



Análise estatística multivariada aplicada a prospecção geoquímica de metais pesados em sedimentos de corrente no semi-árido do estado da Bahia

J.J. Celino & P.A. Rangel

Pós-Graduação de Geoquímica e Meio Ambiente, Instituto de Geociências, Universidade Federal da Bahia (UFBA), Rua Barão de Geremoabo, s/n, Sala 308 C, Federação, CEP 40170-290, Salvador - Bahia – Brasil, E-mail: joil@ufba.br; parangel@uol.com.br

Abstract Multivariate statistical techniques were applied to a set of geochemical data composed of 634 stream sediment samples, collected in a semiarid area of about 3000km² in the center northern part of Bahia state, Brazil. Minus 80# fraction of the entire set of data and 108 heavy mineral fraction were analyzed by optical emission spectrograph and atomic absorption spectrograph. A hierarchical cluster analysis was applied in search for statistical associations of elements. Principal Component Analysis was also used so as to not only recognize the associations of elements in the data set but also for generating the scores to be plotted on a geochemical map. Part of the results was to make apparent in the map the relationship between factors carrying high loadings of some elements and geological features such as lithologies and sets of fault lines.

Keywords: Cluster analysis, principal component, heavy metals, geochemistry, stream sediments.

INTRODUÇÃO Pela ação dos processos supergênicos de alteração das rochas é que são liberados os elementos químicos que vão compor a paisagem geoquímica superficial.

Em muitos casos a distribuição geoquímica dos elementos na superfície reflete simplesmente a distribuição das unidades litológicas. O que mais comumente ocorre é a contribuição de diversas litologias para a formação do fundo geoquímico em sedimento de corrente. Portanto, ao estudar o panorama geoquímico dos sedimentos de corrente, há que se levar em conta a contribuição parcial de cada uma das litologias que compõem a geologia da área em estudo.

Com o objetivo de estudar o comportamento geoquímico de diversos metais pesados em sedimento de corrente em uma área da região do semi-árido do estado da Bahia, técnicas de análise estatística multivariada foram empregadas.

Os dados geoquímicos são constituídos por um grupo de 634 amostras de sedimento de corrente coletadas no ano de 1993 e analisadas na fração < 80 mesh por espectrografia ótica de emissão e por espectrografia de absorção atômica e na fração de minerais pesados por espectrografia ótica de emissão em 108 dessas amostras, integrantes do acervo de dados geoquímicos da Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM).

ASPECTOS FISIAGRÁFICOS A área de estudo situa-se na região centro oriental do estado da Bahia (Fig. 1), tem cerca de 3000 km² e compreende uma folha cartográfica de 30' x 30', denominada Folha Lajedinho (SD-24-V-A-III), entre as coordenadas geográficas de 12°00' e 12°30' de latitude S e 40°30' e 41°00' de longitude W. Na folha situa-se a sede do município de Lajedinho e parte dos municípios de Ruy Barbosa, Boa Vista do Tupim, Mundo Novo, Utinga, Itaberaba e Ibiquera.

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

A rede de drenagem é constituída por cursos de água intermitentes, integrantes da bacia hidrográfica do rio Paraguaçu. O rio Saracura é o principal, vindo em seguida o riacho Riachão; ambos atravessam a área de oeste para leste na parte central. Em alguns trechos da área os cursos de água evidenciam um nítido controle estrutural, que se traduz pelo traçado retilíneo e pelo padrão tipicamente retangular.

Na Folha Lajedinho estão presentes duas grandes unidades geomorfológicas desenvolvidas em diferentes ciclos de erosão: o Relevo Plano de Tabuleiro e Relevo Colinoso.



