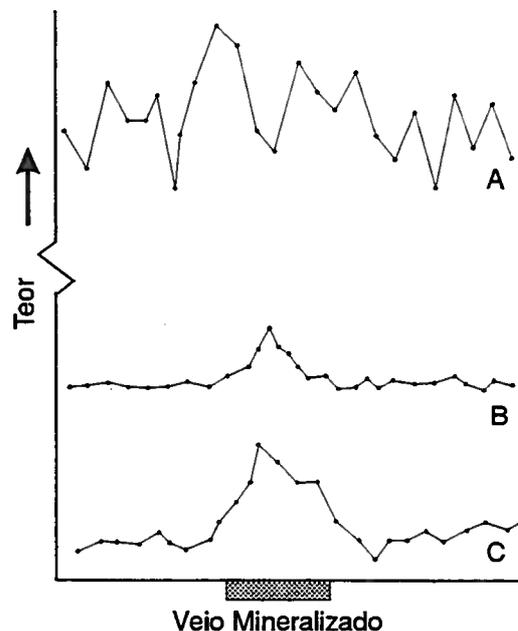


Figura 10.65 – Influência da precisão analítica no contraste de uma anomalia. Os dados ruidosos (A) produzidos por erros aleatórios durante a amostragem ou a análise obscurecem a anomalia. Muito embora os teores em (B) e (C) sejam mais baixos, os dados são menos ruidosos e mostram um contraste melhor da anomalia. Seg. Fletcher (1981).

Tabela 10.6 – Algumas fontes de erros sistemáticos introduzidos durante a preparação e análise de amostras Seg. Plant (1973).

Preparação das amostras	Causa
Peneiração	Contaminação de amostras representativas do teor de fundo após a preparação de amostras anômalas.
Moagem	Contaminação no lote por fonte externa.
Métodos analíticos	
Métodos instrumentais	Mudanças nas condições entre a determinação dos padrões.
	Tendência de leitura acima ou abaixo, dependendo da leitura anterior.
Métodos que dependam da comparação visual, como a espectrografia de emissão ótica com chapas fotográficas.	Contaminação no lote por fonte externa.

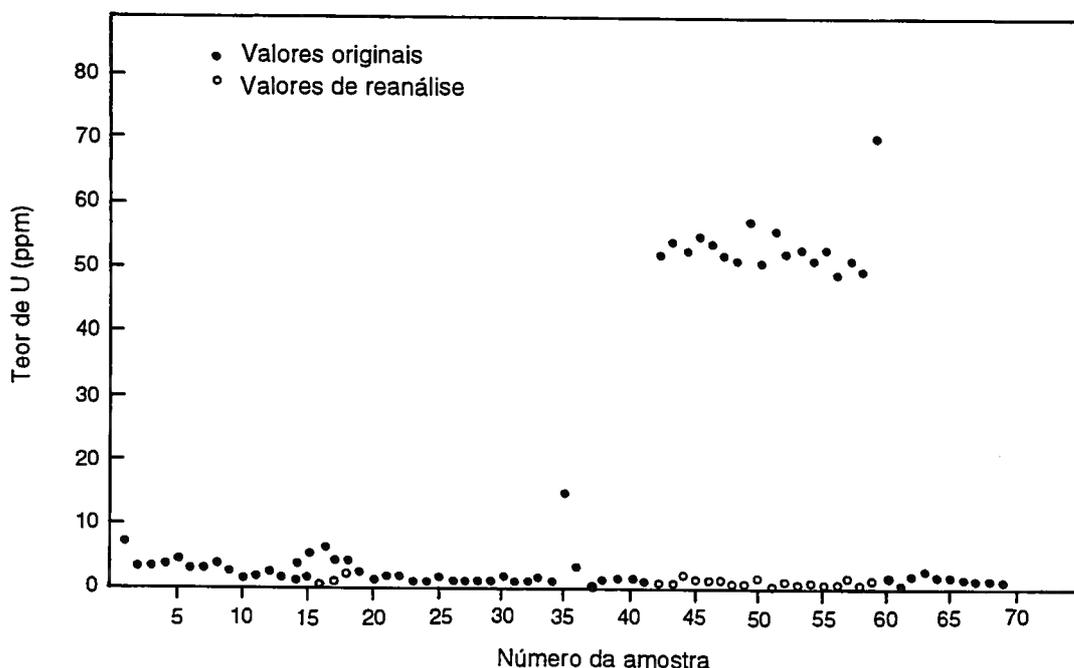


Figura 10.66 – Esquema de controle do desempenho do laboratório em uma campanha de amostragem e análise geoquímica. Os números de campo aleatórios foram plotados em seqüência, para mostrar a presença de erros analíticos sistemáticos causados pela falta de um padrão. Seg. Plant et al. (1975, em Fletcher, 1981).

Considerando todos os aspectos anteriormente expostos, o controle de qualidade deve ser mantido dentro de certos limites, cuja rigidez, amplitude e flexibilidade irão depender principalmente dos objetivos da amostragem e de variáveis econômicas e operacionais. Considerando todos os aspectos anteriormente expostos, o controle de qualidade deve ser mantido:

- *Variáveis econômicas* podem influir nos esquemas de controle de qualidade dos dados, na medida em que restringem a inclusão de amostras-controle nos lotes de amostras sistemáticas motivada por redução de custos;
- *Variáveis operacionais* podem restringir a avaliação e o controle da qualidade de amostragens geoquímicas, pelas dificuldades de coleta e manipulação de amostras-controle no âmbito dos projetos.

É sempre necessário alertar que essas restrições, principalmente as de caráter econômico, podem conduzir a fracassos exploratórios, quando os dados tiverem grandes variabilidades amostrais ou analíticas.

Para a *avaliação das variações de desempenho do laboratório ao longo do tempo*, podem-se

utilizar amostras-padrão (alíquotas com teores conhecidos), incluídas nos lotes da campanha de amostragem. As alíquotas são obtidas pelo processamento de grande volume de material natural, coletado em local adequado, homogeneizado e peneirado na fração correta. O lote de amostras-padrão é encaminhado ao laboratório químico e analisado de uma só vez. As alíquotas após a análise devem retornar e, ao longo do tempo, serão reanalisadas em intervalos preestabelecidos, pois vão sendo incluídas nos lotes de amostras rotineiras, mas agora sem conhecimento do laboratório.

Como as amostras-padrão são os instrumentos para uma análise do desempenho e da reprodutibilidade dos resultados de um laboratório ao longo do tempo, alíquotas com teores já conhecidos, nos elementos de interesse, vão sendo sistematicamente reanalisadas. Os resultados das análises originais e os das várias reanálises são comparados graficamente na forma de séries de tempo. Assim, podem ser detectadas as variações ou flutuações no comportamento analítico de um laboratório ao longo de grandes períodos (figuras 10.67 e 10.68).

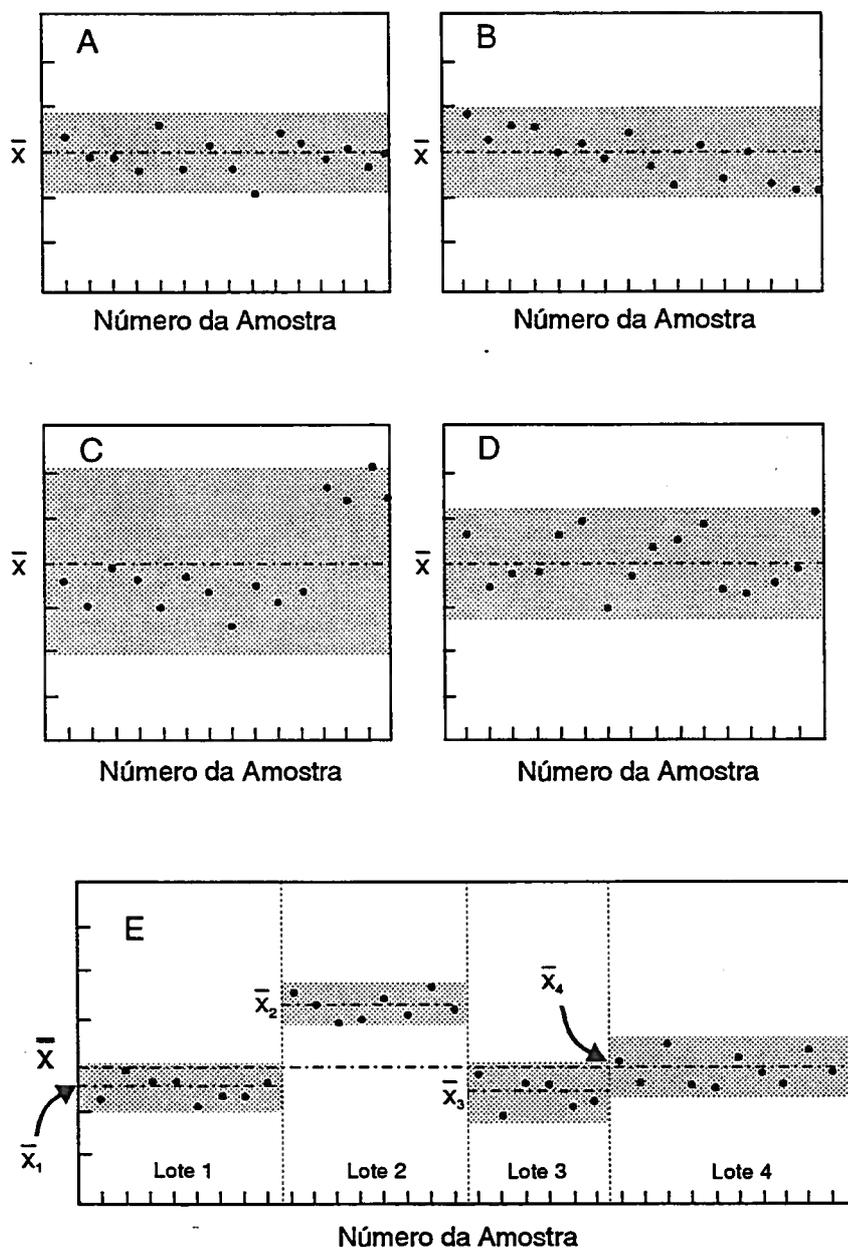


Figura 10.67 – Cartas de controle mostrando padrões diversos.
 (A) Variações dentro dos lotes de natureza apenas aleatória; (B) Variações dentro dos lotes contendo flutuações aleatórias e uma tendência ou deriva; (C) e (D) Mostram variações dentro dos lotes com a adição de flutuações aleatórias de descontinuidade e de variações periódicas, respectivamente; (E) Variações dentro dos lotes e entre os lotes, mostrando a média dos lotes (\bar{x}_1 até \bar{x}_4) e a média geral (\bar{x}).
 Seg. Thompson (1983).

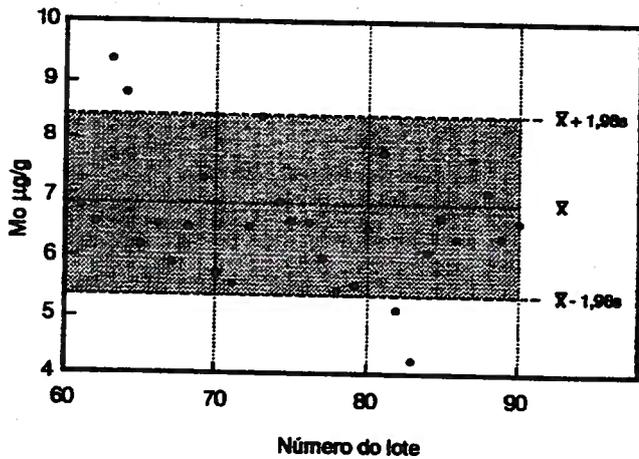


Figura 10.68 – Porção de uma carta de controle de análises de Mo, com limites de confiança de 95% ($\bar{x} \pm 2s$). Existem quatro resultados fora dos limites, o que significa que há quatro lotes que devem ser considerados para rejeição. A tendência geral, muito dispersa, dessa carta de controle, é devida aos teores muito baixos, próximos do limite de detecção. Seg. Thompson (1983).

10.18.1 Metodologia de avaliação da precisão

Para avaliação tanto da precisão analítica quanto de amostragem, será resumido o método proposto por Thompson e Howarth (1976) e resumido por Thompson e Howarth (1978) e Fletcher (1981). É um método prático e bastante eficiente para definição da precisão, usando menos que 50 pares de amostras. Para maior quantidade de pares, um método semelhante é apresentado pelos mesmos autores; no entanto, restringir-se-á ao primeiro. A técnica baseia-se na premissa de que o erro segue uma distribuição normal (figura 10.69).

