

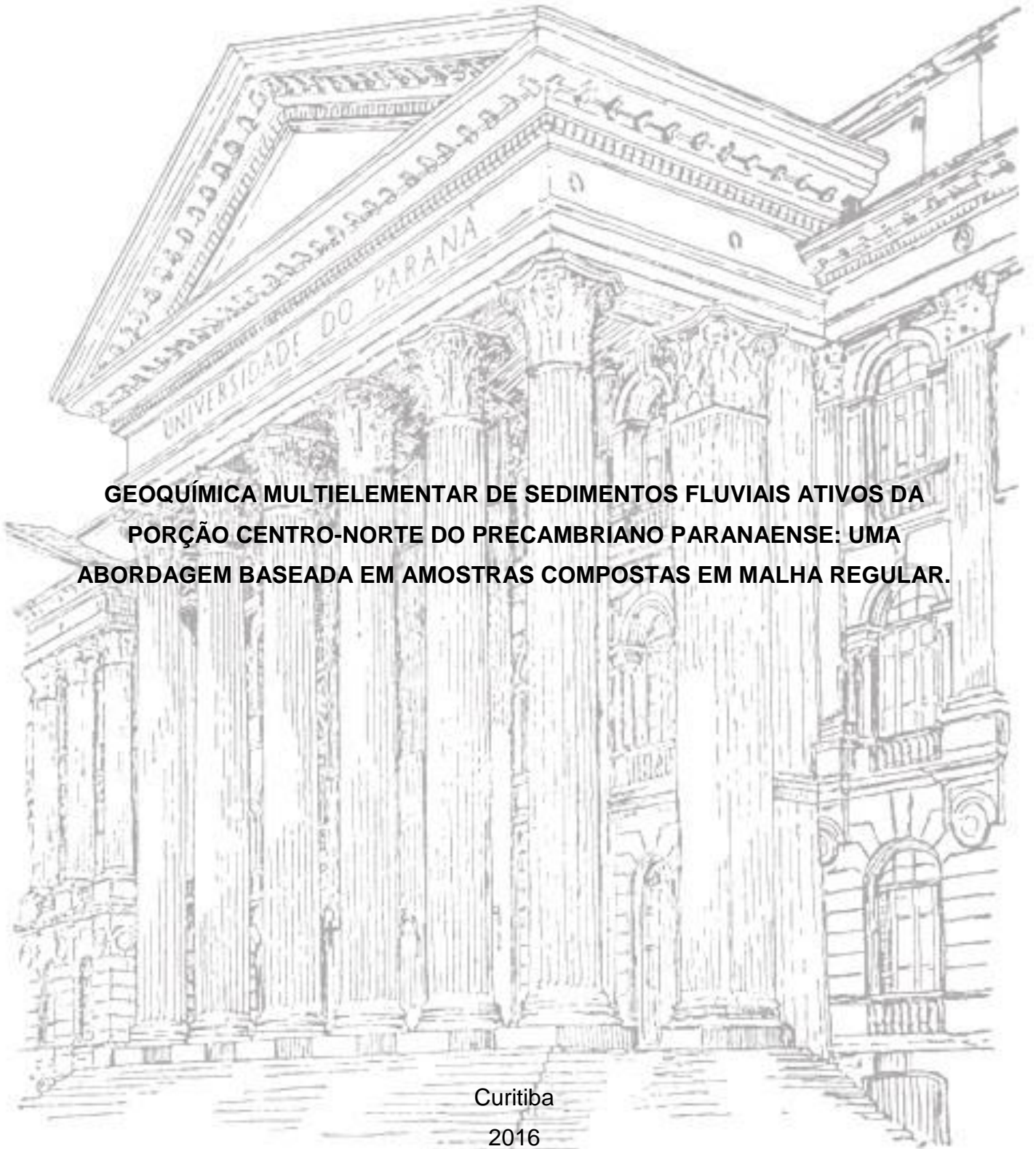
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FÁBIO LUGI CRISIGIOVANNI

**GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR DE SEDIMENTOS FLUVIAIS ATIVOS DA
PORÇÃO CENTRO-NORTE DO PRECAMBRIANO PARANAENSE: UMA
ABORDAGEM BASEADA EM AMOSTRAS COMPOSTAS EM MALHA REGULAR.**

Curitiba

2016



FÁBIO LUIGI CRISIGIOVANNI

**GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR DE SEDIMENTOS FLUVIAIS ATIVOS DA
PORÇÃO CENTRO-NORTE DO PRECAMBRIANO PARANAENSE: UMA
ABORDAGEM BASEADA EM AMOSTRAS COMPOSTAS EM MALHA REGULAR.**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Geologia, no Programa de Pós-Graduação em Geologia, Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Otavio Augusto Boni Licht

CURITIBA

2016

Crisigiovanni, Fábio Luigi

Geoquímica multielementar de sedimentos fluviais ativos da porção centro-norte do precambriano paranaense: uma abordagem baseada em amostras compostas em malha regular / Fábio Luigi Crisigiovanni . – Curitiba, 2016.

159 f. : il.; tabs.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-Graduação em Geologia.

Orientador: Otavio Augusto Boni Licht

Bibliografia: p.94-100

1. Geoquímica. 2. Sedimentos fluviais. I. Licht, Otavio Augusto Boni. II. Título.

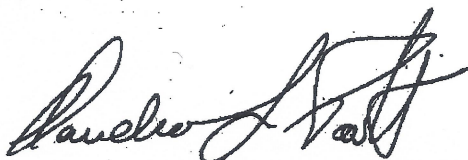
CDD 551.9

TERMO DE APROVAÇÃO

FÁBIO LUIGI CRISIGIOVANNI

“Geoquímica multielementar de sedimentos fluviais ativos da Porção Centro-Norte do Precambriano Paranaense: uma abordagem baseada em amostras compostas em malha regular.”

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Geologia, área de concentração em Geologia Exploratória, da Universidade Federal do Paraná. Comissão formada por:



Prof. Dr. Cláudio Gerheim Porto - UFRJ e SGB/CPRM



Prof. Dr. Francisco José Fonseca Ferreira - UFPR



Prof. Dr. Otávio Augusto de ni Licht – UFPR/MINEROPAR
Presidente

Curitiba, 29 de março de 2016.

RESUMO

A análise química de 75 amostras compostas de sedimentos ativos de corrente representando células propiciou a constituição de uma base de dados geoquímicos. Quatro diferentes métodos analíticos foram utilizados: digestão por água régia e fusão com metaborato de lítio e detecção ICP-MS, fusão e copelação e detecção ICP-OES e eletrodo de íon seletivo (EIS), para a análise de 66 elementos químicos. Os resultados das análises representam a concentração de um determinado elemento na área abrangida pela célula. Os dados foram tratados estatisticamente, e os principais estimadores estatísticos foram obtidos a fim de observar descritivamente as principais características do grupo amostral. Além disso, ainda com vistas a análise descritiva dos dados, foram feitos histogramas e *box-plots*, fundamentais para o entendimento da distribuição das variáveis. Com esses dados, foi possível a confecção de mapas geoquímicos dos elementos analisados. Técnicas de análise de correlação bivariada e análise fatorial mostraram quais elementos possuíam similaridade estatística entre si e resultaram em 6 associações de elementos – na análise de correlação – e 5 fatores – na análise fatorial. Com isso, foi possível cartografar as associações e os fatores, e observar a região de predominância dessas associações. Os mapas, que a princípio foram produzidos com um aspecto de pixel e posteriormente foram transformados em mapas de isovalores, foram utilizados no cruzamento com os dados de análise das amostras originais. Chegou-se ao resultado que as análises químicas das amostras compostas são semelhantes à média dos resultados analíticos das amostras originais que compõem uma determinada célula. Essa constatação confirma a hipótese levantada no início da pesquisa e permite utilizar a mesma técnica em regiões do Brasil que possuam bancos de alíquotas cobrindo grandes áreas. Fazendo isso com melhor aproveitamento de recursos financeiros, com modernas técnicas analíticas, de tratamento e representação dos dados.

Palavras-chaves: Rede de referência geoquímica global, geoquímica multielementar, sedimento de corrente, amostras compostas.

ABSTRACT

The chemical analysis of 75 stream sediment composite samples representing cells was used to constitute a geochemical database. Four different analytical techniques were utilized, such as aqua regia digestion and lithium metaborate fusion + ICP-MS, fire assay + ICP-OES and ion-selective electrode determination, to the analysis of 66 chemical elements. The result of this analysis shows the contents of each element in the whole cell. The dataset was statistically analyzed, and the main estimators were obtained with the objective of observe, descriptively, the group's characteristics. Besides that, histograms and box-plots were made in order to understand variables' distribution. With all this data, the production of geochemical maps of each chemical element was possible. Correlation analysis and factor analysis techniques showed chemical elements which had similarities to each other. These techniques result in 6 associations – correlation analysis – and 5 factors – factor analysis. With it was possible to observe preferred regions of these associations and factor, as well as mapping them. At first, the cells presented a more “pixel” form, then the variables' levels were turned into isovalues curves maps, highlighting geochemical structures. Composite samples representing a regular cell grid is equivalent to the mean of the results from chemical analysis in the original samples has come up as one result of this research. This approach allows to safely cover large areas with no fieldwork costs. Moreover, the usage of multielementar analytical techniques combined with modern data processing procedures will enable advanced interpretations with great saving of financial resources.