XLIII Congresso Brasileiro de Geologia
Aracaju, 3 a 8 de setembro de 2006

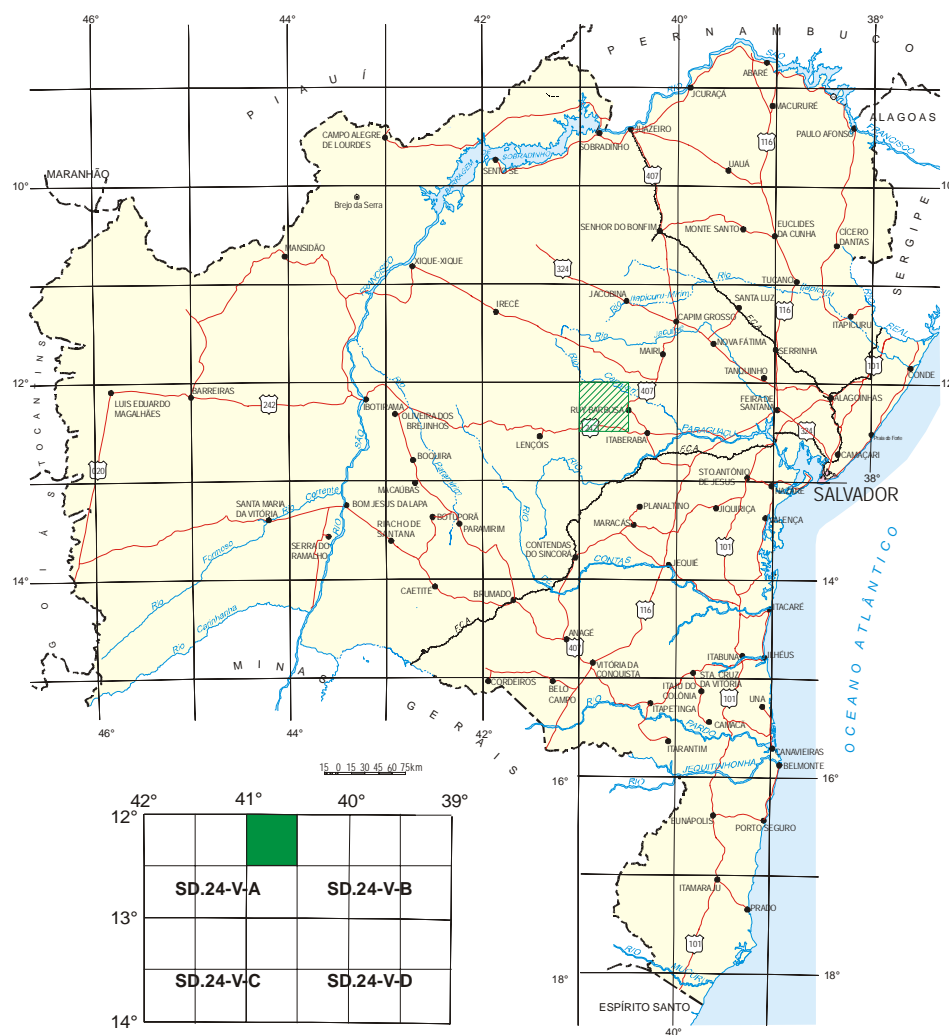


Figura 1. Mapa de situação e de localização da folha Lajedinho

GEOLOGIA A geologia da Folha Lajedinho é parte integrante do Cráton do S. Francisco (Almeida 1977), onde foram identificados os Complexos Migmatítico-Granulítico e a Unidade Sonhém, relacionados ao Pré-Espinhaço, além das coberturas Pré-Cambrianas (Supergrupo São Francisco-Grupo Una), e depósitos detríticos atribuídos a ciclos de erosão dos períodos Terciário e Quaternário.

Para fins de interpretação geoquímica dos resultados de análise química das amostras de sedimento de corrente, as rochas da área foram agrupadas segundo o esquema a seguir (Quadro 1):

Grupo 01 – QAI, TQD, pCsa, pCbe
Grupo 02 – pCmbhgr, pCmbgrp
Grupo 03 - pCs, pCa, pCsj, pCrb
Grupo 04 – pCac

Nome atual	Nome anterior	Descrição
Unidade 1	QAI	Coberturas detríticas quaternárias
Unidade 2	TQd	Coberturas detríticas terciárias
Subunidade 3A	(pCsa)	Formação Salitre
Subunidade 3B	(pCbe)	Formação Bebedouro
Unidade 4	(pCmbhgr)	Granito Lajedinho
Unidade 5	(pCmbgrp)	Granito Santa Rita/Samambaia
Unidade 6	(pCs)	Unidade Sonhem
Unidade 7	(pCa)	Unidade Amparo
Unidade 8	(pCsj)	Unidade São José
Unidade 9	(pCrb)	Granito Ruy Barbosa
Unidade 10	(pCac)	Unidade Água Comprida