São comparados, a média entre a análise original e sua duplicação e o desvio interno (valor absoluto da diferença entre o valor da amostra original e da sua duplicação).

Para a *avaliação da precisão analítica nos lotes*, são utilizados os resultados duplicados de certas amostras analisadas em seqüência preestabelecida e sem conhecimento do laboratório. São denominadas de duplicatas e obtidas no campo pela divisão de amostras predefinidas. Ambas, original e duplicata, são consideradas como amostras independentes e recebem identificação individual. Assim, a precisão da amostragem será avaliada utilizando a média e o desvio interno dos pares

compostos pelas amostras originais e suas replicatas.

Para a *avaliação da precisão do processo de amostragem*, são utilizados os resultados obtidos com as amostras replicatas originadas pela dupla coleta em determinadas estações. As duas amostras assim obtidas, a original e a sua replicata, são consideradas como amostras independentes e recebem identificação individual. Assim, a precisão da amostragem será avaliada, utilizando a média e o desvio interno dos pares compostos pelas amostras originais e suas duplicatas.

A avaliação é feita graficamente e pode aceitar o lote de análises com ou sem restrições, ou então rejeitá-lo completamente (figura 10.70).

O método baseia-se na premissa de que os erros aleatórios obedecem a uma distribuição normal, ao redor do teor médio (\bar{c}). A precisão analítica (P_c) é então arbitrada como sendo a variação percentual no nível de confiança (95%) de dois desvios-padrão:

$$P_c = \frac{2S_c}{c} \times 100$$

onde:

P_c é a precisão (percentual) no teor c
 S_c é uma estimativa do desvio-padrão naquele teor c

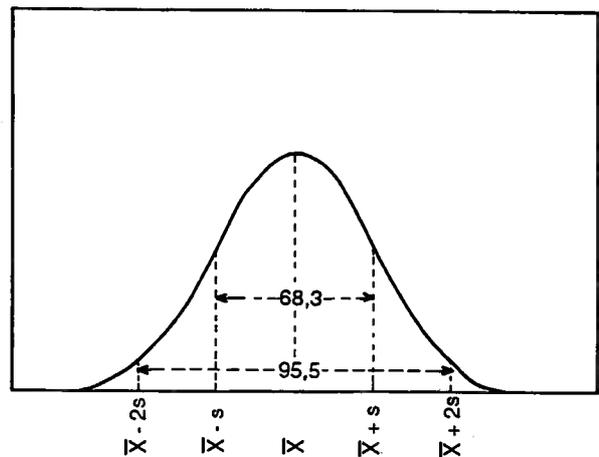


Figura 10.69 – A curva de distribuição normal do erro, mostrando que 68,3% da área sob a curva (ou das observações) caem entre $\bar{x} \pm 1s$ e 95% entre $\bar{x} \pm 2s$. Seg. Thompson (1983).

os contrastes e a consistência das áreas anômalas forem robustos, não deverão ocorrer modificações substanciais.

Segundo Plant (1973), as amostras de campanhas geoquímicas regionais do British Geological Survey sofrem um processo rotineiro de *randomização* antes do processo analítico, que, no entanto, não leva em consideração os erros cometidos durante o processo de preparação das amostras, os quais podem ser de importância igual ou superior aos erros analíticos. Um método simples, que considera os erros na preparação e análise, é utilizado pela Divisão de Geoquímica do Instituto de Ciências Geológicas de Londres, na preparação de mapas geoquímicos, e pode ser controlado pelo próprio geoquímico de campo:

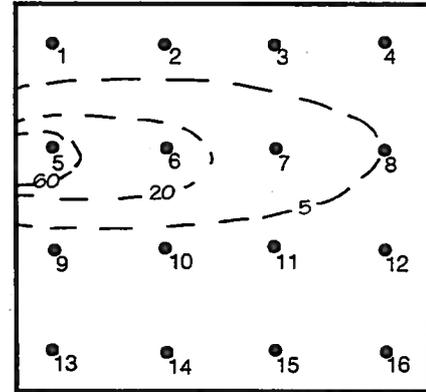
- A quantidade ótima de amostras em um lote é determinada para cada projeto e dependerá da densidade de amostragem e da capacidade de absorção de amostras pelo laboratório de preparação e análise. Nos trabalhos de cartografia geoquímica regional, com densidades de amostragem de uma amostra/2 km², um lote é composto de 100 amostras;
- A numeração dos lotes é modificada de maneira aleatória; isso pode ser feito com um programa de geração de números aleatórios em microcomputador, ou então pelo sorteio das etiquetas que contêm a nova seqüência dos números das amostras do lote. O conjunto de novos números deve estar contido entre os limites da numeração original do lote;
- As amostras são submetidas à preparação e análise na seqüência ordenada da nova numeração.

Segundo Plant (1973), essa metodologia é capaz de destruir qualquer possibilidade de criação de áreas anômalas não-significativas, mas especialmente consistentes, por erros de contaminação durante o processo de preparação e análise (figura 10.73).

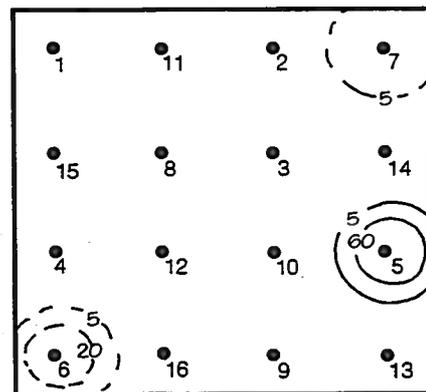
Outras considerações que devem ser feitas acerca das imprecisões associadas à amostragem e análise de materiais geológicos são:

Amostras clásticas – quando se manipulam amostras cujo interesse esteja direcionado à presença de minerais discretos como ouro, cassiterita ou diamante, deve ser dada muita atenção ao volume amostral (suporte da amostra). Quanto menor o volume amostrado, menores serão as chances de que o resultado analítico seja reproduzido em amostras coletadas no mesmo local e com a mesma técnica. Em uma região onde uma campanha de amostragem tenha definido a existência de duas

pepitas de ouro por 5.000 grãos de material original, novas amostras compostas de 2.000 grãos, coletadas na mesma área, terão uma probabilidade de apenas 14% de conter duas partícu-



Numeração sequencial original



Nova seqüência aleatória

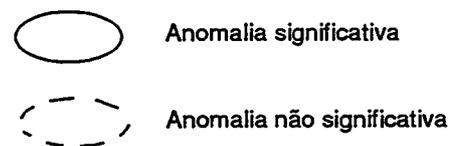


Figura 10.73 – Comparação dos resultados em uma mesma campanha preparada e analisada (1) com numeração sequencial original de campo e (2) com numeração aleatória pré-preparação à análise. Observar que a amostra de número 5 representa um teor verdadeiramente anômalo e as de números 6 e 7 foram contaminadas durante o processamento em laboratório. Modif. Plant (1973).

culas de ouro e 44,9% de conter nenhuma (Sinclair, 1982, com. pessoal). Há que considerar ainda que, quanto maior a granulometria do mineral detrítico de interesse, maior deverá ser o volume amostrado para que a representatividade seja mantida.

- *Teores próximos do limite inferior de detecção* – quanto mais próximos do limite inferior de detecção do método analítico, mais críticas serão as imprecisões. Um erro de 1 ppm para um teor de 2 ppm corresponde a uma imprecisão de 50%, mas um erro de 1 ppm para um

teor de 100 ppm corresponde a uma imprecisão de apenas 1%.

- *Escala de medida* – quanto menores forem os teores, maiores as possibilidades de erros e imprecisões, tanto pela variabilidade natural dos materiais geológicos, quanto pelas possibilidades de contaminação durante o processamento da amostra em laboratório. Isso significa que nas amostras cujos teores sejam expressos em ppm, as possibilidades de erros são mais críticas que naquelas que os tenham reportado em porcentagem.

Para escrever somente existem duas regras:
ter algo a dizer, e dizê-lo.

Oscar Wilde
(1854-1900)

11 O RELATÓRIO GEOQUÍMICO

Na execução de um levantamento voltado à exploração mineral, em qualquer escala e usando qualquer meio amostral, é gerada uma enorme quantidade de dados. Em cada ponto de coleta de amostras são colhidos os dados de posicionamento (coordenadas UTM, geográficas ou locais), descritivos de campo (tipo de solo, turbidez da água, granulometria do sedimento, pluviosidade durante o período de amostragem, tipo de vegetação, etc.) e os dados analíticos (pH, Cu na fração <80 mesh com ataque por HNO₃ e determinação por espectrofotometria de absorção atômica; Sn na fração não-magnética dos concentrados de bateia e determinado por espectrometria óptica de emissão, etc.).

Esses dados deverão ser manipulados de forma adequada, extraindo-se informações objetivas que sirvam para caracterizar os ambientes geoquímicos e, provavelmente, definir alvos para a continuidade dos trabalhos de exploração.

Nem todos os usuários, porém, têm um perfeito domínio das técnicas de coleta, preparação, análise, manipulação e interpretação dos dados. Por esse motivo, todos os procedimentos, por mais simples que sejam, devem ser perfeitamente explicados. Isso facilitará também os eventuais trabalhos de integração de projetos, possibilitando a utilização dos dados com todas as suas características originais preservadas.

Hoffman (1986) sistematizou o conteúdo e a forma de apresentação de um relatório geoquímico, que deve seguir o seguinte roteiro:

- Página de rosto com título
- Resumo
- Recomendações principais
- Sumário
- Introdução

- Localização e acesso
- Histórico da prospecção na área
- Situação legal
- Geologia
- Geofísica
- Ambiente superficial
- Métodos de:
 - coleta de amostras
 - preparação das amostras
 - análise química
- Métodos de:
 - manipulação dos dados
 - preparação dos mapas
- Descrição dos resultados:
 - fatos importantes
 - interpretação geoquímica
- Recomendações detalhadas
- Conclusões
- Referências bibliográficas

Como apêndices ao relatório, o autor sugeriu:
Apêndice 1 – Detalhamento de coleta e preparação de amostras, análise no laboratório, teores das amostras-padrão, duplicatas e repli-catas, com respectivas amostras originais.

Apêndice 2 – Listagem dos dados de posicionamento, descritivos de campo e analíticos. A legenda de conversão dos códigos utilizados deve ser apresentada.

Apêndice 3 – Sumário das estatísticas.

Apêndice 4 – Demonstração detalhada dos custos.

Apêndice 5 – Currículo do autor.

Os mapas que Hoffman (1986) considera como necessários ao relatório, são:

- a. Localização das amostras;

b. Mapas de interpretação de um único elemento ou multielementares:

- i. Mapas de distribuição de teores;
- ii. Mapas de símbolos;
- iii. Mapas de contorno;
- iv. Outras representações.

Todos os mapas devem ser obrigatoriamente apresentados na mesma escala, não devem ser coloridos para permitir a sua reprodução, e devem necessariamente conter as seguintes informações:

- (1) malha de coordenadas;
- (2) norte e escala gráfica;
- (3) feições geográficas importantes (rios, lagos, etc.);
- (4) geologia e localização de outras ocorrências e minas;

(5) feições antrópicas (habitações, culturas, estradas, etc.);

(6) técnica de confecção do mapa (ampliação do mapa do IBGE ou MEx, montagem de fotografias aéreas sem controle de campo, ortofotocarta, restituição contratada especificamente etc.). Quando o mapa tiver sido obtido por montagem de fotografias aéreas, sem controle de campo (o que é muito comum), é importante que seja indicada no mapa a posição do centro de cada fotografia aérea utilizada.

O tamanho do relatório deve refletir o volume dos dados disponíveis para a interpretação. As informações que não sejam diretamente relacionadas com a questão devem ser omitidas, para evitar que o relatório fique "inchado" (Hoffman, 1986).

12 USOS MULTIDISCIPLINARES PARA OS DADOS DE PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA

Os dados coletados em trabalhos de exploração geoquímica, além de seu objetivo específico de alertar para a presença de jazimentos minerais, têm a capacidade de também indicar a presença de outras fontes naturais ou artificiais de produção de elementos ou compostos químicos. Como o seu emprego fundamenta-se na determinação dos teores de elementos químicos em diversos meios amostrais, como sedimentos ativos de drenagem, água, solo, rocha, espécies vegetais e emanações gasosas de origem natural ou artificial, essas informações acerca do quimismo do ambiente podem ser utilizadas como indicadores ou fa-rejadores de:

- variações na composição litológica;
- variações naturais ou provocadas pelo homem na composição das coberturas de solo, água e vegetação;
- focos de poluição industrial, agrícola e doméstica, tanto em ambientes rurais quanto urbanos;
- extensão da pluma de contaminação das fontes de poluição sobre as águas superficiais e de subsuperfície.