Keywords: Global Geochemical Reference Network, multielementar geochemistry, stream sediments, composite samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Compartimentos geomorfológicos do estado do Paraná.....	14
Figura 2: Mapa geoquímico da Groenlândia	17
Figura 3: Sub-células que representam as 75 amostras compostas.....	20
Figura 4: Células do <i>Global Geochemical Reference Network</i> para o Brasil.	35
Figura 5: Subcélulas reduzidas.	36
Figura 6: Pontos de amostragem de sedimentos fluviais ativos.....	37
Figura 7: Estantes no local de armazenamento das amostras.....	39
Figura 8: Preparação das amostras compostas no laboratório.	40
Figura 9: Escala de valores e cores para a representação.	50
Figura 10: Área coberta pela pesquisa.....	52
Figura 11: Gráfico de correlação entre os teores de As.....	60
Figura 12: Gráfico de correlação entre os teores de Co.....	60
Figura 13: Gráfico de correlação entre os teores de Cu.....	61
Figura 14: Gráfico de correlação entre os teores de F.....	61
Figura 15: Gráfico de correlação entre os teores de Fe.....	61
Figura 16: Gráfico de correlação entre os teores de Mn	62
Figura 17: Gráfico de correlação entre os teores de Ni.....	62
Figura 18: Gráfico de correlação entre os teores de Pb.....	62
Figura 19: Gráfico de correlação entre os teores de Zn.....	63
Figura 20: Diagrama de correlação da associação 2	68
Figura 21: Diagrama de correlação da associação 3	68
Figura 22: Diagrama de correlação da associação 4	69
Figura 23: Diagrama de correlação da associação 5	70
Figura 24: Diagrama de correlação da associação 6	70
Figura 25: Mapas geoquímicos do As	75
Figura 26: Mapas geoquímicos do Co.....	76
Figura 27: Mapas geoquímicos do Cu.....	77
Figura 28: Mapas geoquímicos do F	78
Figura 29: Mapas geoquímicos do Fe	79
Figura 30: Mapas geoquímicos do Mn	80
Figura 31: Mapas geoquímicos do Ni.....	81
Figura 32: Mapas geoquímicos do Pb.....	82

Figura 33: Mapas geoquímicos do Zn	83
Figura 34: Mapas geoquímicos da associação 1	85
Figura 35: Mapas geoquímicos da associação 2	86
Figura 36: Mapas geoquímicos da associação 3	87
Figura 37: Mapas geoquímicos da associação 4	88
Figura 38: Mapas geoquímicos da associação 5	89
Figura 39: Mapa geoquímico da associação 6	90
Figura 40: Mapa geológico da célula 323-D/52	92
Figura 41: Mapa geológico simplificado da região de estudo	101
Figura 42: Células utilizadas e a sua identificação	102
Figura 43: Gráficos de controle de qualidade de (a) Al, (b) As, (c) Au, (d), Ba, (e) Be e (f) Bi nas amostras compostas.	104
Figura 44: Gráficos de controle de qualidade de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d), Co, (e) Cr e (f) Cs nas amostras compostas.	105
Figura 45: Gráficos de controle de qualidade de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d), Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas.	106
Figura 46: Gráficos de controle de qualidade de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d), Hf, (e) Hg e (f) Ho nas amostras compostas.	107
Figura 47: Gráficos de controle de qualidade de (a) In, (b) K, (c) La, (d), Li, (e) Lu e (f) Mg nas amostras compostas.	108
Figura 48: Gráficos de controle de qualidade de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d), Nb, (e) Nd e (f) Ni nas amostras compostas.	109
Figura 49: Gráficos de controle de qualidade de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d), Pt, (e) Rb e (f) S nas amostras compostas.	110
Figura 50: Gráficos de controle de qualidade de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm, (d), Sn, (e) Sr e (f) Ta nas amostras compostas.	111
Figura 51: Gráficos de controle de qualidade de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d) Ti, (e) Tl e (f) Tm nas amostras compostas.	112
Figura 52: Gráficos de controle de qualidade de (a) U, (b) V, (c) W, (d), Y, (e) Yb e (f) Zn nas amostras compostas.	113
Figura 53: Gráficos de controle de qualidade de (a) Zr nas amostras compostas. .	114
Figura 54: <i>Box-plots</i> de (a) Al, (b) As, (c) Au, (d), Ba, (e) Be e (f) Bi nas amostras compostas.	115

Figura 55: <i>Box-plots</i> de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d), Co, (e) Cr e (f) Cs nas amostras compostas.....	116
Figura 56: <i>Box-plots</i> de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d), Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas.....	117
Figura 57: <i>Box-plots</i> de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d), Hf, (e) Hg e (f) Ho nas amostras compostas.....	118
Figura 58: <i>Box-plots</i> de (a) In, (b) K, (c) La, (d), Li, (e) Lu e (f) Mg nas amostras compostas.....	119
Figura 59: <i>Box-plots</i> de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d), Nb, (e) Nd e (f) Ni nas amostras compostas.....	120
Figura 60: <i>Box-plots</i> de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d), Pt, (e) Rb e (f) S nas amostras compostas.....	121
Figura 61: <i>Box-plots</i> de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm, (d), Sn, (e) Sr e (f) Ta nas amostras compostas.....	122
Figura 62: <i>Box-plots</i> de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d), Ti, (e) Tl e (f) Tm nas amostras compostas.....	123
Figura 63: <i>Box-plots</i> de (a) U, (b) V, (c) W, (d), Y, (e) Yb e (f) Zn nas amostras compostas.....	124
Figura 64: <i>Box-plot</i> de (a) Zr em ppm, nas amostras compostas.....	125
Figura 65: Histogramas de (a) Al, (b) As, (c) Au, (d), Ba, (e) Be e (f) Bi nas amostras compostas.....	126
Figura 66: Histogramas de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d), Co, (e) Cr e (f) Cs nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Ca (%).....	127
Figura 67: Histogramas de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d), Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas.....	128
Figura 68: Histogramas de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d), Hf, (e) Hg e (f) Ho nas amostras compostas.	129
Figura 69: Histogramas de (a) In, (b) K, (c) La, (d), Li, (e) Lu e (f) Mg nas amostras compostas.....	130
Figura 70: Histogramas de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d), Nb, (e) Nd e (f) Ni nas amostras compostas.	131
Figura 71: Histogramas de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d), Pt, (e) Rb e (f) S nas amostras compostas.....	132

Figura 72: Histogramas de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm, (d), Sn, (e) Sr e (f) Ta nas amostras compostas.	133
Figura 73: Histogramas de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d), Ti, (e) Tl e (f) Tm nas amostras compostas.	134
Figura 74: Histogramas de (a) U, (b) V, (c) W, (d), Y, (e) Yb e (f) Zn nas amostras compostas.	135
Figura 75: Histograma de (a) Zr em ppm, nas amostras compostas.	136
Figura 76: Diagrama de correlação da associação 1.	137
Figura 77: Mapas geoquímicos de (a) Al, (b) As, (c) Au, (d) Ba, (e) Be e (f) Bi nas amostras compostas.	138
Figura 78: Mapas geoquímicos de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d) Co, (e) Cr e (f) Cs nas amostras compostas.	139
Figura 79: Mapas geoquímicos de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d) Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas.	140
Figura 80: Mapas geoquímicos de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d) Hf, (e) Hg e (f) Ho nas amostras compostas.	141
Figura 81: Mapas geoquímicos de (a) In, (b) K, (c) La, (d) Li, (e) Lu e (f) Mg nas amostras compostas.	142
Figura 82: Mapas geoquímicos de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d) Nb, (e) Nd e (f) Ni nas amostras compostas.	143
Figura 83: Mapas geoquímicos de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d) Pt, (e) Rb e (f) S nas amostras compostas.	144
Figura 84: Mapas geoquímicos de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm, (d) Sn, (e) Sr e (f) Ta nas amostras compostas.	145
Figura 85: Mapas geoquímicos de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d) Ti, (e) Tl e (f) Tm nas amostras compostas.	146
Figura 86: Mapas geoquímicos de (a) U, (b) V, (c) W, (d) Y, (e) Yb e (f) Zn nas amostras compostas.	147
Figura 87: Mapa geoquímico de (a) Zr nas amostras compostas.	148
Figura 88: Mapas geoquímicos de (1), (b) As, (c) Au, (d) Ba, (e) Be e (f) Bi, nas amostras compostas.	149
Figura 89: Mapas geoquímicos de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d) Co, (e) Cr e (f) Cs, nas amostras compostas.	150

Figura 90: Mapas geoquímicos de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d) Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas	151
Figura 91: Mapas geoquímicos de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d) Hf, (e) Hg e (f) Ho, nas amostras compostas.	152
Figura 92: Mapas geoquímicos de (a) In, (b) K, (c) La, (d) Li, (e) Lu e (f) Mg, nas amostras compostas.	153
Figura 93: Mapas geoquímicos de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d) Nb, (e) Nd e (f) Ni, nas amostras compostas	154
Figura 94: Mapas geoquímicos de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d) Pt, (e) Rb e (f) S, nas amostras compostas.	155
Figura 95: Mapas geoquímicos de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm (d) Sn, (e) Sr e (f) Ta, nas amostras compostas.	156
Figura 96: Mapas geoquímicos de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d) Ti, (e) Tl e (f) Tm, nas amostras compostas.	157
Figura 97: Mapas geoquímicos de (a) U, (b) V, (c) W, (d) Y, (e) Yb e (f) Zn, nas amostras compostas.	158
Figura 98: Mapa geoquímico de (a) Zr, nas amostras compostas.	159

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
1.1.	Atlas Geoquímicos	16
1.2.	Objetivos	18
1.2.1.	Objetivo geral	18
1.2.2.	Objetivos específicos	18
1.3.	Hipótese	18
2.	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO	19
2.1.	Localização	19
2.2.	Geologia Regional	20
2.2.1.	Paleoproterozoico	24
2.2.2.	Mesoproterozoico	26
2.2.2.2.	Formação Perau	27
2.2.2.4.	Formação Capiru	29
2.2.3.	Neoproterozoico	32
2.2.4.	Mesoproterozoico	33
2.3.	Arcabouço Estrutural	33
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1.	Subcélulas GGRN – IGCP 259 UNESCO/IUGS	34
3.2.	Amostragem	36
3.3.	Preparação	37
3.3.1.	Preparação das amostras compostas	38
3.4.	Análises Químicas	43
3.5.	Controle De Qualidade	45
3.6.	Tratamento Estatístico	46
3.6.1.	Estatística univariada	46

3.6.2.	Análise de correlação	46
3.6.3.	Análise fatorial	48
3.6.4.	Unidade-padrão reduzida	48
3.7.	Mapas De Distribuição.....	49
3.8.	Escalas Numéricas-cromáticas Para Cartografia Das Variáveis	49
4.	RESULTADOS OBTIDOS.....	50
1.	Introdução.....	51
1.1.	Geologia regional.....	53
1.2.	Arcabouço estrutural.....	53
2.	Materiais e Métodos	53
2.1.	Preparação das amostras compostas	54
2.2.	Procedimentos analíticos.....	54
2.2.1.	Controle de qualidade.....	55
2.3.	Mapas de distribuição das variáveis	55
2.4.	Escalas numéricas-cromáticas para cartografia das variáveis	55
3.	Resultados.....	56
3.1.	Controle de qualidade.....	58
3.1.1.	Duplicatas.....	59
3.1.2.	Amostras originais x amostras compostas	59
3.2.	Comportamento e distribuição das variáveis analisadas	64
3.2.1.	Análise de Correlação e Diagramas de Correlação.....	67
3.2.2.	Análise fatorial	70
3.2.3.	Interação entre análise de correlação e análise fatorial.....	73
3.3.	Mapas de distribuição das variáveis	73
3.3.1.	Mapeamento das associações de elementos e dos fatores	84
3.4.	Células favoráveis à prospecção mineral	91
3.5.	Conclusões e recomendações	92

4.	Agradecimentos.....	93
5.	Referências	93
	REFERÊNCIAS.....	94
	ANEXO A Mapa geológico simplificado	101
	ANEXO B Mapa das células	102
	ANEXO C Matriz de correlação	103
	ANEXO D Controle de qualidade (duplicatas)	104
	ANEXO E <i>Box-plots</i>.....	115
	ANEXO F Histogramas.....	126
	ANEXO G Associação 1	137
	ANEXO H Mapas geoquímicos (células)	138
	ANEXO I Mapas geoquímicos (isovalores)	149

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas conduzidas desde 1988, como parte do projeto *International Geochemical Mapping* (IGM), afirmam que existe uma lacuna de informação no que diz respeito à composição química da superfície da Terra. De acordo com as pesquisas, grande parte dos dados obtidos estava substancialmente incompleta e/ou inconsistente. Além disso, muitos bancos de dados antigos apresentavam sérias insuficiências e sequer possuíam parâmetros básicos para estabelecer valores confiáveis de teor de fundo natural. Sob essa perspectiva, foram definidos protocolos nos relatórios finais 259 e 360 do *International Geological Correlation Programme* (IGCP) da *International Union of Geological Sciences* (IUGS) e *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization* (UNESCO), para a sistematização desde a fase de coleta das amostras até a interpretação de dados geoquímicos visando à descoberta de novos depósitos minerais e também ao planejamento territorial.