Quadro 1 - Comparativo entre as Unidades Geológicas mencionadas no mapa e o nome anterior segundo Soares (1999)



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

Amostragem As amostras foram coletadas obedecendo a seguinte sistemática:

a) Utilização de um mapa de drenagem da área, no qual foram previamente plotados os pontos a serem amostrados.

b) Amostragem de 4 a 5 pontos ao longo de cerca de 20m no leito ativo do dreno, constituindo uma amostra composta.

c) Coleta do sedimento superficial, até cerca de 5 centímetros de profundidade.

d) Em 108 estações de amostragem foi tomada uma amostra de cerca de 10 litros de sedimento em maior profundidade, até alcançar o nível de cascalho, para concentração de minerais pesados por bateia.

Preparação da Amostra

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

Análise química As amostras de sedimento fração de 80# e fração de minerais pesados foram analisadas pelo laboratório GEOLAB, de Belo Horizonte, por espectrografia ótica de emissão, padrão de 30 elementos: Ag, B, Ba, Be, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, In, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Sc, Sn, Ti, V, W, Y, Zn e Zr. A fração de 80# foi também analisada por espectrografia de absorção atômica, com abertura por HNO₃+HCl, para Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, Fe, Mn e Mo, além de F com íon específico e As com geração de hidretos.

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

A Tabela 1 exibe os parâmetros estatísticos básicos, média aritmética, média geométrica, mediana e coeficiente de variação para as 634 amostras de toda a área (1993) e amostras classificadas por grupos litológicos.

Todos os elementos analisados apresentam assimetria positiva. As medianas são mais próximas da média geométrica do que da média aritmética. Nos resultados da análise com espectrografia ótica de emissão, apenas cobalto, ferro, gálio e vanádio apresentam medianas mais próximas da média aritmética. Esses dois aspectos evidenciam a tendência à lognormalidade da distribuição.

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

Tabela 1. Médias aritméticas (MA), médias geométricas (MG), medianas (MDN) e coeficientes de variação (CV) para o conjunto das 634 amostras de toda a área (1993) e para as amostras classificadas por grupos litológicos



RESULTADOS E DISCUSSÕES Foram processadas matrizes de correlação sobre os dados analíticos do conjunto das 634 amostras de sedimento de corrente coletadas na campanha de 1993. Os elementos foram selecionados pelos critérios de grau de detecção e coeficiente de variação.

Os elementos que apresentam os mais altos coeficientes de Pearson e que se correlacionam com o maior número de outros elementos são B, Ba, Ca, Mg, Ni, Ti, Y, Zr, Cr, Cu, Pb, Zn, Fe, Mn e F.

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

Em seguida foram geradas matrizes de correlação para os grupos litológicos com 15 elementos. Desprezaram-se os elementos As e Ga por terem baixo grau de detecção e o V pela correlação pobre.

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

O subconjunto de amostras classificadas no Grupo 1, constituído por sedimento detríticos quaternários (QAI), terciários (TQD) e conglomerados da Formação Bebedouro (pCbe), apresenta um grande número de fortes correlações, especialmente as do ferro, que exibe coeficientes de correlação elevados com quase todos os demais elementos. Isto provavelmente se deve à presença na fração fina do sedimento de corrente de hidróxidos de ferro e minerais resistentes provenientes das rochas sedimentares. Outros elementos que apresentam correlações significativas são: B com Mg, Ni, Cr, F e Fe; Mg com Ni, Ti, Cr, Zn, F e Fe; Ni com Ti, Cr, Mn, Cu, F e Fe; e Ti com Zr, Cu, Pb, Zn e Fe.

No grupo 2, as amostras coletadas em drenagens situadas sobre os granitos Lajedinho (pCmbhgr) e Santa Rita /Samambaia (pCmbgrp) apresentam em geral correlações de coeficientes moderados ($0,40 < r < 0,60$). Os coeficientes mais elevados são os do Mg com Ca, Ni, Ti e Cr. As fracas correlações do ferro e do manganês levam a supor que essas correlações se devem principalmente a processos de adsorção em argilas do sedimento. Nesse grupo observa-se ainda as

correlações de Ti com Zr e Zn, que possivelmente se devem a presença de minerais pesados, como ilmenita e zircão, na fração siltico-argilosa do sedimento.