A amostragem geoquímica de sedimentos ativos de drenagem apresenta as seguintes vantagens sobre os outros métodos de investigação das características do ambiente:

- rapidez na cobertura de grandes áreas;
- os dados mantêm homogeneidade frente à influência de fenômenos climáticos, tais como enxurradas e secas;
- alto poder de discriminação para a grande maioria dos elementos químicos;
- o instrumental analítico moderno atinge baixos limites de detecção para grande número de elementos químicos;
- relação custo/benefício muito favorável, devida basicamente aos baixos custos, grande rapidez de obtenção de resultados e alto poder de resolução;

- na maioria dos casos, propicia a indicação direta e objetiva dos componentes químicos concentrados ou ausentes em uma litologia, em um foco de poluição ou em uma jazida mineral.

As técnicas geoquímicas, detentoras de alto poder de discriminação, podem ser utilizadas largamente na pesquisa básica e aplicada com a geração dos seguintes produtos:

- mapas de zoneamento geoquímico-ambiental, com a identificação de áreas quimicamente poluídas, potencialmente passíveis de poluição ou livres de poluição, com o estabelecimento dos níveis de comprometimento;
- identificação das vias de transporte de materiais poluentes, com a locação dos pontos de contaminação e sugestões das estações de monitoramento;
- identificação e mapeamento de atividades poluidoras, composição de seus efluentes, veículos e intensidade de contaminação e poluição e fatores da paisagem geoquímica afetados;
- identificação de zonas de recarga de aquíferos, com a identificação do grau de vulnerabilidade;
- identificação de zonas passíveis de correção geoquímica, como solos deficientes ou anormalmente enriquecidos em elementos maiores e traços, ou rios e reservatórios quimicamente poluídos.

Os dados analíticos e os produtos cartográficos gerados por trabalhos de prospecção geoquímica, com algumas adequações, permitem:

- conhecer o quimismo dos solos, orientando a aplicação de fertilizantes e de corretivos, de modo a contribuir para o aumento da produtividade agrícola nas regiões onde ocorrem rochas reconhecidamente pobres em micro e macronutrientes para a agricultura;
- delimitar áreas problemáticas para a saúde humana e vida animal, pela ocorrência de concen-

trações elevadas de elementos tóxicos, de origem natural ou artificial, tais como o flúor, chumbo, cádmio, arsênio, molibdênio, cobre e mercúrio. Lahermo *et al.* (1991) examinaram a ocorrência de F nas águas naturais da Finlândia e na África Oriental e suas relações com a incidência de fluorose dentária. Na Finlândia, apesar dos teores elevados de F nos granitos rapakivi, as águas superficiais e subterrâneas contêm cerca de 1-2 ppm F, o que contribui para a sanidade dentária da população. Já na África, o vulcanismo recente libera elevados teores de F para o ambiente. Além disso, os intensos processos de evapotranspiração fazem com que as águas concentrem o flúor em teores elevados atingindo 10-20 ppm, níveis considerados perigosos e propícios ao desenvolvimento de fluorose dentária e esquelética;

- detectar fontes poluidoras de origem urbana, rural e industrial, caracterizando quimicamente seus efluentes e delimitando a sua área de influência, como a mineração de carvão, unidades de processamento de produtos e insumos agrícolas, curtumes e indústrias cerâmicas. Nas regiões urbanas, a concentração de fontes domésticas e industriais de poluição aumenta continuamente e tem grande diversidade. Roquin e Zeegers (1987) mostraram que os solos cultivados de algumas áreas da Bretanha, França, são geralmente muito enriquecidos em P, bem como nos xistos Brioverianos de Loudeac. O teor médio de P em solos não-cultivados é de 315 ppm contra 770 ppm nos solos cultivados, o que evidenciaria a influência e a contaminação por fertilizantes.

12.1 Cartografia geoquímica como apoio ao mapeamento geológico

É bem conhecida a associação existente entre os teores dos elementos químicos e a natureza das rochas. Assim, alguns elementos mostram uma forte afinidade com rochas básicas, enquanto outros estão enriquecidos nas ácidas. Mesmo considerando as importantes influências do ambiente supergênico sobre o comportamento dos elementos, muitos trabalhos têm sido realizados usando amostragens extensivas de solos residuais, *till* glacial e sedimentos de drenagem para definir regiões com abundâncias ou carências de elementos isolados ou agrupados, que reflitam a composição litológica subjacente. Isso é particularmente útil em situações de espessas coberturas de solo ou coberturas inconsolidadas, vegetação densa e escassez de afloramentos, como no caso de regiões tropicais e sub-tropicais ou até mesmo glaciais.

Zeegers (1979) apresentou (tabela 12.1) os indicadores litológicos mais úteis para a situação ambiental e geoquímica da Guiana Francesa:

- o boro, em teores muito baixos (< 20 ppm) nos solos, indica a presença de qualquer tipo de rocha ígnea, e em teores muito elevados, indica a presença de ambientes de origem marinha, como folhelhos e arenitos muito argilosos, etc.;
- o bário, em teores relativamente elevados (>100 e = 200), indica a presença de rochas com altos conteúdos de minerais potássicos, como granitos alcalinos, arenitos arcósianos e folhelhos sericítico-ilíticos;

Tabela 12.1 – Critérios de seleção e correspondências geológicas supostas para os grupos geoquímicos definidos na Guiana Francesa. Seg. Zeegers (1979).

Grupo geoquímico	Critério de seleção	Possível correspondência geológica
1	B>10; Ba>100; Zn<20; Sr<70	Principalmente arenitos
2	B>10; Ba>100; Zn>20; Sr<70	Principalmente folhelhos
3	B<10; Ba<100; 15<Cu<60; 15<Zn<80; 15<Ni<60	Rochas intermediárias
4	B<10; B>150	K-granitos, granitos feldspatizados, migmatitos
5	B>10; Sr>100	Vulcânicas sódicas (?)
6	B<10; Ba<100; Ni>60	Rochas básicas
7	B<10; Ba<100; Cu<15; Ni<15; Zn<15	Rochas ácidas, granitos e riólitos

Obs.: teores em ppm

- cobre e níquel enriquecido sobre rochas com altos conteúdos de minerais ferromagnesianos e argilosos;
- o zinco é abundante em alguns folhelhos e rochas vulcano-sedimentares;
- estrôncio mostrou-se enriquecer sobre rochas vulcânicas sódicas.

Licht e Roquin (1992; 1994) apresentaram resultados de cartografia geoquímica multielementar realizada no prospecto Guaratubinha, Paraná, Brasil, em uma região subtropical com densa cobertura vegetal, espesso manto pedológico e raridade de afloramentos. A formação Guaratubinha compõe-se de uma associação de rochas sedimentares e vulcânicas (de intermediárias a ácidas) e repousa em discordância sobre os migmatitos e gnaisses do escudo. Todas as litologias são cortadas por diques de diabásio N35-50W. A fração <80 mesh de 1.000 amostras de sedimentos ativos de drenagem foi analisada para Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Fe, Mn, Be, Ca, Cr, Ga, Mg, Mo, Nb, Sn, Ti, V e Zr, As, Sb e Bi. Para evidenciar o fundo geoquímico de cada tipo litológico, os teores dos elementos foram padronizados (z_i). Esse indicador de contraste geoquímico caracterizou dois grupos de elementos, um com médias positivas (abundância) e outro com médias negativas (carência). Os gnaisses e migmatitos são caracterizados por: Fe, Mn, Mg, Ca, Cr, Ti, Cu, Co, Ni, Zr e V, o que reflete os anfíbolitos do embasamento e diques máficos. As rochas sedimentares têm fundo geoquímico pouco contrastado, com baixos As, Ca e Mg, mas com V e Bi elevados. A seqüência vulcânica ácida tem um fundo relativamente contrastado, com Nb, As, Sb e Ga elevados, e baixos Co, V, Mg, Ca, Mo, Ti, Fe, Ni, Cr, Zn e Mn. A seqüência vulcânica inter-

mediária caracteriza-se por teores baixos em Nb e As, e altos em Zn e Mo. A matriz de correlação aglutinou os elementos químicos da seguinte maneira: um grupo formado por Cu, Ni, Zn, Co, Mo e V, que caracteriza as litologias de composição básica e intermediária e mostra coeficientes de correlação sempre maiores que 0,5. Outro grupo é formado por As, Sn, Pb, Be, Nb, Bi e Sb, sendo característico dos litótipos ácidos e apresentando coeficientes de correlação tênues, sempre inferiores a 0,5. A cartografia geoquímica agrupou dois lotes de mapas que correspondem às duas grandes tendências de diferenciação do fundo geoquímico:

(a) elementos característicos das fácies básicas e intermediárias: Fe, Mg, Ca, Ti, Cu, Zr e V, além de Ni, Co, Zn e Cr;

(b) elementos Pb, Be, Sn, Nb e As, característicos dos litótipos ácidos.

Barbier (1979) apresentou como pode ser visto na tabela 12.2, os seguintes resultados do trabalho de cartografia geoquímica realizados no Maciço Central Francês, com dados coletados em trabalhos de prospecção geoquímica regional:

As características dos granitos a biotita, apresentados na tabela 12.3, podem ser resumidas como: teores baixos e zonados nos elementos de transição e Ba, valores elevados de Be e geralmente uma auréola de As, de dimensões variadas sobre o contato com as encaixantes.

Os granodioritos (Confolentais, Chirac e d'Availles-Saint-Germain) mostram fundos geoquímicos muito próximos das encaixantes, não se distinguindo nos mapas produzidos; os quartzodioritos mostram abundância em Fe (8%) e V (200 ppm), mas pobres em Ni e Cr.

Tabela 12.2 – Grupos de elementos característicos de ambientes geológicos nas proximidades do leucogranito aluminoso de Blond (rico em albita e muscovita) no maciço Central Francês. Dados de Barbier (1979).

Fe e P	Leucogranito de Blond.
Ni, Cr, Fe e V (negativos)	Quartzodioritos.
Ni, Cr e Cu	Níveis básicos da série metamórfica regional.
Fe e Be	No maciço granodiorítico, coincidem com anomalias gravimétricas negativas, sugerindo um ápice de leucogranito não-aflorante.

Tabela 12.3 – Grupos de elementos característicos de ambientes geológicos nas proximidades de maciços graníticos a biotita do maciço Central Francês. Dados de Barbier (1979).

Granitos de Châtaigneraie	V, Cr, Zn, Ni, Co, Cu e Fe	Definem regiões com teores mais baixos que os das séries metamórficas encaixantes.
	Be	Cartografa as regiões dos granitos a biotita.
	Cr, Zn e V (negativos)	Delimitam as regiões leuco e mesocráticas.
	As	Halos periféricos em alguns granitos.
Granitos do Mont Lozère	V, Cr, Zn, Ni, Co, Cu, Mn, Fe e Ba	Definem regiões com teores mais baixos que os das séries metamórficas encaixantes.
	Be	Teores mais altos que as encaixantes.
	As	Auréola no contato dos granitos com os micaxistos.
	Cr, V, Ni, Co, Zn, Fe, Mn e P	Teores pouco mais elevados definem um caráter menos leucocrático de um granito profiróide.
Batolito de Margeride	Cr, V, Ni, Co, Zn, Fe, Mn e P	Teores mais baixos que a encaixante xistosa.
	Be	Teores mais altos que as encaixantes.
	V, Cr, Ni e Co	Zonalidade com a borda mais enriquecida.
	As	Auréola no contato dos granitos com os xistos.