De acordo com Licht (2001), na década de 1980, diversos países como Suécia, Noruega, Finlândia, França, Inglaterra e Canadá iniciaram em escala local, regional ou nacional, testes de aplicação para que os métodos de exploração geoquímica, que até então estavam restritos à prospecção mineral, tivessem aplicação mais abrangente, atuando também como indicadores ou rastreadores de variações naturais ou antrópicas na composição litológica.

Segundo Darnley *et al.* (1995), um bom banco de dados geoquímico é fundamental para uma vasta gama de investigações tanto na área das geociências quanto das biociências, e deveria ser considerado como um componente essencial para a construção do conhecimento acerca do meio ambiente. De acordo com o autor, informações detalhadas a respeito da variação do teor de fundo são importantes não só para questões de manejo ambiental; como planejamento urbano e monitoramento ambiental, por exemplo, mas também para pesquisas científicas.

No Estado do Paraná, especificamente no Primeiro Planalto (Figura 1), os projetos de prospecção geoquímica voltados à exploração mineral foram desenvolvidos e realizados nas décadas de 1970, 1980 e meados dos anos 1990 pelo Departamento de Produção Mineral (DNPM), Companhia de Recursos Minerais (CPRM), Petromisa (Petrobrás Mineração S.A.), Nuclebrás (Empresas Nucleares

Brasileiras S/A) e Minerais do Paraná S.A. (MINEROPAR), a entidade estadual de estímulo à mineração.

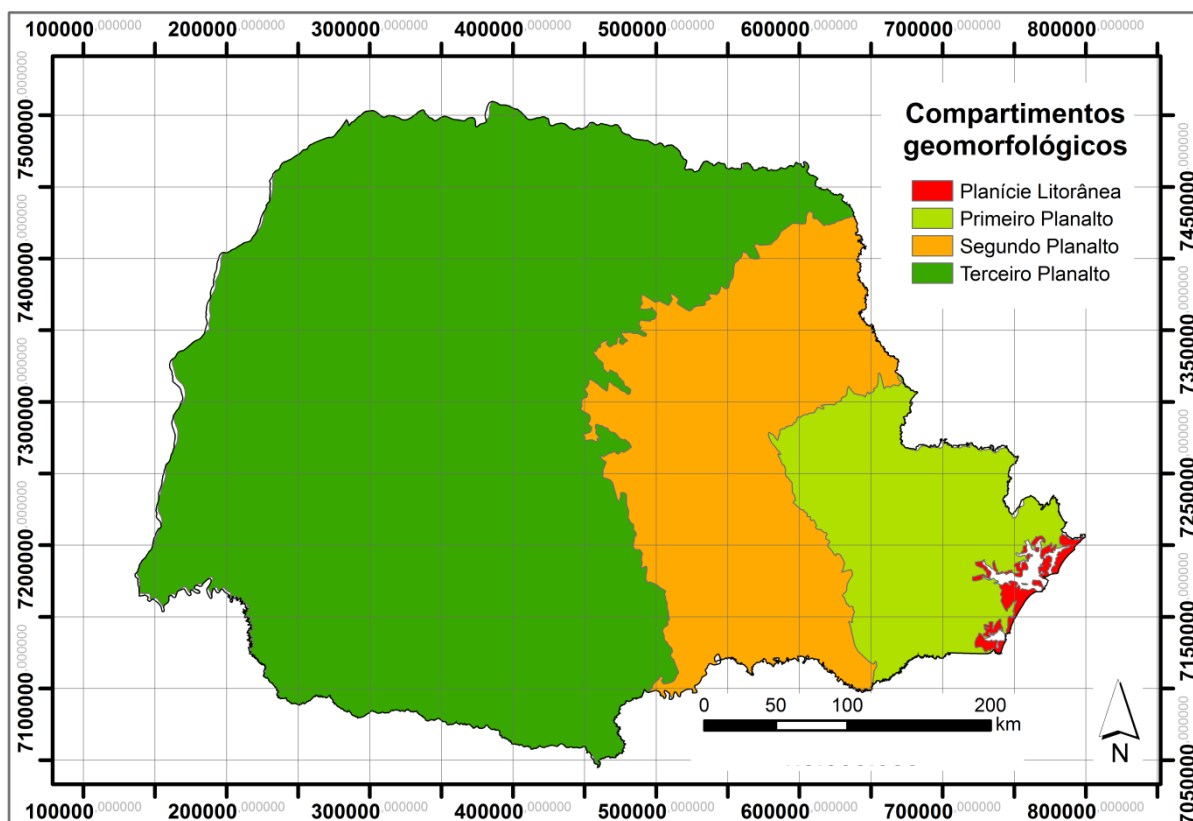


Figura 1: Compartimentos geomorfológicos do estado do Paraná. (Maack, 1968). Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

Os dados dos projetos de órgãos vinculados ao governo foram catalogados pela MINEROPAR em 1987 (Quadro 1).

Quadro 1: Projetos realizados no Primeiro Planalto paranaense pela MINEROPAR e CPRM.

continua	
Empresa	Projetos
MINEROPAR	1. Paraíso
	2. Marquês de Abrantes
	3. Nagib Silva
	4. Tigre-Betara-Açungui
	5. Formação Água Clara
	6. Caçador
	7. Barra do Itapirapuã
	8. São Silvestre
	9. Volta Grande
	10. Castro
	11. Antinha

continuação e conclusão	
Empresa	Projetos
MINEROPAR	12. Capivari-Pardo (detalhe)
	13. Canha-Carumbé
	14. Guaratubinha
	15. Anhangava
	16. Capivara
	17. Santana
	18. Granitos
	19. Capivari-pardo (regional)
	20. Vale do Ribeira
CPRM	21. Guaratubinha-Piên
	22. Castro-Piraí

A partir disso, as informações que podem ser retiradas desse cadastro são de que foram utilizadas técnicas analíticas bastante restritas, e os elementos analisados restringiam-se a Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe e Mn. Ainda, em projetos específicos e localizados, foram determinados Au, F, Mo, Sn e W. Portanto, sabe-se que na região coberta pelo atual estudo são conhecidas e há potencial para pelo menos cinco tipos de modelos de mineralização: 1º: sulfetos de Zn-Pb-Cu-Ag-Cd; 2º: Elementos Terras Raras (ETR) e fluorita em rochas alcalinas/carbonatitos; 3º: fluorita em veios ou disseminada em resto de teto carbonático pelo menos no granito Três Córregos e talvez em outros; 4º: Au sulfetado; 5º Pt-Pd em metabásicas ou ultrabásicas. Entretanto, os dados disponíveis não são suficientes para reconhecer o sinal geoquímico dessas mineralizações e, muitas vezes, nem mesmo para identificar a resposta geoquímica do fundo geológico. Por isso, para suprir essa falta de informação e tentar preencher de maneira satisfatória essa lacuna, esta pesquisa de mestrado foi proposta procurando trazer avanço no conhecimento geológico-geoquímico da região indicando áreas favoráveis à presença de mineralizações.

Além dessas organizações governamentais, muito foi feito por empresas particulares, porém o sigilo imposto por essas empresas no que diz respeito à divulgação de seus dados e documentos inviabiliza muitas vezes o uso desses dados.

1.1. Atlas Geoquímicos

Como mencionado anteriormente, comunidades geológicas de diversos países desenvolveram trabalhos para entender fenômenos e processos geoquímicos; tais como mobilização, migração, transporte e fixação; recuperaram e integraram bases de dados geoquímicos já existentes procurando identificar não só novos depósitos, mas também aprimorar o planejamento territorial. Esses trabalhos renderam a confecção de diversos atlas geoquímicos podendo ser citados como exemplos (1) *National Geochemical Reconnaissance*, conduzido pelo Serviço Geológico do Canadá em 1978. Nesse trabalho, os mapas foram gerados a partir do processamento de bases de dados de vários projetos anteriores, nos quais foram analisadas amostras de sedimentos de fundo de lagos e de drenagens em 19.982 pontos. (2) *The Geochemical Atlas of Alaska* de 1983, cujos mapas foram gerados pelo processamento de bases de dados compiladas de diversos projetos. (3) O mapeamento geoquímico da Groenlândia (:) realizado pela Sociedade Geológica da Dinamarca e Groenlândia que compilou o resultado de análises químicas de 7.122 amostras de sedimentos ativos de drenagem coletadas entre 1977 e 1998, em projetos de exploração mineral.