No grupo 3, amostras coletadas sobre rochas das unidades Amparo (pCa), São José (pCsj) e granito Ruy Barbosa (pCrb), apresentam correlações que devem se originar das ligações químicas dos hidróxidos de ferro com outros metais, como as de Fe/Cu, Fe/Pb, Fe/Zn, Pb/Zn, Pb/Cu e Cu/Zn. Também ocorre correlação de Ca/Mg que pode estar ligada a adsorção desses metais em argilas e ainda Ti/Zr e Y/Zr, que podem se relacionar à presença de minerais pesados como zircão e ilmenita na fração fina do sedimento de corrente.

O grupo 4 contém as amostras de sedimento de corrente coletadas sobre as rochas da unidade Água Comprida (pCac). O grupo apresenta as seguintes correlações significativas: Ca/Mg, Mg/Ti, Mg/Cr, Ti/Zn, Cu/Pb, Pb/Zn, Fe/Zn; Também exibe fracas ($0,40 < r < 0,50$) correlações de Mg com Ni, Zn, F e Fe; e de Fe com Ti, Mn, Cu e Pb. Essas correlações possivelmente se devem aos processos de adsorção em argilas e hidróxidos de ferro e manganês, além da presença de minerais ferro-magnesianos derivados das rochas máficas e ultramáficas presentes nessa unidade.

ANÁLISE DE AGRUPAMENTO Visando detectar as associações de elementos na paisagem geoquímica de sedimento de corrente executou-se a análise de agrupamento hierárquico com 15 elementos, utilizando o método aglomerativo e a regra de agrupamento de Ward.

O resultado da análise de agrupamento hierárquico está representado na Fig. 2. Para a distância de amalgamação de 1 observam-se 4 grupos de elementos:

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

COMPONENTES PRINCIPAIS Foi utilizado o software Oasis Montaj v.5.1, da empresa Geosoft Inc., para processar os cálculos, gerar as tabelas e os *scores* da análise das Componentes Principais, e ainda para a plotagem dos *scores* em mapa. Os gráficos das Fig. 3 (*screenplot*) e 4 (biplot das componentes 01 e 02) foram gerados pelo software Statistica da empresa Statsoft. O procedimento inicial do Oasis Montaj é a transformação logarítmica dos dados e normalização pela subtração da média e divisão pelo desvio-padrão.

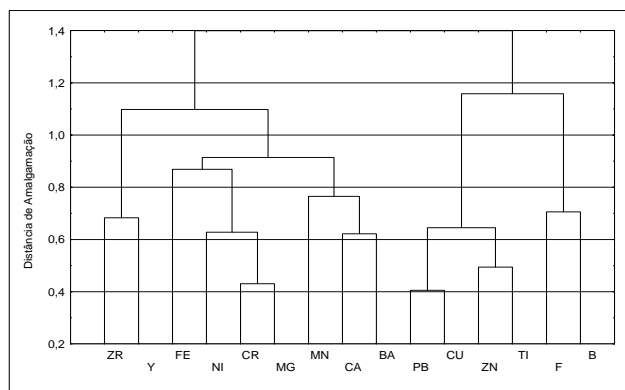


Figura 2. Diagrama de agrupamento hierárquico calculado para os resultados analíticos de 15 elementos em 634 amostras de sedimento de corrente. B, Ba, Ca, Mg, Ni, Ti, Y e Zr, analisados por espectrografia ótica de emissão (EOE) e Cr, Mn, Cu, Pb, Zn, F e Fe, analisados por espectrografia de absorção atômica (EAA), Método de Ward para agrupamento e 1-Pearson-r como medida de distância.