13 GLOSSÁRIO

- ambiente endógeno** – estende-se desde os níveis mais inferiores da Terra até a base da zona superficial, afetada por águas de percolação. Caracteriza-se por temperaturas e pressões elevadas.
- ambiente exógeno** – ocupa a zona superficial da crosta, afetada por águas de percolação. Caracteriza-se por pressões e temperaturas relativamente baixas.
- ambiente geoquímico** – a soma de todos os agentes físicos, químicos e biológicos que atuam sobre uma área.
- amostra** – em estatística é uma fração da população. Aquela porção de uma população que servirá como base para os dados que estejam sendo estudados.
- amostra aleatória** – uma porção de uma população na qual cada indivíduo tem a mesma chance estatística (igual probabilidade) de ser escolhido.
- amostra estratificada** – coleta de dados apenas em uma parcela selecionada do conjunto.
- amostra geoquímica** – fração de uma determinada população, caracterizada por N variáveis e atributos mensuráveis. Difere da amostra estatística por se constituir em apenas um indivíduo. É similar ao conceito estatístico de observação.
- amplitude** – a diferença numérica entre o maior e o menor valor.
- análise de Fourier** – uma técnica de representação de qualquer função matemática periódica, como uma série infinita expressa como a soma de séries de senos e cossenos. A comparação dos dados observados com os de uma série teórica, envolvendo o estudo do período, amplitude e fase dos harmônicos componentes das séries.
- análise de agrupamento** - técnica de estatística multivariada, usada para agrupar variáveis, segundo relacionamentos hierárquicos.
- análise de regressão** – técnica estatística utilizada para determinar a intensidade de associação de uma variável dependente, com uma ou mais variáveis independentes. Uma curva de regressão pode ser desenhada a partir da equação de regressão, determinada experimentalmente.
- análise de superfície de tendência** – uma avaliação do ajuste de dados a uma superfície matemática, por exemplo, um mapa de contorno formado por tais dados.
- análise de variância** – técnica estatística por meio da qual a soma das variâncias de um grupo de observações pode ser simultaneamente dividida em partes, que podem ser utilizadas para testar as diferenças existentes entre várias amostras ou populações, e para indicar a importância relativa das variáveis individuais, que afetam um ou mais dos atributos medidos.
- análise discriminante** – técnica estatística baseada na medida de uma variável para subdividir uma amostra em duas ou mais categorias, definidas e conhecidas a priori como diferentes .
- análise fatorial** – uma técnica estatística que identifica, em um grupo de dados, quanto cada uma das variáveis contribui para a variância total.
- anomalia** – um desvio da feição geoquímica normal ou teor de fundo.
- assimetria** – uma medida da forma de uma distribuição de frequência. Caso for positiva, tem o segmento mais longo (cauda) à direita, caso for negativa a cauda estará à esquerda.
- atributo** – uma variável qualitativa.
- background** – *ver* fundo geoquímico.
- clarke** – teor médio de um determinado elemento na litosfera.
- clarke de concentração** – teor médio de um elemento em um depósito mineral.
- coeficiente de variação** – medida percentual da divisão do desvio-padrão pela média aritmética (o mesmo que coeficiente de variabilidade).
- contraste** – razão entre o valor anômalo e o teor de fundo.
- correlação** - a medida da intensidade da associação de uma ou mais variáveis amostradas.
- correlação linear** – a intensidade de associação de duas variáveis por meio de um relacionamento retilíneo. Caso for perfeita ($r = 1$ ou $r = -1$), o valor de uma va-

- riável é perfeitamente predizível para quaisquer valores da outra; caso ausente ($r = 0$), não é possível qualquer previsão a partir da outra variável.
- covariantes** – variáveis cujas distribuições são relacionadas.
- curtose** – a medida da agudeza de uma distribuição de frequência. Se a curva for mais achatada que a distribuição normal, a curva é platicúrtica, caso contrário, será leptocúrtica.
- curva de isoteor** – contorno de mesmo teor da variável, utilizada para representar sua distribuição nos mapas geoquímicos. Também denominada isógrada e isopleta.
- desvio** – diferença entre o valor da média e o de cada indivíduo.
- desvio-padrão** – uma medida estatística da dispersão. A raiz quadrada da média dos quadrados dos desvios de cada observação com relação à média.
- diagrama de dispersão** – gráfico n-dimensional para locação de observações dos valores correspondentes de N variáveis correlacionadas (o mesmo que diagrama de nuvem de pontos ou diagrama de espalhamento).
- dispersão** – em estatística, espalhamento da amplitude ou abertura dos valores de um grupo (veja desvio-padrão).
- dispersão geoquímica** – redistribuição dos elementos por agentes químicos, físicos e biológicos.
- dispersão primária** – dispersão dos elementos químicos por efeito dos processos endógenos.
- dispersão secundária** – dispersão dos elementos químicos por efeito dos processos exógenos.
- distribuição** – em estatística, usado como sinônimo de densidade e função de densidade de frequência.
- distribuição binomial** – uma distribuição de frequência descontínua de eventos ou ocorrências com apenas dois resultados possíveis. Nessa distribuição, a probabilidade de ocorrência (ou não-ocorrência), permanece constante através de qualquer número de grupos de observações.
- distribuição de frequência** – em estatística, a função da densidade da população, ou gráfico ou tabela do número de observações de uma variável, caindo em classes ou categorias, mutuamente exclusivas e discretas.
- distribuição de frequência acumulada** – uma curva desenhada para representar a porcentagem de ocorrências de uma série de observações de uma variável, acima e abaixo de um dado ponto para todo o grupo de dados.
- distribuição logarítmica** – a distribuição de frequência que, ao ser desenhada em papel monolog, aparenta uma distribuição normal desenhada em papel gráfico aritmético. A distribuição estatística normal dos logaritmos dos valores originais.
- distribuição lognormal** – uma distribuição de frequência fortemente assimétrica. Pode ser normalizada com a conversão dos valores originais a seus logaritmos ou então pelo uso de uma escala logarítmica.
- distribuição normal** – uma distribuição de frequência que apresenta uma curva contínua, infinita e em forma de sino, simétrica em torno da média, moda e mediana, as quais são iguais apenas nessa distribuição (= distribuição Gaussiana ou de Gauss).
- distribuição polimodal** – uma distribuição de frequência caracterizada por duas ou mais classes de observações que têm frequências elevadas, em comparação a outras imediatamente adjacentes.
- elemento farejador** – elemento menor ou traço associado à mineralização e que pode ser utilizado para localizá-la.
- elemento indicador** – elemento maior no minério utilizado para localizar a mineralização.
- erro** – em estatística, se uma hipótese é realmente correta, mas alguém conclui que é falsa, incorre em um erro do tipo I (= erro alfa). Se a hipótese é realmente falsa e alguém conclui que é correta, incorre em um erro do tipo II (= erro beta).
- erro-padrão** – uma medida da exatidão da média de uma amostra como estimador da média da população. Calculado pela divisão do desvio-padrão pela raiz quadrada do número de observações de uma variável amostrada (= erro-padrão de estimativa).
- erro provável** – área sob a curva de distribuição de frequência em uma distribuição assumida como normal. Em qualquer um dos lados da média aritmética, usualmente a média + 0,674 desvio-padrão representam 50% dos dados.
- erro sistemático** – um erro de medida não devido ao acaso (ao contrário do erro aleatório). Por exemplo, uma seqüência de pesagem incorreta em uma balança.
- estatística** – (1) ciência pura e aplicada, de criação, aplicação e desenvolvimento de técnicas tais que seja possível o cálculo da incerteza de inferências numéricas; (2) números que descrevem dados, tomados de qualquer população amostrada; (3) a arte de reduzir dados numéricos e seus inter-relacionamentos a um sumário compreensível de parâmetros.
- eventos independentes** – aqueles que ocorrem em qualquer processo aleatório, com dois resultados possíveis que devem ser iguais.

- extrapolação** – estimação do valor de uma variável, baseado em valores conhecidos apenas em um lado do valor conhecido.
- fundo geoquímico** – a faixa de variação normal de ocorrência dos teores de um elemento em um dado ambiente geoquímico (em inglês = *background* e em francês = *fond géochimique*).
- hidrólise** – reações químicas de íons solúveis e silicatos com água, com produção de íons H^+ e OH^- . Podem ser produzidos argilominerais ou hidróxidos pouco solúveis.
- histograma** – uma representação gráfica da distribuição de frequência com grupos de barras verticais. Difere de um gráfico de barras, já que não existem espaços vazios entre as barras, quando todas as classes estiverem representadas. O eixo x representa a amplitude subdividida em intervalos de classe iguais e subseqüentes. O eixo y representa a frequência percentual de ocorrência.
- intemperismo** – modificações físico-químicas que afetam as rochas, pela ação dos agentes físicos, químicos e biológicos.
- interpolações** – estimativa do valor de uma variável, baseada em dois ou mais pontos circundantes. É usada para determinar pontos intermediários em uma curva.
- intervalo de confiança** – o intervalo compreendido entre os limites de confiança de uma curva de distribuição de frequência.
- isógrada** – ver curva de isoteor.
- isopleta** – ver curva de isoteor.
- levantamento biogeoquímico** – coleta de amostras de tecidos de organismos vivos para análise em exploração geoquímica.
- levantamento geobotânico** – reconhecimento de variedades morfológicas de plantas (espécies indicadoras, formas anãs, ou singularmente coloridas) que ocorrem onde certo elemento ou grupo de elementos são concentrados, visando principalmente usado para a localização de jazimentos minerais, mas também outras finalidades.
- limiar** – o limite superior dos valores do teor de fundo e que define amostras e/ou áreas anômalas.
- limites de confiança** – os limites que devem conter um dado parâmetro com uma certa probabilidade.
- limites de detecção** – o menor e o maior teores que podem ser medidos por um dado método analítico.
- média aritmética** – a soma dos valores de uma variável obtidos em um grupo de indivíduos, dividida pelo número de indivíduos; é o significado usual para o termo "média".
- média geométrica** – a raiz enésima do produto do valor de N observações de uma variável.
- mediana** – o valor da observação central de uma série ordenada de forma crescente.
- metal solúvel** – a parte do teor total de um cátion em uma dada amostra, passível de extração por extratores fracos ou seletivos. Representado por $CxMe$.
- metal total** – a concentração de um cátion obtida por ataque forte ou total em uma amostra geoquímica. Representado por Me .
- mobilidade** – facilidade com que um elemento químico se move em um ambiente específico, e que depende diretamente de propriedades do elemento e das características do ambiente.
- multivariado** – algum fator relacionado a mais de duas variáveis independentes.
- nível de significância** – a probabilidade com a qual a hipótese estatística será rejeitada quando ela for de fato verdadeira. A probabilidade de ser cometido um erro do tipo I.
- organismo concentrador** – flora ou fauna que concentra, seletivamente em seus tecidos, um ou mais elementos químicos.
- paisagem geoquímica** – o conjunto de variações nos teores químicos de determinada região, incluindo teor de fundo e anomalias.
- parâmetro** – valor verdadeiro de uma variável para toda a população.
- permutação** – qualquer arranjo diferente de um grupo de objetos.
- plantas indicadoras** – espécies vegetais que podem subsistir somente em áreas de altas concentrações de elementos-traço específicos.
- poder de um teste** – a probabilidade de rejeitar uma hipótese estatística quando ela for falsa. A unidade menos a probabilidade de ser cometido um erro do tipo II (= poder, eficiência).
- ponderação** – uma técnica estatística usada para variar a proporção com que diferentes dados contribuem para algum resultado calculado; a adição proposital de uma tendência estatística.
- ponto central da amplitude** – o ponto de menor valor de uma série, acrescido da metade da amplitude.
- população** – em estatística, aquele grupo teórico de indivíduos ou itens que são capazes de ser medidos em um ou mais aspectos. Todos os valores possíveis de uma variável, finita ou infinita, contínua ou discreta.
- potencial hidrogeniônico** – é a medida da atividade de íons H^+ na solução. Também denominada de acidez do meio. Designado por pH, é o logaritmo negativo da atividade de H^+ .
- potencial redox** – é o potencial de oxidação-redução de um sistema, medido em milivolts. É denominado de Eh.
- precisão** – é a capacidade de repetir resultados (= reprodutibilidade).
- probabilidade** – é o número de vezes que uma determinada observação ou valor pode ocorrer, quan-

- do um número muito grande de seleções aleatórias é realizado. É igual à frequência de uma dada observação na população.
- processo determinístico** – o processo que apresenta um relacionamento fixo entre a variável dependente e a independente (antônimo de processo estocástico).
- processo estocástico** – aquele onde a variável dependente é aleatória, fazendo com que a previsão também seja aleatória.
- província biogeoquímica** – uma região caracterizada por flora e fauna específicas, adaptadas às anormalidades geoquímicas daquela província.
- província metalogenética** – região da crosta terrestre, que contém uma ou várias assembléias minerais específicas e características.
- relevo geoquímico** – o conjunto de variações da paisagem geoquímica.
- sensibilidade analítica** – capacidade de um método analítico de detalhar faixas de teores.
- sensitividade analítica** – limite inferior ou superior de detecção de um método analítico (= limite de detecção).
- série de tempo** – em estatística, uma distribuição de frequência na qual a variável independente é o tempo.
- tendência central** – qualquer medida indicativa de um ponto em uma distribuição, ao redor do qual as observações tendem a se agrupar. A localização do ponto central da distribuição é, por vezes, denominado de valor central.
- teste de Student** – teste estatístico usado para comparar médias de amostras e populações (= teste t).
- teste F de distribuição** – um teste estatístico para a igualdade das variâncias da amostra e da população (= teste F).
- teste qui-quadrado** – teste estatístico que por meio da comparação dos valores esperados e observados para qualquer variável, em qualquer distribuição de frequência, fornece a qualidade de ajuste, associação ou comunalidade em uma população. É o teste usado para determinar a equivalência de amostras observadas com uma população hipotética.
- teste t** – ver teste de Student.
- variância** – uma medida estatística da dispersão. A média dos quadrados dos desvios de cada observação em relação à média.
- variável** – qualquer quantidade mensurável ou mutável.
- variável georreferenciada** – medida de uma variável qualquer, referenciada espacialmente a um sistema de coordenadas.