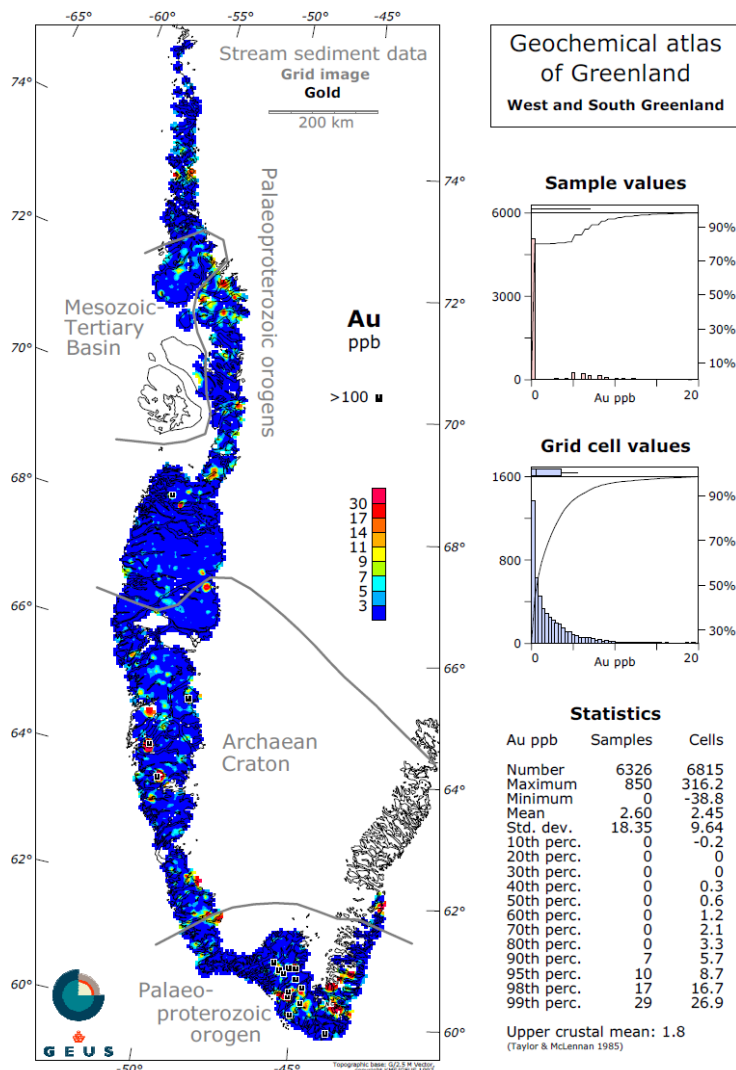


Figura 2: Mapa geoquímico da Groenlândia com as concentrações de Au. Fonte: KMS/GEUS (1997).

Tais trabalhos, além de outros, serviram de inspiração e influenciaram a presente dissertação. Assim como os atlas referidos anteriormente, foram utilizadas 9.030 amostras de sedimento ativo de drenagem de diferentes projetos, as quais foram recuperadas, preparadas e enviadas para análise química. Os resultados serviram para constituir um banco de dados geoquímico robusto, e posteriormente apresentado na forma de mapas de distribuição dos elementos analisados.

No capítulo 4, os resultados alcançados serão apresentados na forma de um artigo o qual será submetido ao periódico *Journal of Geochemical Exploration*.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Aplicar o conceito da *Global Geochemical Reference Network* (GGRN) proposto no relatório final 259 do projeto do *International Geological Correlation Programme* (IGCP), para produzir um banco de dados geoquímicos multielementares do Pré-Cambriano do Paraná e representar cartograficamente os dados obtidos.

1.2.2. Objetivos específicos

- Testar a produção de resultado analítico em amostras compostas em malha regular, a partir de bancos de alíquotas pertencentes ao Serviço Geológico do Paraná (MINEROPAR) e à Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM);
- Testar a viabilidade da aplicação do método em outras regiões do Brasil e de outros países que dispõem de bancos de alíquotas cobrindo grandes áreas com melhor aproveitamento de recursos financeiros, e com técnicas modernas de análise, de tratamento e de representação dos dados;
- Utilizar métodos de estatística, além de ferramentas dos Sistemas de Informações Geográficas (SIG) para o tratamento e interpretação dos dados, de modo que possa ser feita a representação cartográfica a fim de descrever o ambiente em escala adequada.

1.3. Hipótese

A utilização de uma rede geoquímica global, concebida como balizadora dos projetos de mapeamento geoquímico, em regiões subárticas e temperadas, trouxe resultados significativos no que diz respeito à prospecção mineral. O mesmo método, aplicado no Primeiro Planalto paranaense, de clima essencialmente subtropical, poderia ser reproduzido com sucesso.

2. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA EM ESTUDO

2.1. Localização

De acordo com Maack (1947), podem ser distinguidas no Estado do Paraná cinco paisagens naturais principais: (01) litoral, (02) Serra do Mar, (03) Primeiro Planalto, (04) Segundo Planalto e (05) Terceiro Planalto. Em classificação mais simplificada, as três primeiras paisagens originais de Maack são reunidas em um único compartimento, denominado Escudo Paranaense. Nesse compartimento afloram principalmente rochas ígneas e metamórficas Pré-Cambrianas e do início do Paleozoico, as quais são rochas resistentes e responsáveis pelo forte relevo e altas declividades da paisagem.

A área abrangida pela pesquisa compreende uma parte apreciável dos municípios situados a norte de Curitiba, como pode ser observado na Figura 3.

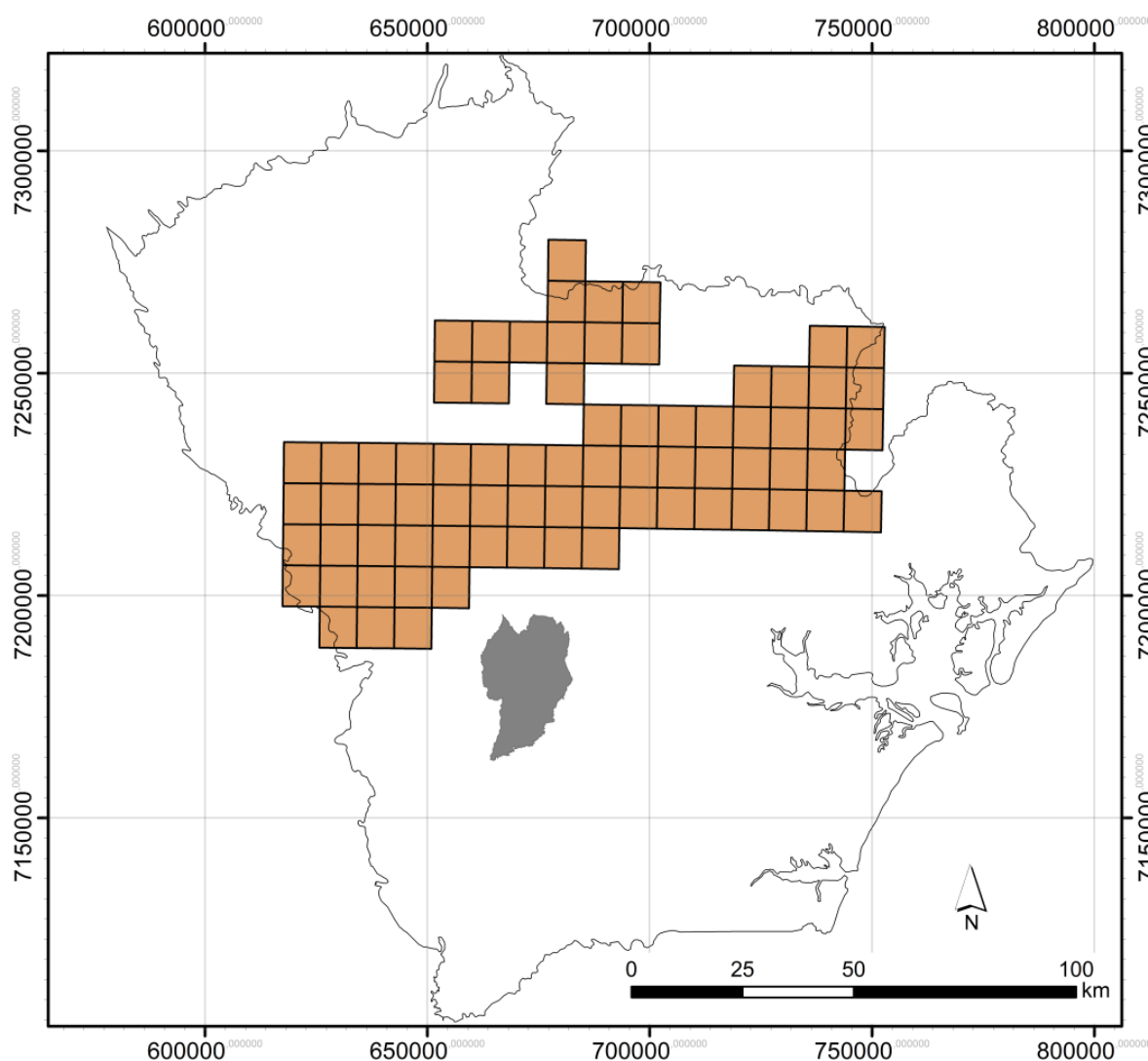


Figura 3: Sub-células que representam as 75 amostras compostas utilizadas em relação ao município de Curitiba. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

2.2. Geologia Regional

Com base em Siga Jr. (1995) e Harara (1996) existe uma correlação entre as unidades antigas dos terrenos cristalinos de alto grau metamórfico. De acordo com esses autores, estes terrenos podem ser divididos nos seguintes domínios:

- Domínio Paranaguá: contém o Complexo Granulítico Serra Negra, o Complexo Migmatítico Costeiro, na região a leste do lineamento Serra Negra e dos granitos Serra da Igreja, Marumbi, Anhangava e Graciosa, e os Granitoides Cálcio-Alcalinos do Leste do Paraná.

Os terrenos deste domínio foram reconhecidos inicialmente por Fuck, Trein e Muratori (1968), Fuck *et al.* (1969) e descritos em parte por Lopes (1987). Este

último autor identificou na Serra da Prata e arredores, cinco variedades graníticas denominadas Morro Inglês, Rio Canavieiras, Cubatãozinho, Rio do Poço e Estrela, para os quais atribuiu idade arqueana, juntamente com os metassedimentos encaixantes. Siga Jr. (1995) manteve o uso das denominações destas variedades graníticas, estendendo-as para os setores a norte e a sul da Serra da Prata. O limite destes terrenos com o Domínio Luís Alves se dá por falhas de cavalgamento a norte e oeste que colocam este domínio por sobre o do Luís Alves e a sul e sudoeste por expressivas zonas de cisalhamento dos lineamentos Palmital, Alexandra e Garuva.