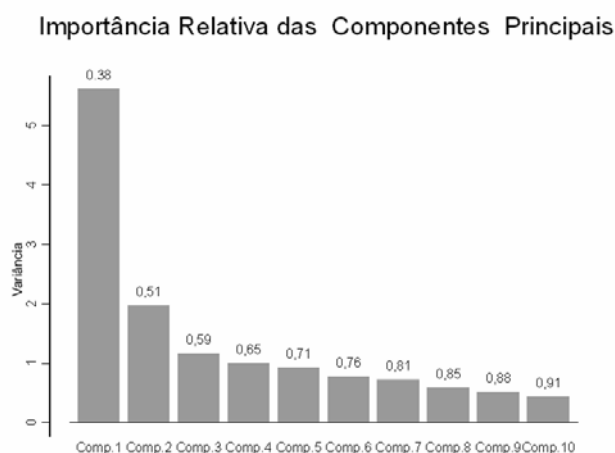


Figura 3. Gráfico das componentes (fatores) versus eigenvalores das 634 amostras

Em seguida é calculada a matriz de correlação, sobre a qual é processada a análise das componentes principais. A extração dos fatores retém-se apenas os fatores com eigenvalores maiores do que 1. Com base nesse critério retiveram-se 4 fatores (Tabela 2).

Os resultados da análise das componentes principais para sedimentos de corrente (fração < 80#) foram (Tabela 3):

PC-1 – Explica 37,9 da variância total. Apresenta loadings negativos elevados para Cu, Pb, Zn e Fe e moderado para Ti e Mn (<0.50). No mapa do anexo I estão plotados os scores para essa componente (fator

Fator	Eigenvalor	% acumulada
1	5,68	37,9
2	1,98	51,1
3	1,15	58,8
4	1,01	65,5
5	0,82	71
6	0,77	76,1
7	0,75	81,1
8	0,58	85
9	0,49	88,2
10	0,42	91
11	0,38	93,5
12	0,33	95,7
13	0,27	97,5
14	0,20	98,8
15	0,18	100

Tabela 2. Eigenvalores da matriz de correlação para sedimentos de corrente

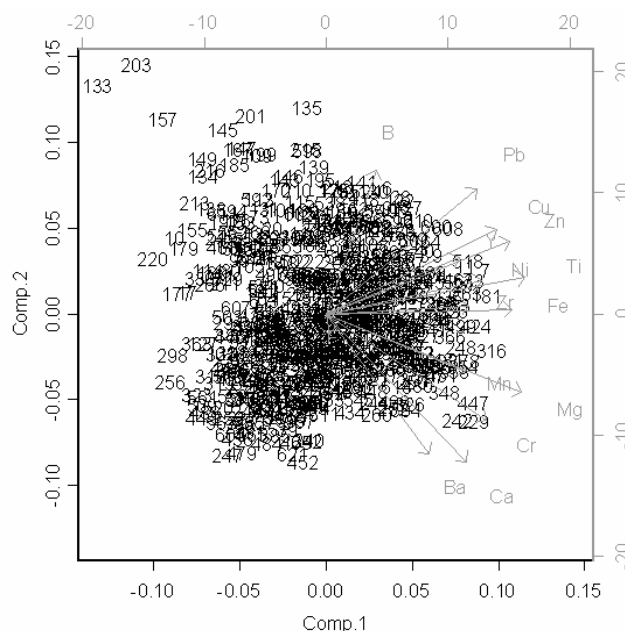


Figura 4. Gráfico biplot dos eixos 1 e 2, primeira e segunda (rotacionadas) componentes principais para sedimentos de corrente

1). Há uma concentração de observações (estações de amostragem) com scores elevados especialmente relacionada ao assim designado “Domo de Ruy Barbosa”, constituído por granitóide-gnaisses com paragênese mineral de alto grau metamórfico, com concentrações de minerais máficos, biotita e/ou hornblenda (Soares 1999). Várias concentrações menores de pontos com scores elevados localizam-se preferencialmente nas proximidades e ao longo de linhas de falha de direção NO-SE. É possível que essa tendência seja devida apenas ao fato de as drenagens tenderem a se encaixar nas linhas de falha. É o que



ocorre no setor NE do mapa, onde quase todas as drenagens correm paralelamente à direção dos falhamentos, mas não no centro sul, onde a maioria dos drenos corre quase perpendicular à direção dos falhamentos. O elevado *loading* do ferro (0,72) pode mais facilmente explicar essa associação de elementos (adsorção em hidróxidos de ferro). Em favor dessa hipótese há o fato de os *scores* médios (50-75) ocorrerem por toda a área, com uma dispersão quase uniforme.