14 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADDAS, W. Preâmbulos de um estudo orientativo de prospecção geoquímica no vale do Ribeira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA 30, 1978. Recife. *Anais Recife*: SBG, 1978. V. 5. p. 1945-1959.
- ALECRIM, J.D. *Analyse multivariable et cartographie automatique en prospection géochimie stratégique: sédiments de ruisseau de Cristiano Otoni, MG – Brésil*. Nancy, 1990. 260 p. Tese (Doutorado) INPL.
- , ROYER, J.J. As "outliers" nas distribuições mono-variáveis: uma técnica para o tratamento de dados em prospecção geoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, 1991. São Paulo. *Resumos do 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*. São Paulo: SBGq/SGP. 1991. V. 2, p. 468-473.
- AMERICAN GEOLOGICAL INSTITUTE. *AGI data sheets*. Falls Church: AGI, 1965. 104 p.
- ANDREOTTI, J.L.S. Resíduos de análise de superfície de tendência: aplicações à prospecção geoquímica de fluorita, SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, 1991. São Paulo. *Resumos do 3º Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1º Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*. São Paulo: SBGq/SGP. 1991. V. 2, p. 480,485-486.
- ANDREWS-JONES, D.A. The application of geochemical techniques to mineral exploration. *Mineral Industries Bulletin*, Colorado School of Mines. 1968 V. 2, n. 6, p. 1-31.
- ARAÚZ, A.J. *Evaluation of stream sediments in areas of known mineralization, San José and Talamanca Quadrangles, Costa Rica LA-10840-T*. Golden, 1986. 139 p. Tese (Master of Sciences Geology). Colorado School of Mines.
- BANDEIRA DE MELLO, C.S. Resultados obtidos com amostragem de solos hidromórficos e de seepage e sua contribuição na avaliação de depósitos de sulfetos sedimentares. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3. Ouro Preto. 1988. *Rev. Escola de Minas*, Ano 52, v. 41, n. 1-4, Ouro Preto: Soc. Bras. Geologia. 1988. p. 033-046.
- BARBIER, J. Images géochimiques du socle hercynien dans le Massif central français. *Bulletin BRGM*. 1979. Sec II, n. 2-3, p. 175-194.
- BARBOSA, R.M., LINHARES, P.S. Utilização de medidas de pH na prospecção para fósforo na região de Ipirá e riachão do Jacuípe, Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978. Recife. *Anais Recife*: SBG, 1978. V. 5, p. 1980-1983.
- BARRINGER RESEARCH Ltd. *Geochemical studies in Central-West Brazil Final report of the Pilot Phase of the Projeto Geofísico Brasil-Canadá*. Toronto: 1976. 209 p., anexos.
- BELL, H. Geochemical reconnaissance using heavy minerals from small streams in central South Carolina. *U.S. Geol. Survey Bull.* 1404. 23 p.
- BERTRANEAU, J. et al. *Estado actual del desarrollo de la prospeccion geoquimica multielementos*. Caracas: A.G.I.D. 1977.
- BEUS, A.A. *Geochemistry of the lithosphere*. Moscow: MIR Publ. 1976. 367 p.
- , GRIGORIAN, S.V. *Geochemical exploration methods for mineral deposits*. Wilmette: Applied Publish. Ltd. 1977. 287 p.
- , YANISHEVSKI, E.M. *On the methods and organization of the geochemical prospecting*. In: INTERREGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. Moscow. Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration. Moscow: State Geological Committee of the USSR. 1965.
- BIONDI, J.C. *Depósitos minerais metálicos de filiação magmática*. São Paulo. T.A. Queiroz/Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. 1986. 602 p. tabelas.
- BISTE, M. Application of various geochemical proximity indicators to the tin favourability of south Sardinian granites. *Journal of Geochemical Exploration*. 1981 V. 15, p. 295-306.
- BJÖRKLUND, A., LUMAA, M. Representations of regional, local and residual variability of geochemical data by means of filtering techniques. In: INTERNATIONAL

- SYMPOSIUM ON METHODS OF APPLIED GEOCHEMISTRY, 2, Irkutsk, 1981. *Proceedings of the Second International Symposium on Methods of Applied Geochemistry* Irkutsk: 1981.
- , GUSTAVSSON, N. Visualization of geochemical data on maps: new options. *Journal of Geochemical Exploration*. 1987. V. 29, n. 1-3, p. 89-103.
- BØLVIKEN, B. A statistical approach to the problem of interpretation in geochemical prospecting. *Can. Inst. Min. and Metallurgy*. 1971. Spec. Vol. 11, p. 564-567.
- BONHAM-CARTER, G.F., ROGERS, P.J. ELWOOD, D.J. Catchment basin analysis applied to surficial geochemical data, Cobequid Highlands, Nova Scotia. *Journal of Geochemical Exploration*. 1987. V. 29, p. 259-278.
- BOWEN, N.L. *The evolution of the igneous rocks*. New York: Dover Publ. Inc., 1956. 332 p.
- BOYLE, R.W. The use of major elemental ratios in detailed geochemical prospecting utilizing primary halos. *Journal of Geochemical Exploration*. 1974. V. 3, p. 345-369, 1974.
- . Geochemistry overview. *Geological Survey of Canada Economic Geology Report*. 1979. n. 31, p. 25-31.
- . Geochemical methods for the discovery of blind deposits. Part 1. *CIM Bull.* 1982. V. 65, n. 844, p. 123-142, ago.
- . Geochemical methods for the discovery of blind deposits. Part 2. *CIM Bull.* 1982. V. 75, n. 845, p. 113-132, set.
- . The prospect for geochemical exploration – predictable advances and new approaches. *Journal of Geochemical Exploration*. 1984. V. 21, p. 1-18.
- BRADSHAW, P.M.D., CLEWS, D.R., WALKER, J.L. *Exploration Geochemistry*, Canada: Barringer Research. 1972. 49 p.
- , THOMPSON, I. The application of soil sampling to geochemical exploration in nonglaciated regions of the world. Geological Survey of Canada. *Economic Geology Report*. 1979. n. 31, p. 328-338.
- BRIM, R.J.P. Prospecção geoquímica. In: *Métodos e técnicas de pesquisa mineral*. Brasília: MME/DNPM. 1985. p. 219-291.
- . *Comparação entre amostragens de sedimentos de corrente para prospecção geoquímica* Proposta para o desenvolvimento de trabalho técnico-científico. Programa Levantamentos Geológicos Básicos. (s.n.t.)
- . *Calibração analítica para prospecção geoquímica* Proposta para o desenvolvimento de trabalho técnico-científico. Programa Levantamentos Geológicos Básicos. (s.n.t.)
- . *Estudos orientativos – uma filosofia e uma sugestão para sua aplicação*. Brasília. 20 p., anexos. (s. n. t.)
- BRUDIN, N.H., NAIRIS, B. Alternative sample types in geochemical prospecting. *Journ. of Geoch. Exploration*. 1972. 1, p. 7-46.
- BRUNI, D.C., da SILVA, V.C. Geoquímica piloto para chumbo em solo residual – área da ocorrência do morro dos Gomes – Bahia. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978. Recife. *Anais*, Recife: SBG, Recife. 1978. V. 5, p. 2015-2030.
- , DELGADO, I.M. Considerações sobre uma prospecção geoquímica em solo residual de rocha máfica mineralizada – vale do rio Curaçá – Ba. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, 1974. Porto Alegre. *Anais* Porto Alegre: SBG. 1974. V. 7, p. 11-26.
- BUCKMAN, H.O., BRADY, N.C. *Natureza e propriedade dos solos*. Rio de Janeiro: Liv. Freitas Bastos S.A. 1974. 594 p.
- BUTENUTH, C. *Analyse d'un jeu de données géochimiques multiéléments du Harz (RFA) par variogrammes et composantes principales S-220/87/G*. Fontainebleau: CG. 1987. 49 p.
- BUTT, C.R.M, GOLE, M.J. Helium in soil and overburden gas as an exploration pathfinder – an assessment. *Journal of Geochemical Exploration*. 1985. V. 24, n. 2, p. 141-173.
- CAGATAY, M.N., BOYLE, D.R. Geochemical prospecting for volcanogenic mineralization, Turkey. *Journal of Geochemical Exploration*. 1977. V. 8, p. 49-71.
- CAMERON, E.M. Geochemical exploration methods for massif sulphide mineralizations in the Canadian Shield. In: ELLIOT, I.L., FLETCHER, W.K. (ed.) *Geochemical Exploration 1974*. Ottawa. Proceedings of the Fifth International Geochemical Exploration Symposium: The Assoc. Explor. Geochemists. Vancouver: Elsevier. 1975. p. 21-49.
- CARPENTER, R.H., HAYES, W.B. Fe-Mn oxide coatings in routine geochemical surveys. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 277-282.
- CHAFFEE, M.A. Distribution and abundance of gold and other selected elements in altered bedrock, Empire Mining District, Clear Creek County, Colorado. *Geol. Surv. Bull* 1278-C. Washington: USGS. 1972. 23 p.
- . Geochemical exploration techniques applicable in the search for copper deposits. *U.S. Geol. Survey Prof. Paper 907 - B*. Washington, 1975.
- CHAO, T.T. Use of partial dissolution techniques in geochemical exploration. *Journal of Geochemical Exploration*. 1983. V.20, p.101-135.