A designação de batólito Paranaguá e Cinturão Granitoide Costeiro se deveu a vários autores: Basei, Siga Jr. e Kawashita (1990); Siga Jr., Basei e Machiavelli (1990); Basei *et al.* (1992); e Siga Jr. (1995). De acordo com estes autores, trata-se de um complexo granítico polifásico distribuído ao longo de uma faixa oriental, com mais de 100 km de extensão da Ilha de São Francisco do Sul - SC ao sul de Itatins - SP, tendo em média cerca de 30 km de largura. Entre os seus litotipos predominam anfibólio-biotita granitoides porfiríticos, tendo como encaixantes xistos aluminosos, sequencias paragnáissicas com biotita gnaisses, mica-xistos, quartzitos, com frequentes intercalações de anfibolitos e unidades de ortognaisses. Faixas miloníticas espessas são frequentes em meio aos granitoides. O tipo mais comum é um granitoide à base de quartzo, plagioclásio, microclínio, biotita e/ou hornblenda. Opacos, zircão, apatita e titanita são os principais minerais acessórios. Estes granitoides mostram-se heterogeneamente deformados, com os megacristais, principalmente de feldspato potássico, na forma de *augen*. Em certos locais observa-se uma fina clivagem, subordinada às feições de fluxo magmático. Faixas miloníticas desenvolvidas a partir de zonas de cisalhamento são frequentes e estão relacionadas à falhas transcorrentes ou de cavalgamento, com sentido de transporte para oeste.

- Domínio Curitiba: fazem parte desse Domínio o Complexo Máfico Ultramáfico de Piên, o Complexo Gnáissico Migmatítico Costeiro, na região situada entre o limite oriental da Formação Votuverava e o lineamento de Piên - Tijucas do Sul e a Suíte Granito-Milonítica Rio Piên.

O domínio Curitiba constitui uma faixa com extensão entre 50 a 60 km e alongada segundo a direção NE, que faz limite no setor NW com as sequencias metassedimentares dos grupos Açungui e Setuva e a SE com os gnaisses granulíticos do domínio Luís Alves, através de importantes zonas de cisalhamento.

Este domínio consiste em uma sequência de rochas que perderam suas características originais, sendo então designadas tectono-fácies, tendo sido formadas em diversos ambientes sedimentares. Corresponde à base das rochas da Faixa Apiaí, grupos Setuva e Açungui, deslocadas sobre o domínio Luís Alves. Predominam as rochas gnáissicas (biotita-anfibólio-gnaisses e migmatíticas) com mesossoma de biotita-anfibólio gnaisses e leucossoma de composição tonalítico-granodiorítica, associadas a anfibolitos, gnaisses graníticos, núcleos de gnaisses granulíticos e rochas máfico-ultramáficas toleíticas: metaperidotitos, serpentinitos, xistos magnesianos, metapiroxenitos e corpos de gabros.

A foliação NE-SW constitui o principal padrão estrutural, marcado pelo achatamento e estiramento dos minerais. Compreende os complexos Apiaí-Mirim, Turvo-Cajati e Pré-Setuva. O Complexo Apiaí-Mirim ocorre na porção mais basal do Proterozoico Médio. O Complexo Pré-Setuva é subdividido em Suíte Granítica Foliada, Formação Rio das Cobras, Suíte Gnáissica Morro Alto e Complexo Gnáissico-Migmatítico Costeiro. Os metassedimentos do Grupo Açungui, em contato com as rochas do domínio Curitiba, estão afetados por importantes zonas de cisalhamento de direção NE com transporte para SE sobre as rochas ortognáissicas do domínio, que apresentam uma forte foliação milonítica NE-SW. Este contato é balizado nas proximidades de Curitiba por um corpo de rochas graníticas hololeucocráticas, que se estendem por mais de 20 km de comprimento por 5 a 10 km de largura.

Apresentam-se quase sempre alteradas, de granulação média a grossa e tonalidades branco-rosadas, a quartzo e feldspato e fortemente foliadas. Nesta porção do domínio, nos arredores de Campo Largo e em direção a Colombo, ocorrem corpos de dimensões desconhecidas, representadas por rochas gnáissico-granulíticas, de granulação média e tonalidades cinza-esverdeadas de composições mangeríticas a noríticas (Perrota e Moraes, 1992). A composição mineralógica compreende plagioclásio (andesina labradorita), microclínio, quartzo, hornblenda, piroxênios (diopsídio e hiperstênio) e granada. A foliação é definida por forte estiramento e achatamento mineral. Na porção centro-norte do domínio Curitiba, a sudeste de Bocaiúva do Sul até Araucária, predominam gnaisses bandados, migmatíticos com mesossoma de biotita-anfibólio gnaisses e leucossoma de composição tonalito-granodiorítica. Na porção meridional do domínio predominam gnaisses migmatíticos bandados, de composição granítico-granodiorítica. São

frequentes as intercalações de corpos anfibolíticos, por vezes granatíferos, bem como de xistos magnesianos, desde lentes centimétricas até corpos métricos. São comuns feições relacionadas a uma segunda fase de migmatização, com mobilizados róseos (feldspato), concordantes ou não ao bandamento gnáissico.

Estes gnaisses limitam-se na porção meridional através de uma zona de cisalhamento (lineamento Mandirituba - Piraquara) com uma suíte de granitoides heterogeneamente deformados, designados por Machiavelli (1991) de Suíte Granítico Milonítica Rio Piên. Estes granitoides balizam o limite sul-sudeste do domínio Curitiba e foram interpretados como pertencentes às raízes de um arco magmático do Proterozoico Superior. Assim como acontece no domínio Luís Alves, a presença de relictos de hiperstênio, internos aos anfibólios, sugere que o metamorfismo de grau médio impresso nestas rochas tenha se desenvolvido sobre rochas de alto grau metamórfico, localmente de fácies granulito. Um retrometamorfismo em grau baixo é sugerido pela presença de clorita, zoisita e epidoto.

- Domínio Luís Alves: engloba as bacias vulcanossedimentares e o Complexo Migmatítico Costeiro, a leste do Lineamento Piên-Tijucas do Sul.

Este domínio é constituído essencialmente por rochas gnáissicas, foliadas a bandadas, índice de cor variando de leuco a mesocráticas e de textura fina a média. Associam-se a elas, na forma de enclaves e diferenciando o domínio em relação aos demais, rochas básicas e ultrabásicas: tais como piroxenitos, metagabronoritos, anfibolitos e xistos magnesianos. Associam-se também charnoquitos, enderbitos, granulitos e gnaisses cataclásticos e milonitos, menos abundantemente quartzitos, magnetita-quartzitos, formações ferríferas e gnaisses kinzigíticos. As assembleias litológicas de Morretes, Antonina e Guaraqueçaba (Cacatu e Serra Negra) pertencem a este domínio. As paragêneses minerais normalmente ricas em hiperstênio, plagioclásio antipertítico e biotita titanífera, bem como as texturas granoblásticas poligonizadas, indicam que estas rochas foram submetidas a metamorfismo de alto grau, correspondente a fácies granulito. Por outro lado, associações paragenéticas (relictos de piroxênios dentro de anfibólios) e feições metamórficas de baixo grau indicam a ação de retrometamorfismo, atribuído à extensa granitização brasileira.

2.2.1. Paleoproterozoico

2.2.1.1. Complexo Máfico Ultramáfico de Piên

O Complexo de Piên possui cataclasitos gnáissicos, migmatitos cataclasado, rochas calcossilicáticas, microgranito félsico foliado, migmatitos leptiníticos, serpentinitos, talco-xistos, peridotitos serpentinizados, metanoritos, anfibolitos e anfibólio-gnaisses.

Segundo Arioli e Salazar Jr. (2014) estas rochas estão distribuídas próximo ao contato dos gnaisses granulíticos pertencentes ao Domínio Luís Alves e aos litotipos gnáissico-migmatíticos do Domínio Curitiba. Alguns destes corpos tais como Campina dos Crispins, Piên, Ribeirão do Meio e Tijucas do Sul, parecem balizar o limite NW dos gnaisses granulíticos, enquanto outros, a exemplo de Campina dos Maias e Trigolândia, distribuem-se mais a sul, internos ao Domínio Luís Alves. Na região do rio Cacatu, em Antonina, ocorrem xistos magnesianos dentro do complexo gnáissicomigmatítico, próximo ao contato com rochas do Domínio Curitiba.

Na região de Piên, Campina dos Crispins, Campina dos Maias e Trigolândia, ocorrem três grupos principais de rochas: dois deles referem-se a sequencias metaultrabásicas de composição peridotítica (dunitos, harzburgitos e lherzolitos) e piroxenítica (olivina-piroxenito, olivina-websteritos e piroxenitos). O terceiro grupo engloba rochas portadoras de plagioclásio, caracterizando a presença de litotipos metabásicos de composição gabronorítica (clinopiroxênio-noritos). Nos metaperidotitos, predominam ortopiroxênios e olivinas, além de serpentinas, de modo subordinado clinopiroxênio, espinélio, opacos e raramente anfibólio. Ocorrem ainda clorita, flogopita, anfibólios (pargasita e tremolita-actinolita), carbonatos e opacos.

Recursos minerais

Metais especiais - Ribas (1984) executou para a MINEROPAR pesquisa para metais na região de Piên, tendo detectado anomalias geoquímicas em sedimentos de corrente e concentrados de bateia com Cr, Ni, Co, Zn e Cu. Esta associação, típica dos complexos ultrabásicos, levou à seleção de alvos para pesquisa de detalhe. Dois deles foram pesquisados por meio de geologia,

geoquímica de solos, magnetometria e escavações. As concentrações anômalas de Cr, Ni e Co são essencialmente litológicas, refletindo lentes de rochas serpentinizadas e mais ricas em cromita, magnetita e hematita do que as rochas básicas encaixantes, chegando a 20% do volume dos serpentinitos. O Ni parece associar-se à estrutura das olivinas e, assim como o Co, mostra teores dentro da faixa normal das rochas ultrabásicas.

Ouro foi detectado em concentrados de bateia, na localidade de Trigolândia, sem avaliação exploratória posterior.

Ferro - diversas ocorrências de ferro foram assinaladas por Trein, Muratori e Fuck (1969) em toda a faixa do Complexo Cristalino Brasileiro, durante os trabalhos da Comissão da Carta Geológica do Paraná. De modo geral, são lentes e camadas de magnetita-quartzitos, com ocasionais bolsões de magnetita compacta, intercalados em migmatitos e anfibolitos. Foi assinalada uma ocorrência de formação ferrífera (hematita e quartzo) na localidade de Lagoa dos Pretos.

Ouro - a ocorrência de Trigolândia é conhecida há bastante tempo, principalmente de ouro secundário em aluviões. São reportados também veios de quartzo com sulfetos auríferos.

2.2.1.2. Complexo gnáissico migmatítico

Para Campanha (1991) o Complexo gnáissico-migmatítico é constituído por rochas datadas do Proterozoico Inferior, que correspondem ao embasamento gnáissico-migmatítico ao sul da faixa de metassedimentos. Estas rochas apresentam direções NE-SW com o mergulho das foliações para NW. São gnaisses de granulação grossa e migmatitos, intercalados com lentes de quartzitos, rochas metabásicas (anfibolitos) que são cortadas por inúmeros corpos ígneos intrusivos, Fuck *et al.* (1971).