Variável	PC-1	PC-2	PC-3	PC-4
B	-0,13	0,24	0,21	0,77
Ba	0,12	-0,72	0,17	0,01
Ca	-0,06	-0,82	0,17	-0,05
Mg	-0,31	-0,75	0,27	0,24
Ni	-0,27	-0,27	0,50	0,31
Ti	-0,40	-0,31	0,68	0,19
Y	-0,23	-0,04	0,74	0,02
Zr	-0,13	-0,21	0,78	-0,07
Cr	-0,33	-0,72	0,11	-0,07
Mn	-0,40	-0,54	-0,01	0,08
Cu	-0,74	-0,14	0,20	0,27
Pb	-0,78	0,07	0,25	0,20
Zn	-0,80	-0,16	0,28	0,07
F	-0,13	-0,20	-0,08	0,72
Fe	-0,72	-0,38	0,21	-0,05

Tabela 3. *Loadings* das 4 primeiras componentes principais (rotacionadas).

PC-2 - Explica 13,2% da variância total. Exibe *loadings* elevados para Ba, Ca, Mg, Cr e Mn. Na área observa-se que os altos *scores* dessa componente estão situados exclusivamente em drenagens onde ocorre o granito Lajedinho (unidade 4 ou pCmbhgr), no setor noroeste da área. Além dos pontos com *scores* elevados, também os que apresentam *scores* médios ocorrem preferencialmente nas drenagens onde aflora o granito, na metade oeste da área. Fora dessa região, ou seja, na metade leste da área, não há senão alguns poucos pontos bastante esparsos que apresentam *scores* médios para o fator 2. A hipótese de associarem-se esses *scores* com os *loadings* não muito elevadas de manganês (-0,54) ou, menor ainda, do ferro (-0,38) é plausível, mas não explica o fato de os *scores* (normalizados) acima de 50 ocorrerem, em sua quase totalidade, nas drenagens que cortam o

granito. O granito é intrusivo e contém enclaves de dimensões variadas de rochas máficas e ultramáficas. Em sua composição mineralógica entram como acessórios apatita, alanita, zircão, titanita e menos freqüentemente, granada e fluorita.

PC-3 - Essa componente explica apenas 7,7% da variância total. Apresenta *loadings* moderados de Ni (0,50) e Ti (0,68) e elevados de Y (0,74) e Zr (0,78). Na área de estudo, vê-se que essa componente está por toda a área com os *scores* médios (50-75) e em algumas concentrações de pontos com os *scores* elevados. Essas concentrações de alguns pontos com altos *scores* ocorrem no setor nordeste, sobre as rochas da unidade Amparo (unidade 7, gnaisses aluminosos) e em torno do granito Santa Rita/Samambaia. Os demais pontos com *scores* elevados estão situados em drenagens que cortam o granito Lajedinho. Os pontos com *socre* médio estão dispersos por toda a área sem definir uma tendência específica de localização.

PC-4 - Essa componente é responsável por 6,7% da variância total. Sua característica mais importante são os altos *loadings* de B e F (0,77 e 0,72 respectivamente). Os *scores* médios estão dispersos por toda a área, mas os *scores* elevados (>75) estão concentrados no extremo noroeste da área, nas drenagens que correm sobre as formações detríticas terciário-quaternárias e as rochas da Formação Bebedouro. Essa última é um pacote sedimentar detrítico, constituído de metaconglomerados polimícticos, metarenitos feldspáticos, metarcósios e metassiltitos.

CONCLUSÕES A aplicação das técnicas de estatística multivariada é de fundamental importância para se identificar associações de elementos que poderiam passar despercebidas e para se reconhecer as relações que podem existir entre essas associações e determinados fenômenos naturais, tais como:

A notável associação da componente 1 (ou fator 1, ou PC-1), que tem altos *loadings* de Cu, Pb e Zn, com o granito Lajedinho e aparentemente com o sistema de falhas NO-SE.

Uma outra notável associação é a do fator 4 que exibe forte tendência a ter seus pontos de *scores* médios (50-75) nas drenagens que cortam o granito Lajedinho.

Referências

- ALMEIDA F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Revista Brasileira de Geociências*, São Paulo, 7(4):349-364.
- SOARES J.V. 1999. *Projeto Lajedinho-Ipirá*; Folha Lajedinho. Salvador. CBPM. (Inédito).