- , THEOBALD, P.K, Jr. The significance of iron and manganese oxides in geochemical exploration. *Economic Geology*. 1975. V. 71, p. 1560-1569.
- CLARK, I. *Practical geostatistics*. Londres: Applied Sciences Publ. 1979. 128 p.
- CLEMENTE, A. *Curso de análise estatística multivariada*. Curitiba: IPARDES. 1987. 105 p.
- CLEWS, D.R. Geochemical prospecting in the Ruwenzori Mountains, Uganda, East Africa. In: INTER-REGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. Moscow. *Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration*. Moscow: State Geological Committee of the USSR. 1965.
- CLIFTON, H.E.; HUNTER, R.R.; SWANSON, F.J., PHILLIPS, R.L. Sample sizes and meaningful gold analysis. *USGS Prof. Paper*. 625 C. 1969.
- CLOSS, L.G. *Geochemical exploration for base and precious metals*. Golden: Colorado School of Mines. Notas de aula. Natal. 1986. 118 p.
- , HOFFMAN, S.J., LAVIN, O.P. Workshop on design and interpretation of geochemical surveys. In: INTERNATIONAL GEOCHEMICAL EXPLORATION SYMPOSIUM, 13. 1989. Rio de Janeiro. *Anais Rio de Janeiro: SBGq-AEG*. 1989.
- COMPANHIA BRASILEIRA DO COBRE. *Projeto Rio Camaquã - mapas geoquímicos*. Porto Alegre: Companhia Brasileira do Cobre. 1981. Inédito.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. *Projeto geoquímica na área de Guaratubinha-Pien*. São Paulo: DNPM/CPRM. 1980. 6 V., anexos.
- . *Projeto Fluorita no sudeste de Santa Catarina*. Porto Alegre: CPRM/DNPM. 1985. 3 V. anexos.
- COMPTON, R.R. *Manual of field geology*. 4. ed. New York: John Willey Sons. Inc. 1967. 378 p.
- COPPENS, R. *Statistiques élémentaires appliquées aux sciences de la terre*. Orléans: Institut National Polytechnique de Lorraine. 1977. 219 p.
- CUNHA, M.C.L. Prospecção biogeoquímica para cobre em Cerro dos Martins e mina do Seival - Caçapava do Sul, RS. *Acta Geologica Leopoldensia*. São Leopoldo. 1980. V. 4, n. 8, p. 95-108.
- DANDJINO, T.M. *Télé-détection des paysages latéritiques* Traitement d'images, et synthèse des données multisources. Strasbourg. 1988. Tese (Doutorado) Université Louis Pasteur - Inst de Géologie.
- DANZA ÉRRICO, J.C. *Elementos de geoestatística*. Poços de Caldas: Alcoa Alumínio S.A. 1984. 114 p.
- DAVID, M. *Geostatistical ore reserve estimation*. Amsterdam: Elsevier. 1977. 364 p.
- DAVIS, J.C. *Statistics and data analysis in geology*. New York: John Willey & Sons., Inc. 1973. 550 p.
- DI ZHOU. Robust statistics and geochemical data analysis. *Mathematical Geology*. 1987. n. 3, V. 19, p. 208-218.
- DIJKSTRA, H.J., VAN DEN HULL, BILL, E. Experiments of the usefulness of some selected chemical quantities exploration in a former mining district. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p 283-288.
- DUTRA, B.S. *Bibliografia e índice da geoquímica no Brasil, 1805-1979* Belo Horizonte: Soc. Brasil. Geol./CTCGq. 1981. p. 61. (Publicação Especial, 1.)
- DUTRA, C.V. Análise espectroquímica quantitativa ou semiquantitativa - o que se deve esperar das duas técnicas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3. 1985. Ouro Preto. *Rev. Escola de Minas*. Ouro Preto. 1985. Ano 52, v. 41, n. 1-4. p. 47-58.
- EREMEYEV, A.N. Methods of deep geochemical search for buried deposits by the secondary dispersion haloes. In: INTER-REGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. Moscow. *Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration*. Moscow: State Geological Committee of the USSR. 1965.
- FERREIRA, M.L., LIMA, O.M.B. Processo de classificação. In: FAISSOL, S. (org.) *Tendências atuais na geografia urbano/regional - Teorização e quantificação* Rio de Janeiro: Fundação IBGE 1978. p. 113-132.
- FLETCHER, W.K. Analytical methods in geochemical prospecting. In: GOVETT, G.J.S. (ed.) *Handbook of Exploration Geochemistry* Amsterdam: Elsevier. 1981. V. 1. 255 p.
- . Analysis of soil samples. In: FLETCHER, W.K. et al. *Exploration geochemistry: design and interpretation of soil surveys*. Chelsea: Society of Economic Geologists. 1986. 180 p. p. 97-115. (Rev. in *Econ. Geology*. v 3.)
66. FONSECA, E.M.C., PINTO, M.S. *Uso do limiar de anomalia em prospecção geoquímica - visão geral e alguns comentários* Lisboa: Serv. Geol. Portugal. Comunicação. 1967.
- FORTECUE, J.A.C. Regional geochemical mapping. In: *Ontario Geological Survey Spec. Vol. V. 4*. Cap. 27. Ontario. (s.n.t.)
- . *Environmental geochemistry - a holistic approach*. New York: Springer Verlag. 1980. 347 p.
- . *A standardized approach to the study of the geochemistry of humus. Williams property, Hemlo*.

- Tunder Bay District Ontario*: Ontario Geol. Survey. Map 80 754 Geochemical series. 1985. 1 mapa.
- FORTESCUE, J.A.C. Landscape geochemistry: retrospect and prospect – 1990. *Applied Geochemistry*. 1992. V. 7, p. 1-53.
- FRITZSONS Jr, O., BIONDI, J.C., PIEKARZ, G.F. *Verificação de anomalias geoquímicas nas áreas Capivari-Pardo e antiforme Setuva*. Curitiba: MINEROPAR. 1985. 4 v. Relat. interno.
- FRIZZO, S.J. Proposta de um banco de dados: informações de orientação geoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, 1991. São Paulo. *Resumos do 3 Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1 Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*. São Paulo: SBGq/SGP. V. 2, p. 452 - 454.
- GARRET, R.G. Sampling methodology. In: GOVETT, G.J.S. (ed.) *Handbook of exploration geochemistry*. Amsterdam: Elsevier. 1981. V. 2, p. 83-107.
- . A cry from the heart. *Explore*, The Assoc. of Explor. Geochemists. 1989. n. 66.
- GASPARRINI, C. Fire assay: its potential and its limitations. *Mining Magazine*. 1993. V.169, n. 1, p. 31-35, jul.
- GLEESON, F.C. *Geochemistry applied to mineral exploration – a review of some techniques applicable to Brazil*. Brasília: MME/DNPM. 1972. 27 p. fig.
- . *Notes on processing geochemical data*. Brasília: MME/DNPM. 1973. 93 p.
- GOLDEN SOFTWARE INC. *Surfer v.4 – Reference Manual* Golden Software Inc. Golden. 1991.
- GOLEVA, G.A. Hydrogeochemical methods of exploration. In: INTER-REGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. *Moscow. Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration*. Moscow: State Geological Committee of the USSR. 1965.
- GOVETT, G.J.S. Detection of deeply buried and blind sulphide deposits by measurement of H⁺ and conductivity of closely spaced surface soil samples. *Journal of Geochemical Exploration*. 1976. V. 6, p. 359-382.
- . Rock geochemistry in mineral exploration. In: GOVETT, G.J.S. (ed.) *Handbook of exploration geochemistry*. Amsterdam: Elsevier. 1983. V. 3, 461 p.
- , NICHOL, I. Litho-geochemistry in mineral exploration. In: HOOD, P.J. (ed.) *Geophysics and geochemistry in the search of metallic ores* Geol. Surv. of Canada. Econ. Geol. Report 31. 1979. p. 339-362.
- GRABOVSKAYA, L.I. Biogeochemistry for prospecting. In: INTER-REGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. *Moscow. Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration*. Moscow: State Geological Committee of the USSR. 1965.
- GRANIER, C.L. *Introduction a la prospection géochimique des gîtes métallifères*. Paris: Masson. 1973.
- GREEN, P.M. Digital image processing of integrated geochemical and geological information. *Journ. Geol. Soc. London*. 1984. V. 141, p. 941-949.
- GRIGORIAN, S.V. Primary geochemical halos in prospecting and exploration of hydrothermal deposits. *Int. Geol. Rev.* 1974. 16, 12-25.
- GROSSI SAD, J.H. *Fundamentos sobre a variabilidade dos depósitos minerais*. Rio de Janeiro: DNPM/CPRM-Geosol. 1986. 141 p., il, tab. apênd.
- GUIGES, J., DEVISMES, P. *La prospection minière a la batée dans le massif Armoricaín*. Paris. BRGM. 1969. 171 p.
- GUNDOBIN, G.M. Peculiarities in the zoning of primary halos. *Journal of Geochemical Exploration*. 1984. V. 21, p. 193-200.
- HALLESTEIN, C.P., PEDERSEN, J.L., STENDAL, H. Exploration for scheelite in East Greenland – a case study. *Journal of Geochemical Exploration*. 1981. V. 15, p. 381-392.
- HAWKES, H.E., WEBB, J.S. *Geochemistry in mineral exploration* New York: Harper & Row. 1962. 415 p.
- HOFFMAN, S.J. *Writing geochemical reports*. Vancouver: The Assoc. of Explor. Geochemists. Spec. 1986. Vol. 12. 29 p.
- , THOMPSON, I. Models, interpretation and follow-up. In: FLETCHER, W.K. et al. *Exploration geochemistry: design and interpretation of soil surveys*. Chelsea: Soc. of Econ. Geol. 1986. 180 p. p. 117-128. (Rev. in *Econ. Geology*, V. 3).
- HOWARTH, R.J. Mapping. In: GOVETT, G.J.S. (ed.) *Handbook of exploration geochemistry*. Amsterdam: Elsevier. 1981. V 2. p. 111-206.
- . Statistical applications in geochemical prospecting: a review of recent development. *Journal of Geochemical Exploration*. 1984. V. 21, p.41-61.
- . Mapping. In: GOVETT, G.J.S. *Handbook of Exploration Geochemistry*. V. 2. Statistics and data Analysis in Geochemical prospecting. Elsevier. Amsterdam. 1983. p. 111-206.
- , MARTIN, L. Computer based techniques in the compilation, mapping and interpretation of exploration geochemical data. In: HOOD, P.J. (ed.) *Geophysics and geochemistry in the search of me-*

- tallic ores*. Geol. Survey of Canada, Econ. Geol. Report 31. 1979. p. 545-574.
- , SINDIG-LARSEN, R. Multivariate analysis, em GOVETT, G.J.S. *Handbook of Exploration Geochemistry*. V. 2. Statistics and data Analysis in Geochemical prospecting. Elsevier. Amsterdam. 1983. p. 207-292.
- JENNE, E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Amer. Chem. Soc.* 1968. V. 73, p. 337-387. (Advances in Chemistry Series.)
- JOURNAL, A.G., HUIJBREGTS, C.J. *Mining geostatistics*. New York: Academic Press. 1978. 600 p.
- KAUTSKY, G., BÖLVIKEN, B., BERGSTRÖM, J., BJÖRK-LUND, A., KONTIO, H., LEHMUSPELTO, P., LINDHOLM, T., MAGNUSSON, J., OTTESEN, R.T., STEENFELT, A., VOLDEN, T. *Geochemical atlas of Northern Fennoscandia. Scale 1:4.000.000* Uppsala: Geological Survey of Sweden. 1986. 18 p. 155 mapas.
- KHETAGUROV, G.V., REKHVIASHVILI, K.L., SHCHEPETOVA, L.V. Zonal distribution of lead, zinc, copper, silver, cobalt and molybdenum in endogenous haloes and ores of some complex ore deposits in the northern Caucasus. *Geochem. Int.* 1970. 7, 764-774.
- KOCH Jr., G.S., LINK, R.F. *Statistical analysis of geological data* New York: John Willey & Sons Inc. 1971. 2v.
- KOLJONEN, T. *The geochemical atlas of Finland, Part 2: Till* Espoo: Geological Survey of Finland. 1992. 218 p., anexos.
- KOSAKEVITCH, A. "Chapeaux de fer": problèmes de définitions et de nomenclature pratique. *Bull. BRGM*. 1979. Sec II, n. 2-3, p. 141-149.
- KOSTIKOV, A.T., RABINOVICH, S.G., ROSSMAN, R.I., SAVINSKIY, I.D., FROLOV, G.I. An estimate of the level of intersection of mineralization based on geochemical data using the method of pattern recognition. *Intern. Geol. Review*. 1978. V. 21, n. 3.
- KRAUSKOPF, K.B. *Introdução à geoquímica*. São Paulo: Ed. Polígono – Ed. USP. 1972. 2 V.
- KREITER, V.M. *Geological prospecting and exploration*. Moscow: MIR Publ. 1968. 383 p.
- KUZVART, M., BÖHMER, M. *Prospecting and exploration of mineral deposits*. Amsterdam: Elsevier. 1978. 431 p.
- LAHERMO, P., SANDSTRÖM, H., MALISA, E. The occurrence and geochemistry of fluorides in natural waters in Finland and East Africa with reference to their geochemical implications. *Journal of Geochemical Exploration*. 1991. V. 41, n. 1/2, p. 65-79.
- LAMBERT, R., SAGATZKY, M.J. *Manuel du prospecteur*. BRGM. (s.n.t.)
- LANDIM, P.M.B. *Análise de dados multivariantes em geologia* Rio Claro: UNESP. 1984. 80 p.
- LAVILLE-TIMSIT, L., LELEU, M., WILHELM, E. Note préliminaire sur le comportement des éléments Cu, Pb, Zn, Ag, Mn, As, Bi lors de l'alteration supergène d'une minéralisation sulfurée. *Bull. Soc. Géol. France*. 1976. V. 7, tome 18, n. 1, p. 101-105.
- LEAKE, R.C., SMITH, R.T. A comparison of stream sediment sampling methods in parts of Great Britain. In: ELLIOT, I.L., FLETCHER, W.K. (ed.) *Geochemical Exploration 1974*. Ottawa. Proceedings of the Fifth International Geochemical Exploration Symposium: The Assoc. Explor. Geochemists. Vancouver: Elsevier. 1975. p. 579-594.
- LEPELTIER, C. A simplified statistical treatment of geochemical data by graphical representation. *Econ. Geol.* 1969. V. 64, p. 538-550.
- LEVI, F., MELFI, A.J. Geochemical and mineralogic studies on the first stage of weathering of basic and related rocks. Part 2. Geochemical Study. *Rev. Brasil. Geociências*. 1972. V. 2, n. 1, p. 1-7.
- LEVINSON, A.A. *Introduction to exploration geochemistry*. Maywood: Applied Publ. 1974. 605 p.
- LEWIS Jr., R.W. Evaluation of statistical methods used in geochemical prospecting. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, 1984. Rio de Janeiro. *Anais Rio de Janeiro: Soc. Bras. Geologia*. 1984. p. 4570-4578.
- LICHT, O.A.B. *Prospecção geoquímica aplicada à pesquisa de sulfetos não-aflorescentes, associados a rochas sedimentares eopaleozóicas na região da fazenda Santa Maria, Caçapava do Sul, RS* Porto Alegre: UFRGS 1982. 119 p. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica). Curso de Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- . *Considerações e recomendações acerca da metodologia de prospecção por geoquímica de solos no projeto Estanho*. Curitiba: MINEROPAR. 1985. 19 p. anexos. Rel. interno.
- . *Estudos geoquímicos orientativos de solos na área do granito Rio Abaixo, Rio Branco do Sul, PR*. Curitiba: MINEROPAR. 1985. 11 p. anexos. Rel. interno.
- , *Interpretação dos dados de geoquímica de solos – Projeto Estanho – Cantagalo*. Curitiba: MINEROPAR. 1986. 14 p., mapas. Rel. interno.
- , (coord.) *Cadastramento dos projetos de prospecção geoquímica executados no estado do Paraná*. Curitiba: MINEROPAR. 1987. 135 p.
- , RAMOS, M.M. *Levantamento geoquímico de detalhe na área da Barra do Itaipapuã, PR*. Curitiba: MINEROPAR. 1982. 8 p., 1 mapa. Rel. interno.
- , OLIVEIRA, L.M. *Prospecção geoquímica de minerali-*