Em 1995, Siga Jr. *et al.* redefiniu o Complexo gnáissico-migmatítico denominando como Complexo Atuba, o qual está inserido no Domínio Curitiba, sendo limitado a noroeste pelas sequencias metassedimentares do Grupo Açungui e Setuva e a sudeste com os gnaisses granulíticos do Domínio Luis Alves.

2.2.1.3. Complexo Pré-Setuva

Ebert definiu o Complexo Pré-Setuva em 1971 e atribuiu a ele às sequencias paragnáissicas e o complexo granítico intrusivo localizado na Anticlinal do Setuva. Além de restringir a Formação Setuva aos xistos e quartzitos que se encontram na mesma região.

Schöll *et al.* (1980) dividiu o Complexo em duas unidades: uma unidade contendo migmatitos associados a granitos formados por anatexia e ocorrências de rochas ultrabásicas e a outra unidade é caracterizada por paragnaisses. O contato entre esses litotipos ocorreria por falhas de empurrão (Schöll *et al.* 1980), porém, para Campanha *et al.* (1987) ocorre passagem transicional entre as camadas de xistos de granulação fina, gnaisses e migmatitos.

2.2.2. Mesoproterozoico

2.2.2.1. Grupo Setuva

A primeira descrição foi realizada por Bigarella & Salamuni (1956) e individualiza como formação basal do Grupo Açungui as rochas metamórficas aflorantes na região de Rio Branco do Sul e Bocaiúva do Sul. Popp *et al.* (1979) elevam a então formação a Grupo Setuva englobando os gnaisses, quartzitos e mica-xistos. Enquanto, Ebert (1971) desmembra o Grupo Setuva em termo “Pré-Setuva” e termo “Setuva”, baseando no hiato metamórfico e estrutural entre as sequencias.

Associações de metassedimentos e de rochas metavulcanossedimentares constituem o Grupo Setuva. Essas rochas foram formadas em bacia do tipo retroarco, e têm idades Mesoproterozoica (Soares, 1987; 1988). Segundo Marini (1970 *apud* Fiori, 1990) essas rochas teriam sido depositadas em águas agitadas, pouco profundas durante o Pré-Cambriano Superior.

Tais rochas apresentam padrão de dobramento isoclinal fechado, relacionado à cisalhamento dúctil de baixo ângulo (Pontes, 1982; Soares, 1987) e grau médio de metamorfismo, variando de xisto verde até fácies anfíbolito (Reis Neto & Soares, 1987).

A divisão litoestratigráfica do Grupo Setuva em Formação Perau, na base, e Formação Água Clara, no topo foi proposta em 1982, por Fritzsons Jr. *et al.* Entretanto Popp *et al.* (1979), sugere a subdivisão do Grupo Setuva em Formação Meia Lua, formada por gnaisses, e Formação Betara, formada por quartzitos e xistos.

2.2.2.2. Formação Perau

A Formação Perau ocorre em dois blocos distintos, um a norte da Falha da Lancinha-Cubatão e outro a sul. À norte ocorre como núcleos isolados denominados de Núcleo Alto Açungui, Núcleo Ouro Fino, Núcleo do Tigre e Núcleo Betara e a sul ocorre bordejando a antiforme do Setuva (Schöll *et al.*, 1982; Fiori *et al.*, 1987a).

Segundo Fritzsons Jr *et al.* (1982), a formação é constituída por quartzitos, metacalcários, xistos clásticos, metabasitos, metavulcânicas, metavulcanoclásticas e formações ferríferas. É comum uma forte foliação de transposição paralela ao acamamento original, ocorrendo ainda dobras isoclinais intrafoliais, dobras assimétricas e recumbentes.

Essas rochas, segundo Piekarz (1984), foram afetadas por um metamorfismo de baixo grau, fácies xisto verde zona da granada, e posteriormente por um retrometamorfismo de muito baixo grau observado pela cloritização das granadas.

Piekarz (1984) descreve ainda a potencialidade dessa formação para jazimentos de Pb-Zn-Ag do tipo sedimentar exalativo com base nas manifestações exalativas concomitantes à sedimentação da unidade, comprovadas pelos níveis de formações ferríferas e óxidos.

Recursos Minerais

Estanho e Tungstênio: Fritzsons Jr.. (1985, 1986) pesquisou graissens mineralizados com Sn, W, Nb e Ta, associados a um granito a duas micas e a uma zona de falha transcorrente do sistema Lancinha. Em concentrados de bateia, os teores de Sn variam de 5 a 4.385 ppm, os de W variam de 30 a 1.420 ppm, os de Nb variam de 26 a 5.000 ppm e os de La variam de 0,01 a 8,12 ppm.

Metais Básicos: em projeto de pesquisa da MINEROPAR, Ribas (1985) testou a validade do modelo genético vulcano-sedimentar de mineralizações de Cu-Pb-Zn em rochas da Formação Perau, na localidade de Águas Claras, em Adrianópolis, mediante aplicação de métodos geológicos e geoquímicos de prospecção. Foram encontrados valores em solos de 14.600 ppm de Pb e 3.220 ppm de Zn.

Piekarz (1981, 1983) executou prospecção no município de Rio Branco do Sul, nos denominados núcleos Betara, Alto Açungui e Tigre. Na primeira fase do projeto, o autor concluiu que: as camadas de carbonatos acima dos quartzitos são prioritárias para a investigação; no Alto Açungui é prioritária a pesquisa de ouro em veios de quartzo e rocha encaixante; o núcleo Betara é promissor para metais básicos e ouro. Posteriormente, o núcleo Betara foi alvo de prospecção com mapeamento geológico de grande detalhe, escavações, geoquímica de solo e levantamento magnetométrico terrestre. Os trabalhos revelaram a presença de um corpo de sulfeto maciço, profundamente alterado em superfície, sem comprovação de interesse econômico.

2.2.2.3. Grupo Açungui

Definido por Bigarella & Salamuni (1956), composto pelas Formações Capiru e Votuverava. Em 1969 Petri & Suguio juntam ao grupo a Formação Itaiacoca e posteriormente Marini (1970) e Ebert (1971) propõem a Formação Água Clara, composta por parte dos metassedimentos da Formação Votuverava, como a unidade de topo do grupo. Dias & Salazar Jr (1987) reconhecem a Sequencia Antinha, também composta por metassedimentos da Formação Votuverava. Atualmente a Formação Água Clara está posicionada na base do Grupo Açungui (Pontes, 1982; Fassbinder, 1996) e a Sequencia Antinha recebeu a denominação de Formação por Fiori (1990), sendo colocada como a unidade superior do grupo.

O ambiente de formação das rochas do Grupo Açungui é marinho (Bigarella & Salamuni, 1956; Marini, 1970; Ebert, 1971; Fiori, 1990). No entanto, Petri & Suguio (1969) fazem restrições aos metassedimentos a norte do Granito de Ribeirão Branco no Estado de São Paulo, para os quais sugerem uma deposição em ambiente misto e talvez mesmo continental.

Alguns trabalhos como os de Hasui *et al* (1984); Soares *et al.* (1987); Fiori (1990); Campanha *et al.* (1987); Fassbinder (1990); discutem a existência de um primeiro evento responsável pela lenticularização e o fatiamento das unidades, com sugestão de transporte para SSE, seguido de um evento de dobramentos com padrões fechados a isoclinais e com flancos rompidos, com tendência a ocorrer próximo aos contatos litológicos ou ao longo de falhas de cavalgamento. Também se referem a zonas de cisalhamento de caráter dúctil/rúptil de baixo ângulo e grandes sistemas transcorrentes responsáveis pela compartimentação tectônica final dessas rochas.

2.2.2.4. Formação Capiru

Para as rochas metassedimentares que ocorrem sobre a “Formação Setuva”, Bigarella e Salamuni (1956) propuseram a denominação Formação Capiru

A Formação Capiru estende-se por uma área de aproximadamente 600 km², abrangendo partes dos municípios de Curitiba, Rio Branco do Sul, Campo Largo e Bocaiúva do Sul (Marini *et al.*, 1967). Schöll *et al.* (1982) descrevem a formação como uma unidade restrita a parte sul da Falha da Lancinha, com pacotes de dolomitos intercalados a quartzitos na base, seguidos por dolomitos bandados e filitos intercalados a quartzitos grossos.

Fiori (1990) dividiu a formação em três conjuntos litológicos separados por falhas de cavalgamento, denominando-os de: Juruqui na base, composto por filitos avermelhados e intercalações de quartzitos; Rio Branco, representado por mármore dolomítico com intercalações de filitos rítmicos e quartzitos fino; e Morro Grande no topo, constituído por camadas intercaladas de quartzitos finos a médios e filitos rítmicos.

Recursos Minerais:

Fosfato: Cava e Falcade (1986) verificaram em escala regional e de semidetalhe, esta na região de Campo Magro, a potencialidade da formação para fosforita sedimentar e vulcanogênica. Foram usados métodos de reconhecimento em perfis geológicos, litoquímica, petrografia, análises de raios-X, geoquímica de solo e cintilometria terrestre. As análises químicas e de raios-x acusaram a presença

de trifilita-litiofilita e o conjunto dos dados indicou uma combinação de controles estratigráficos e estruturais. Foi selecionado para avaliação um alvo na região localizada entre Pacas e Fazenda Primavera, com 8,5% de P_2O_5

2.2.2.5. Formação Votuverava

A Formação Votuverava foi definida por Bigarella & Salamuni (1958) e representa um conjunto litológico que aflora na região de Campo Largo até Adrianópolis. É composta por rochas metamórficas de baixo grau como filitos, metasiltitos, mármores, metamargas, quartzitos, lentes de dolomitos, metaconglomerados, metabásicas e, por vezes, pequenos stocks graníticos (Marini *et al.*, 1967; Schöll *et al.*, 1980; Soares *et al.*, 1987) .

Fiori (1990) subdividiu a formação em três conjuntos litológicos distintos, denominados de Bromado, Coloninha e Saivá. Essas litologias, segundo o autor, apresentam foliação S1 do tipo C bastante marcante, em geral paralela a S0; foliação S confinada em microlitons da S1; e ocorrendo por vezes a foliação S2, sendo esta uma clivagem ardosiana. Podem ocorrer dobras fechadas a isoclinais desenhadas pelo acamamento reliquiar.

O ambiente de deposição da Formação Votuverava é tido como marinho e típico de uma plataforma (Petri & Suguio 1969). Para Soares (1987), representa depósitos de águas mais profundas, laterais a plataforma carbonática, enquanto para Campanha *et al.* (1987), a Formação Iporanga (que corresponde em parte à Formação Votuverava) representa depósitos de "wildflysch", situada entre uma sequencia plataformal de águas rasas e uma sequencia de águas profundas, caracterizando assim uma região de talude ou fossa abissal.