- zações estaníferas na região de Capivari-Pardo, Paraná, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 2, 1989. Rio de Janeiro. *Anais* Rio de Janeiro: SBGq. 1989. p. 99-121.
- , ROQUIN, C. *Traitement et interpretation des analyses multiélémentaires des sédiments de ruisseau du prospect Guaratubinha*. Etat du Paraná. Brésil. Strasbourg: CNPq/RHAE – CNRS/CGS., 1992. 83 p. Rapport de Stage.
- , ROQUIN, C. Filtragem, classificação e cartografia de dados geoquímicos multielementares na formação Guaratubinha, estado do Paraná, Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 38, 1994. Camboriú. *Anais* Camboriú: SBG. 1994. V. 3, p. 147-148.
- LINDQVIST, L., LUNDHOLM, I., NISCA, D., ESBENSEN, K., WOLD, S. Multivariate geochemical modelling and integration with petrophysical data. *Journal of Geochemical Exploration*. 1987. V. 29, n. 1/3, p. 279-294.
- LINHARES, P.S. Garantia de qualidade na prospecção geoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, 1991. São Paulo. *Resumos do 3 Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1 Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*. São Paulo: SBGq/SGP. 1991. V. 2, p. 559-561.
- LINS, C.A.C. Alguns aspectos da prospecção geoquímica no nordeste semi-árido do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33. Rio de Janeiro, 1984. *Anais* Rio de Janeiro: Soc. Brasil. Geologia. 1984. V. x, p. 4673-4680.
- LOVE, K. Closing the trapdoors of regression analysis. *Geobyte*. 1987. V. 2, n. 2, p. 18-21.
- MACEDO, A.B. *Exame de qualificação*. São Paulo. 1985. São Paulo: USP-Instituto de Geociências. 1985. 131 p.
- MADDOCK, J.E.L., DIAS, R. *Prospecção hidrogeoquímica para fluorita, no estado do Rio de Janeiro*. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3. Ouro Preto. 1988. *Rev. Escola de Minas*, Ano 52, v. 41, n. 1-4, Ouro Preto: Soc. Bras. Geologia. 1988. p. 174-188.
- MALAVOLTA, E. *A prática da calagem*. Sorocaba: Ind. Mineradora Pagliato. 1983. 44 p.
- MANSUR MARQUES, J.P., GUERRA, P.A.G., DA VINHA, C.A.G. *Sistema de avaliação de reservas de bens minerais na Nuclebrás*. Rio de Janeiro: Nuclebrás S.A. 1980. 37 p., anexos.
- MARANHÃO, R.J.L. *Introdução à pesquisa mineral*. Fortaleza: BNB-ETENE. 1982. 680 p.
- MARQUES, C.A.M. *Prospecção geoquímica*. Porto Alegre: UFRGS, s.d. 60 p., anexos. Notas de aula do curso de pós-graduação em geoquímica.
- MARTINS, C.R., HEINECK, C.A., RAPOSO, F.O., DAMIÃO, R.N. *Projeto Fluorita – relatório de reconhecimento geológico, prospecção geoquímica orientativa e perfil do distrito mineiro*. Niterói: DRM-RJ/CPRM-BH. 1982. 109p., mapas. (Bol. Téc. 1.)
- MASON, B. *Princípios de geoquímica*. Barcelona: Ed. Omega. 1960. 333 p.
- MASON, D.R. Chemical variations in ferromagnesian minerals: a new exploration tool to distinguish between mineralized and barren stocks in porphyry copper provinces. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p 243-250.
- MASON, K.L., FULL, W.E. Multivariate statistical techniques used in exploration. *Geobyte*, Fall'86. 1986. p. 40-86.
- MELCHER, G.C. Geochemical exploration in the Rio Ribeira de Iguape lead district, Brazil. In: CONGRESO GEOLOGICO INTERNACIONAL, 20, 1958. Ciudad de Mexico. 1958. *Anais* Simposio de Exploración Geoquímica. Ciudad de Mexico. 1958. 1^{er} Tomo. p. 585-595.
- MELFI, A.J., PEDRO, G. Estudo geoquímico dos solos e formações superficiais do Brasil. Parte 1 – Caracterização e repartição dos principais tipos de evolução pedogeoquímica. *Rev. Brasil. Geociências*. 1977. V. 7, n. 4, p. 271-286.
- MENEZES, A.C.F., FAISSOL, S., FERREIRA, M.L. Análise da matriz geográfica: estruturas e inter-relações. In: FAISSOL, S. (org.) *Tendências atuais na geografia urbano/ regional – Teorização e quantificação*. Rio de Janeiro: Fundação IBGE. 1978. p. 67-112.
- MERCER, W. Minor elements in metal deposits in sedimentary rocks – A review of the recent literature. In: WOLFF, K.H. *Handbook of strata-bound and stratiform ore deposits*. Amsterdam: Elsevier. 1976, V. 2, p. 1-28.
- MEYER, W.T., THEOBALD Jr., P.K., BLOOM, H. Stream sediment geochemistry. In: HOOD, P.J. *Geophysics and geochemistry in the search of metallic ores*. s.l.: Geol. Surv. of Canada. Eco. Geol. Surv. Report 31, 1979. p. 411-434.
- MIESCH, A.T. *Methods of computation for estimating geochemical abundance* Washington: U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 574-B, 1967. 15 p.
- . *Geochemical Survey of Missouri – Methods of sampling, laboratory analysis and statistical reduction of data* Washington: U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 954-A, 1976. 30 p.
- MORGENTAL, A., da SILVA, A. A. G. P., BORIN Jr., T. ALEGRI, V., ADDAS, W. Prospecção geoquímica no vale do Ribeira (SP-PR). In: CONGRESSO

- BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978. Recife. *Anais Recife: Soc. Brasil. Geologia*, 1978. V. 5. p. 2159-2173.
- NARDI, L.V.S., FORMOSO, M.L.L. Aspectos geoquímicos da distribuição do cobre em solos, aplicados à prospecção de mineralizações no escudo sulriograndense. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30, 1978. Recife. *Anais Recife: Soc. Brasil. Geologia* 1978. V. 5, p. 2087 - 2101.
- OVCHINNIKOV, L.N., BARANOV, E.N. Endogenic geochemical aureoles of massive sulfide deposits. *Int. Geol. Rev.* 1972. 14, 419-429.
- , GRIGORIAN, S.V. Primary halos in prospecting for sulphide deposits. *Can. Inst. Min. and Metallurgy Spec. Vol.* 1971. n. 11, p. 375-380.
- , GRIGORIAN, S.V. Geochemical prospecting for ore deposits. *Inter. Geol. Rev.* 1978. V. 20, n. 12, p. 1413-1425.
- OVERSTREET, W.C., MARSH, P.S. Some concepts and techniques in geochemical exploration. *Econ. Geol. 75 th. Anniv.* 1981. p. 775-805.
- PAINTER, S. CAMERON, E.M., ALLAN, R. ROUSE. J. Reconnaissance geochemistry and its environmental relevance. *Journal of Geochemical Exploration*. 1994, V. 51, n. 3, p. 213-246.
- PALMEIRA, R.C. *Exploração geoquímica (considerações elementares gerais)* Goiânia: RADAMBRASIL - DIGEO/BAGOI. 1977. 138 p., anexos.
- PARSLOW, G.R. Determination of background and threshold in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*. 1974. V. 3, p. 319-336.
- PEREIRA, H.G., SOUSA, A.J. *Análise de dados geológico-mineiros* Lisboa: AFAIRS - Dep. Minas IST. 1991. 115 p.
- PEREL'MAN, A.I. The peculiarities of the hypergenical migration of chemical elements in the different landscape conditions. In: INTER-REGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. Moscow. Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration. Moscow: State Geological Committee of the USSR. 1965.
- PERHAC, R.M., WHELAN, C.J. A comparison of water, suspended solid, and bottom sediment analyses for geochemical prospecting in the northeast Tennessee zinc district. *Journ. of Geoch. Exploration*. 1972. 1, 47-53.
- PLANT, J. A random numbering system for geochemical samples. *Trans. of the Institute of Mining and Metallurgy (Sec. B: Applied Earth Science)*, 1973. V. 83, B 64-65.
- PREUSSAG'S slimhole experience. *World Mining Equipment*. 1987. p. 70-71, dez.
- PRIDE, D.E., THIMSON, G.H., ROBINSON, C.S. Use of selected elements to study hydrothermal alteration-mineralization of a porphyry molybdenum prospect, Breckenridge mining district, Colorado. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 251-267.
- PROGRAMA COMETT/AFAIRS. *Métodos geoestatísticos para a avaliação e gestão de recursos minerais* Lisboa: Instituto Superior Técnico. 1992. 65 p.
- PROMINÉRIO. *Programa geoquímica regional* São Paulo: SEICCT/SP. 1985. 26 p., anexos.
- RAMOS, M.M. *Estudos geoquímicos orientativos na área de Águas Claras - PR* Curitiba: MINEROPAR. 1980. 32 p., anexos. Rel. interno.
- . *Estudos geoquímicos orientativos na área da serra da Prata - PR* Curitiba: MINEROPAR. 1981. 38 p., anexos. Rel. interno.
- . *Estudos geoquímicos orientativos na área de Mato Preto - PR* Curitiba: MINEROPAR. 1981. 39 p., anexos. Rel. interno.
- . *Estudos geoquímicos orientativos na área de Volta Grande - PR* Curitiba: MINEROPAR. 1981. 27 p., anexos. Rel. interno.
- . *Estudo geoquímico orientativo na área do Brás, PR*. Curitiba: MINEROPAR. (s.n.t.)
- , LICHT, O.A.B. *Procedimentos em prospecção geoquímica* Curitiba: MINEROPAR. 1985. 37p., Atualização da versão de 1982. Inédito.
- REED, B.L., MILLER, R.L. *Orientation Geochemical Soil Survey at the Nixon Fork Mines, Medfra Quadrangle, Alaska*. Washington: U.S. Geol. Surv. Bull. 1312-K. USGS, 1971. 20 p., mapas.
- RIBEIRO, J.C., FLORÊNCIO, W. Aplicação das medidas de teor iônico do ar à pesquisa e à prospecção de minerais radioativos. *Acad. Bras. Ciências*. 1948. 20, (4).
- RIBEIRO, M.J. Os conceitos de normalidade e anormalidade aplicadas à prospecção geoquímica. *Bol. Informativo* n. 1. Goiânia: Soc. Bras. Geologia - Núcleo Centro-Oeste. 1973. p. 10-15.
- , GOMES DE SÁ, C.M., OLIVEIRA, C.A. Métodos geoquímicos em escalas regionais e de detalhe aplicados à prospecção geoquímica de corpos ultrabásicos na área de Cromínia-Pontalina, GO. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 28, 1974. Porto Alegre. *Anais Porto Alegre: Soc. Brasil. Geologia*. 1974. V. 6, p. 199-212.
- ROBINSON, G.D., CARPENTER, R.H. Partitioning of copper, zinc and lead in soil overlying a base-

- metal sulphide deposit in Eastern Georgia. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 301-308.
- ROQUIN, C., DANDJINO, T., FREYSSINET, PH., PION, J.C. The correlation between geochemical data and SPOT satellite imagery of lateritic terrain in southern Mali. *Journal of Geochemical Exploration*. 1987. V. 32, p. 149-168.
- , ZEEGERS, H., Improving anomaly selection by statistical estimation of background variations in regional geochemical prospecting. *Journal of Geochemical Exploration*. 1987. V. 29, n. 1/3, p. 295-316.
- ROSE, A.W., HAWKES, H.E., WEBB, J.S. *Geochemistry in mineral exploration* New York: Academic Press. 1979. 2. ed. 657 p.
- SAMECKA-CYMERMAN, A., KEMPERS, A. J. Aquatic bryophytes as bioindicators of arsenic mineralizations in Polish and Czech Sudety Mountains. *Journal of Geochemical Exploration*. 1994. V. 51. n. 3, p. 291-299.
- SCHMALTZ, W.H., BRIM, R.J.P. (coord.) *Glossário – termos mais usados em geoquímica* Goiânia: MME-DNPM, s.d. 48 p.
- SCITEC Corp. Portable analyser for mineral exploration. *Mining Magazine*. 1987. p. 575, dec.
- SHIPULIN, F.K., GENKIN, A.D., DISTLER, V.V., KOMAROV, P.V., MALINOVSKII, E.P., OZEROVA, N.A., PEREL'MAN, A.I., REKHARSKII, VI., ROZANOV, YU.A., FILIMONOVA, L.G., CHERNYSHEV, V.F., ELINSON, M.M. Some aspects of the problem of geochemical methods of prospecting for concealed mineralization. *Journal of Geochemical Exploration*. 1973. V. 2, p. 193-235.
- SILVA, N.L.P., CHAVES, M.B., COSTA, R.A. Padrões de distribuição espacial. In: FAISSOL, S. (org.) *Tendências atuais na geografia urbano/regional – teorização e quantificação*. Rio de Janeiro: Fundação IBGE. 1978. p. 227-258.
- SINCLAIR, A.J. Some statistical applications to problems in mineral exploration. *The British Columbia Prof. Engineer*. 1972. mar.
- , Selection of threshold values in geochemical data, using probability graphs. *Journal of Geochemical Exploration*. 1974. V. 3, p. 129-149.
- , Applications of probability graphs in mineral exploration. s.l.: *The Assoc. of Explor. Geochem.*, 1976. 95 p. (Spec. Vol. n. 4.)
- , *Técnicas avançadas em prospecção geoquímica*. Vancouver: University of British Columbia, s.d. p. 264. Notas de aula. Itaipava. 1981.
- , Univariate analysis, In GOVETT, G.J.S. *Handbook of Exploration Geochemistry*. V. 2. Statistics and data Analysis in Geochemical prospecting. Elsevier. Amsterdam. 1983. p. 59-82.
- , Statistical interpretation of soil geochemical data. In: FLETCHER, W.K. et al. *Exploration geochemistry: design and interpretation of soil surveys* Chelsea: Soc. of Econ. Geol. 1986. 180 p., p. 97-115. (Reviews in Economic Geology, v. 3.)
- SPIEGEL, M.R. *Estatística*. 2. ed. São Paulo: MacGraw Hill do Brasil. 1985. 454 p.
- STANLEY, C.R. An interactive computer program to fit mixtures of normal (or log-normal) distributions with maximum likelihood optimization procedures. s.l.: *The Assoc. of Explor. Geochemists*. 1987. 1 disquete. (Special Volume n. 14.)
- STOLTZ, A.J., LARGE, R.R., ROBINSON, P., WEDEKIND, R. Criteria for distinguishing between gold-bearing and barren ironstones at Tennant Creek, Northern Territory, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*. 1994. V. 51, n. 3, p. 247-264.
- STRAKHOV, N.M. *Principles of lithogenesis*. New York: Oliver & Boyd. 1967. 245 p.
- SUSLICK, S.B., SIRACUZA, J.R., CARVALHO, W.S. Aplicação de análise de regressão na interpretação de dados geoquímicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA 30. Recife, 1978. *Anais Recife: SBG*. 1978. V. 5, p. 2185-2200.
- , QUINTANILHA, J.A., LEWIS Jr., R.W. Métodos exploratórios de análise de dados geoquímicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33. Rio de Janeiro, 1984. *Anais Rio de Janeiro: SBG*. 1984. p. 4864-4876.
- , QUINTANILHA, J.A., LEWIS Jr., R.W. Quantificação de parâmetros de amostragem em prospecção geoquímica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 33, 1984. Rio de Janeiro. *Anais Rio de Janeiro: SBG*. 1984. p. 4877-4891.
- TALAPATRA, A.K. Gossan geochemistry as a guide to exploration of different types of sulphide mineralization in parts of Rajasthan, Western India. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 173-184.
- TAUFEN, P.M., BRENNER, T.L. Geochemical orientation survey of Fortaleza de Minas O'Toole Ni deposit southwestern Minas Gerais, Brazil. *Geochimica Brasiliensis*. 1987. V. 1, n. 1, p. 1-18.
- TEIXEIRA, L.R., CARVALHO, I.G., LINHARES, P.S., NASCIMENTO, S.A.M. Prospecção geoquímica por sedimentos ativos de corrente em região de clima semi-árido: uma proposição metodológica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 3, 1991. São Paulo. *Resumos do 3 Congresso Brasileiro de Geoquímica e 1 Congresso de Geoquímica*

- dos Países de Língua Portuguesa. São Paulo: SBGq e SGP, V. 2, p. 562-564.
- TENNANT, C.B., WHITE, H.L. Study of the distribution of some geochemical data. *Econ. Geol.* 1959. V. 54, p. 1281-1290.
- THEOBALD, P.K. The Gold Pan as a Quantitative Geologic Tool. *Geol. Surv. Bull 1071-A*. Washington: USGS. 1957. 54 p.
- THOMPSON, I. The geochemical challenges. *Canadian Mining Journal*. s.d. p. 53-55.
- THOMPSON, M., HOWARTH, R.J. The rapid estimation and control of precision by duplicate determinations. *Analyst*. 98, 1973. p. 153-160.
- , HOWARTH, R.J. A new approach to the estimation of analytical precision. *Journ. of Geoch. Exploration*. 1978. 9, p. 23-30.
- THRUSH, P.W. (comp.) *A dictionary of mining, mineral and related terms*. Washington: U.S. Dept. of the Interior. Bureau of Mines. 1968. 1969 p.
- TIHOR, L.A., CROCKET, J.H. Litho-geochemical guides to ore at the Kerr Addison gold mine, Ontario. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 269-275.
- TOLEDO, G.L., OVALLE, I.I. *Estatística básica*. São Paulo: Atlas. 1991. 459 p.
- TOOMS, J.S. Problems de exploracion geochimica de metals de color en terrenos tropicales. In: INTER-REGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. Moscow. *Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration*. Moscow: State Geological Committee of the USSR. 1965.
- , Some observations on the form of ore elements in the zone of secondary dispersion. In: INTER-REGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. Moscow. *Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration*. Moscow: State Geological Committee of the USSR. 1965.
- , WEBB, J.S. Geochemical prospecting investigations in the northern Rodhesian copperbelt. *Econ. Geol.* 1961. V. 5, n. 5, p. 815-846.
- TUKEY, J.W. *Exploratory data analysis*. Reading. Addison-Wesley. 1977. 506 p.
- WALKER, N.C. Trace elements in vegetation and soils over the Key Lake uranium-nickel orebody northern Saskatchewan, Canada. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 201-208.
- XUEJING, X., XUEQIU, W. Geochemical exploration for gold: a new approach to an old problem. *Journal of Geochemical Exploration*. 1991. V. 40, p. 25-48.
- Exploration 1978. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 361-369.
- WARREN, H.V., DELAVault, R.E. Pathfinding elements in geochemical prospecting. In: *CONGRESO GEOLOGICO INTERNACIONAL*, 20, 1958. Ciudad de Mexico. 1958. *Anais Simposio de Exploración Geoquímica*. Ciudad de Mexico: 1958. 1^{er} Tomo. p. 255-260.
- WATERS, R.A., SAGALA, F.P. Geochemical reconnaissance for uranium and base-metals using heavy mineral separates in central and southern Sumatra. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 317-328.
- WEBER, L. DAVIS, J.C. Multivariate statistical analysis of stream sediment geochemistry in the Grazer Paläozoikum, Austria. *Miner. Deposita*. 1990. V. 24, p. 213-220.
- WEDOW Jr., H., ERICKSEN, G.E. Evaluation of geochemical data by log-probability graphs. In: *CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA*, 26, 1972. Belém. *Anais Belém: Soc. Brasil. Geologia*. 1972. V. 1, p. 42.
- WHITNEY, P.R. Relationships of manganese-iron oxides and associated heavy metals to grain size in stream sediments. *Journ. of Geoch. Exploration*. 1975. 4, p. 251-263.
- WILHELM, E., LAVILLE-TIMSIT, L., LELEAU, M., CACHAU-HERREILLAT, F., CAPDECOMME, H. Behaviour of base metals around ore deposits: application to geochemical prospecting in temperate climates. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 185-200.
- WILHELM, E., KOSAKEVITCH, A. Utilisation des chapeaux de fer comme guides de prospection. *Bull. BRGM*. 1979. Sec. II, n. 2-3, p. 109-140.
- , ZEEGERS, H. La prospection géochimique au BRGM. Techniques opérationnelles et recherches méthodologiques. *Geol. Jb.* 1984. A 75, p. 49-75.
- WU, I.J., MAHAFFEY, E.J. Mercury in soils geochemistry on massive sulphide deposits in Arizona. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 201-208.

- YAMAMOTO, J.K. Representações gráficas espaciais em geociências auxiliadas por computador. *Rev. Bras. Geociên.* São Paulo. 1988. V. 18, n. 1, p. 3-26.
- , GOULART, E.P., HASUI, Y. Análise estatística dos dados químicos do complexo alcalino de Anitápolis – SC. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 31, 1980. Camboriú. *Anais Camboriú: Soc. Brasil. Geologia*, 1980. v. 2, p. 1272-1287.
- YANISHEVSKY, E.M. Application of endogenous geochemical haloes in prospecting for ore deposits. In: INTER-REGIONAL SEMINAR ON GEOCHEMICAL METHODS FOR MINERAL EXPLORATION FOR THE UN FELLOWS FROM ASIA, AFRICA, LATIN AMERICA AND SOME COUNTRIES OF EUROPE. 1965. Moscow. *Report of the Inter-regional Seminar on Geochemical Methods for Mineral Exploration*. Moscow: State Geological Committee of the USSR, 1965.
- ZANTOP, H., NESPEREIRA, J. Heavy-mineral panning techniques in the exploration for tin and tungsten in northwestern Spain. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 329-336.
- ZEEGERS, H. Regional geochemical prospecting in equatorial areas: an example in French Guiana. In: *Geochemical Exploration 1978*. Golden. Proceedings of the Seventh Geochemical Exploration Symposium. Rexdale: The Assoc. Explor. Geochemistry. 1979. p. 209-226.

Investigar as características do meio físico é o elo comum entre esta *Obra e o Serviço Geológico do Brasil*. O livro surge como poderosa ferramenta de pesquisa e, a instituição, como agente ativo na promoção dos meios necessários para aplicação da geoquímica como ciência auxiliar da geologia.

Primeiro livro em língua portuguesa dedicado a técnica e métodos em prospecção geoquímica, vem preencher uma lacuna nas geociências aplicadas, podendo ser utilizado tanto por profissionais, como na formação de alunos de graduação e pós-graduação, onde o leitor encontrará os princípios básicos da geoquímica, metodologia de campo e laboratório, bem como técnicas de tratamento, manipulação e representação de dados.

De grande utilidade nas décadas de 70 e 80 na localização de depósitos minerais, atualmente, no final dos anos 90, na virada do milênio, a geoquímica aparece com um novo alento, responsável pelo incremento da tecnologia de prospecção mineral e, notadamente, como suporte à cartografia geológica e aos estudos e avaliações dos impactos ambientais, o que vem ao encontro da *Geologia Social*, amplamente preconizada pelo *Serviço Geológico do Brasil*.

Carlos Oití Berbert
Diretor-Presidente
Serviço Geológico do Brasil