Recursos Minerais:

Fluorita - Silva, Felipe e Pontes (1981) resumiram o conhecimento acumulado na MINEROPAR e em projetos de outras instituições a respeito das mineralizações de fluorita do Vale do Ribeira. Duas delas, as de São Sebastião e do Braz, ambas no município de Adrianópolis, ocorrem encaixadas em metasedimentos Votuverava. A ocorrência de São Sebastião situa-se na localidade de Sete Barras, junto ao contato com o granito Itaóca. O teor médio de CaF_2 é de 56%. A ocorrência

do Braz é descrita pelos autores como associada a um pacote de mármore calcítico com intercalações de calco-filito e quartzo-sericita-xisto.

Metais Básicos: Dias (1984) avaliou a potencialidade da formação para metais básicos, ouro e fluorita, na região dos rios Canha e Carumbé, município de Adrianópolis. Este autor concluiu pela baixa potencialidade no que diz respeito aos metais básicos, recomendando pesquisa de detalhe para ouro, tendo em vista resultados promissores obtidos em concentrados de bateia. Entretanto, a fase seguinte do projeto não confirmou estas perspectivas. Junto aos contatos com o granito Varginha existem indícios de mineralizações de Sn e W, prováveis escarnitos dentro das rochas carbonatadas da formação.

Elementos Terras Raras: na localidade denominada Lajeado de São Francisco, no município de Cerro Azul, a Nuclebrás detectou uma forte anomalia cintilométrica cuja avaliação geológica e geoquímica acusou valores anômalos de Ce, Y, La, Pb e F, esta acompanhada de mineralizações visíveis em afloramento. A MINEROPAR retomou a área, dentro de outro projeto, porém as dosagens litoquímicas da MINEROPAR divergiram das realizadas pela Nuclebrás, acusando como valores máximos 1,7% de CeO, 1,28% de LaO e 12% de óxidos de Elementos Terras Raras. As concentrações de metais associam-se às rochas alcalinas e a feições de hidrotermalismo.

2.2.2.6. Formação Água Clara

Esta unidade ocorre como uma faixa com direção NE-SW limitada a oeste pela Falha de Morro Agudo e a leste pelo Complexo Granítico Três Córregos. A denominação Água Clara foi proposta por Marini *et al.* (1967) como uma sequencia carbonática impura, depositada discordantemente sobre a Formação Votuverava.

Sua posição estratigráfica foi e ainda é motivo de grande discussão. De início, Marini *et al.* (1967) definiram a formação como topo do Grupo Açungui, posteriormente Fritzens *et al.* (1982) posicionou-a dentro do Grupo Setuva, sendo esta mais antiga que o Grupo Açungui. No mesmo ano, Pontes (1982) colocou a formação na base do Grupo Açungui. Já em 1996, Fassbinder (1996) propôs a correlação da Formação Água Clara com o Grupo Açungui através de análise estrutural, inserindo-a como base do grupo.

Pontes (1982) descreveu duas fácies distintas denominadas de Serrinha e São Silvestre. Esta ocupa a posição basal e é caracterizada por níveis delgados de metapelitos, metapsamitos, rochas carbonáticas puras e impuras, margas e metaígneas e aquela é composta por rochas predominantemente carbonáticas, foliadas e bandadas, com raras intercalações de filitos, xistos e quartzitos.

O grau metamórfico varia de grau fraco a médio, aumentando de SE para NW. Algumas porções encontram-se fortemente afetadas por zonas de cisalhamento, sub-horizontais e verticais com padrões estruturais complexos. Em outras porções a deformação não é tão intensa e é possível observar estruturas sedimentares reliquiares (Campanha, 1991).

Recursos minerais:

Fluorita - Silva, Felipe e Pontes (1981) resumiram o conhecimento acumulado pela MINEROPAR sobre a jazida de Volta Grande, no município de Cerro Azul, descoberta originalmente pela Nuclebrás em projeto de prospecção de urânio. Trata-se de mineralização de fluorita em enclaves de mármore impuros, dentro de uma zona de cataclase, sobre o granito Três Córregos. A fluorita ocorre tanto nas rochas carbonáticas quanto nas granitóides. Dois corpos de minério foram cubados pela MINEROPAR, que bloqueou reservas de 635.000 t de fluorita com teor médio de 39% e teor de corte de 20% de CaF_2 .

2.2.3. Neoproterozoico

2.2.3.1. Complexo Granítico Três Córregos

Fuck (1966) e Muratori (1966) propuseram o nome Granito Três Córregos para um batólito granítico com direção NE-SW que se estende desde a região de Itaiacoca - Três Córregos até o Rio Itapirapuã. Devido a sua abrangência e suas características Paiva *et al.* (1977) passaram a denomina-lo de Complexo Granítico Três Córregos. Hasui *et al.* (1984) questiona a existência de um único batólito granítico, propondo que o complexo é composto por vários corpos graníticos porfíricos ou equigranulares.

Os principais litotipos desse complexo são descritos como tonalitos, granodioritos a monzogranitos porfiríticos e quartzo-monzonitos a monzogranitos porfiríticos (Prazeres Filho, 2000).

2.2.3.2. Complexo Granítico Cunhaporanga

O Granito Cunhaporanga foi definido por Oliveira (1927) e devido a sua grande diversidade composicional, textural e estrutural Algarte e Kaefer (1972) consideraram-no como Complexo Granítico Cunhaporanga (Prazeres Filho, 2000). Este batólito apresenta aproximadamente 2.800 Km² de área, disposto desde o norte de Ponta Grossa até o limite do estado do Paraná com São Paulo. É composto por rochas graníticas e gnáissicas representadas principalmente por monzogranitos e monzogranitos porfiríticos.

O método de datação U-Pb em zircões indicam idade de 590 Ma para o pico de magmatismo granítico (Prazeres Filho, 2000).

2.2.4. Mesoproterozoico

2.2.4.1. Intrusivas básicas

As rochas intrusivas básicas pertencem ao enxame de diques de Ponta Grossa (Marques & Ernesto, 2004), o qual se insere na Província Magmática do Paraná (PMP) (Piccirillo & Melfi, 1988). A PMP é descrita por (Piccirillo & Melfi, 1988) como o conjunto de rochas extrusivas e intrusivas, geradas durante intensa atividade vulcânica, que deram origem aos derrames da Formação Serra Geral, da Bacia do Paraná. Concomitantemente aos derrames ocorreram diversas intrusões nas formas de diques e soleiras. Os diques do enxame do Arco de Ponta Grossa dispõem-se alinhados preferencialmente na direção NW, coincidindo com a direção do eixo do arco.

2.3. Arcabouço Estrutural

No Pré-Cambriano paranaense ocorrem grandes lineamentos com extensão de centenas de quilômetros de idade brasileira e superior, uma vez que afetam os

granitos intrudidos nesse período. As falhas principais são transcorrentes com direção nordeste, tipicamente anastomosadas, com movimentos da ordem de centenas de quilômetros que teriam sido responsáveis pelo desenvolvimento de cataclastos e lenticularização das unidades geológicas e das formas estreitas e alongadas dos granitos sin e tardi-tectônicos da região (Fiori *et al.* 1984; Fiori, 1985). A noroeste ocorrem os diques de diabásio, que, segundo Licht (2001), devem constituir zonas de fraquezas antigas reativadas no Mesozoico.

O mapa geológico encontra-se no anexo A.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Subcélulas GGRN – IGCP 259 UNESCO/IUGS

Para a realização da pesquisa proposta, foi utilizado o conceito da GGRN, definida pelo projeto *Global Geochemical Baselines* da IUGS – UNESCO, IGCP-259, mas com algumas modificações no que diz respeito à malha utilizada. Com o objetivo de sistematizar o mapeamento geoquímico e produzir, como resultado final, mapas geoquímicos coerentes, Darnley *et al.* (1995) estabeleceram uma rede global de referência para balizar os estudos geoquímicos. Essa rede é análoga ao *grid* geodésico (Figura 4) e forma células delimitadas por dois paralelos e dois meridianos, com espaçamento de 1° 30', o que dá aproximadamente 160 km x 160 km na latitude do Estado do Paraná.

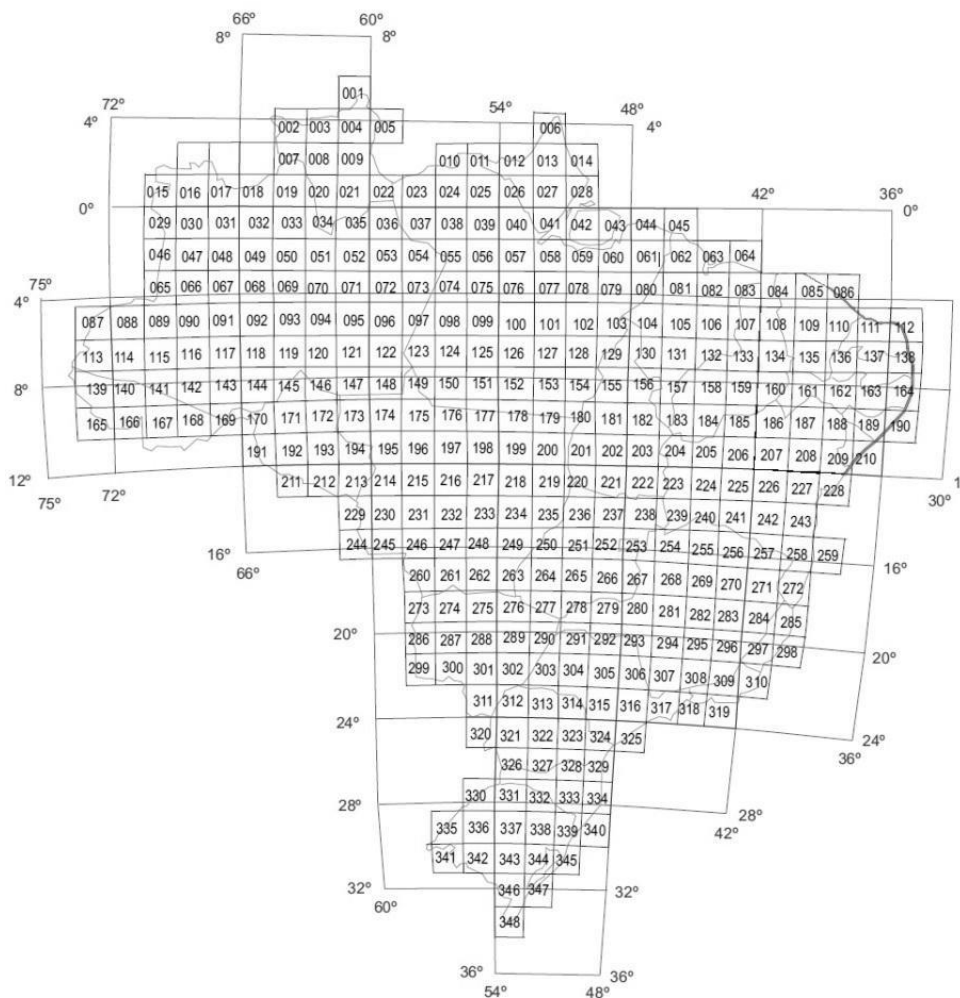


Figura 4: Células do *Global Geochemical Reference Network* para o Brasil com área aproximada de 25.600 km². Modificado de Lins *et al.* (2005).

Em 1996, Licht *et al.* já haviam subdividido as células propostas originalmente por considerá-las muito amplas para representar adequadamente os padrões geoquímicos do território paranaense. Desse modo, cada célula da GGRN, foi subdividida em quatro subcélulas analíticas de 45' de lado (aproximadamente 80 km, 6.400 km²), perfazendo um total de 39 subcélulas abrangendo o território paranaense.

Na presente pesquisa, buscou-se diminuir ainda mais o *grid* em subcélulas com 5' (Figura 5) ou cerca de 8 km de lado – 64 km² de área –, com o intuito de ampliar a acuidade da avaliação dos resultados obtidos e sua aplicação com finalidade de reconhecer áreas favoráveis a ocorrências minerais de importância econômica.

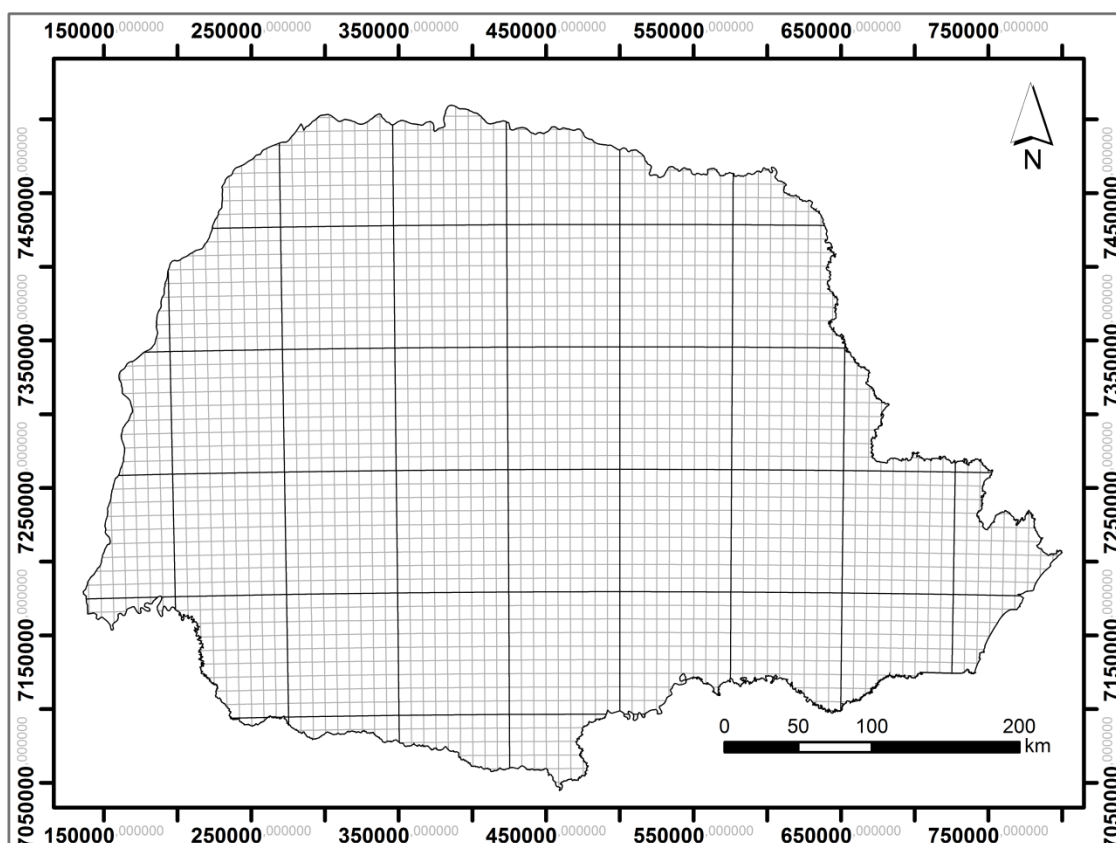


Figura 5: Subcélulas reduzidas. O polígono maiores e com linha em cinza escuro, são as células subdivididas por Licht *et al.* (1996), dentro das quais estão as células com 5' de lado. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

3.2. Amostragem

A coleta de amostras de sedimentos fluviais ativos (Figura 6) foi feita em projetos de prospecção mineral da MINEROPAR e da CPRM. As amostras foram coletadas na calha dos rios, onde o fluxo d'água submete o material transportado a uma constante homogeneização. O padrão de procedimentos de campo, comum a ambas, estabelece a amostragem composta baseada em cinco tomadas, espaçadas alguns metros, totalizando 0,5 kg de material. O armazenamento das amostras em campo foi feito em sacos de algodão cru ou plástico. Na medida em que os projetos de prospecção geoquímica foram executados, em escala de semidetalhe e detalhe, a densidade média de amostragem foi de 1 amostra / km².

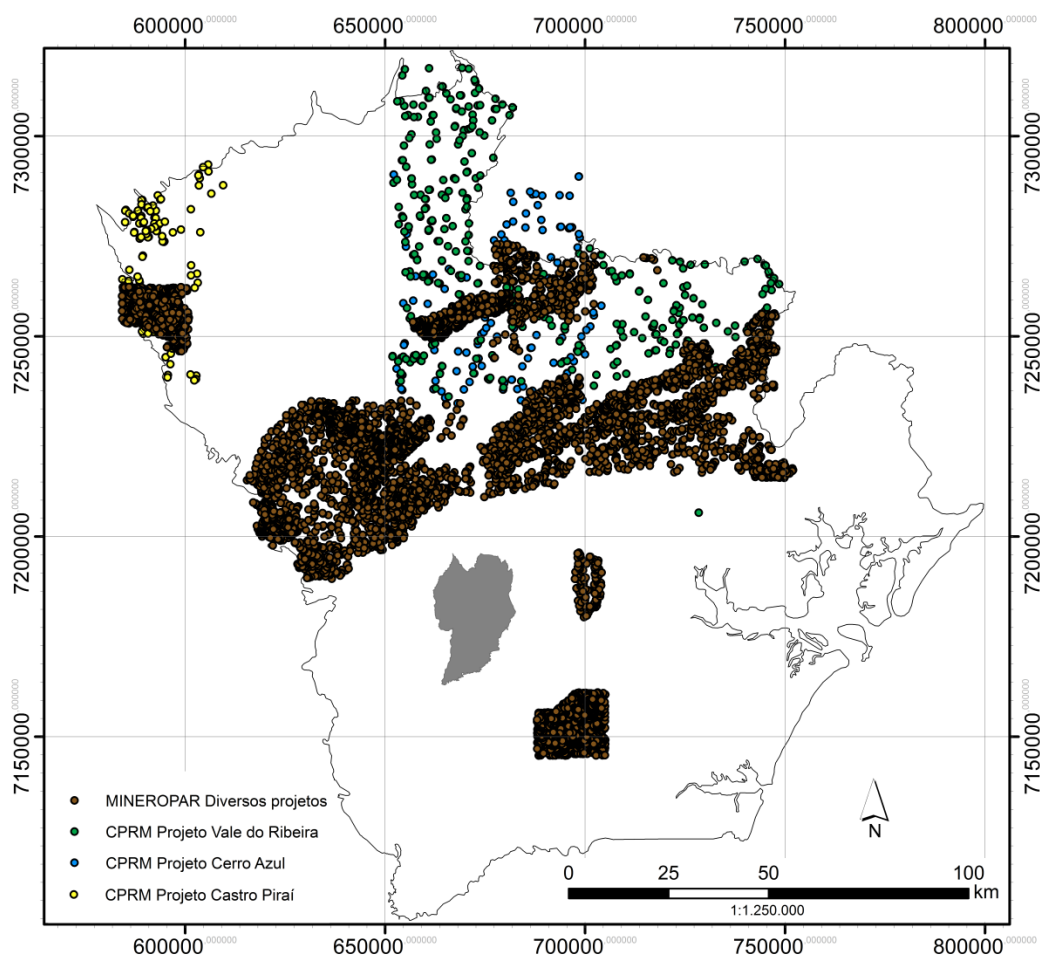


Figura 6: Pontos de amostragem de sedimentos fluviais ativos, órgãos responsáveis pela coleta e respectivos projetos. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

3.3. Preparação

Quando coletadas em sacos de algodão, as amostras foram secadas em varais na própria base de campo. Quando coletadas em saco plástico, as amostras foram mantidas úmidas, sendo enviadas assim ao laboratório. Na sede da MINEROPAR, em Curitiba, as amostras foram embaladas e enviadas aos laboratórios contratados: TECPAR (Curitiba, PR) ou GEOSOL (Vespasiano, MG). As amostras foram secadas em estufa com controle de temperatura para evitar a perda de elementos voláteis. A seguir, foram desagregadas (quebra de torrões) e peneiradas em malha de 80 *mesh* (0,162 mm). Após a análise química, as alíquotas < 80 *mesh* foram devolvidas à MINEROPAR onde foram arquivadas com o objetivo de manter amostras para reanálises de verificação ou para a realização de novos procedimentos analíticos, como os realizados na presente pesquisa.

As amostras das CPRM foram preparadas, após a coleta, no laboratório instalado na Superintendência Regional (SUREG-SP), em São Paulo. Os sedimentos de corrente foram secados em estufa a 80 °C, desagregados e peneirados à granulometria inferior a 80 *mesh*. Posteriormente, no Laboratório de Análises Mineraias (LAMIN-CPRM) no Rio de Janeiro, os sedimentos de corrente foram pulverizados a uma granulometria inferior a 150 *mesh*. Dessa maneira prosseguiu-se com a análise química nessas amostras, que também foram devolvidas à CPRM, onde foram arquivadas.

3.3.1. Preparação das amostras compostas

As amostras originais utilizadas foram aquelas cujas polpas retornaram do laboratório após a finalização da análise química dos projetos antigos de prospecção geoquímica da MINEROPAR e da CPRM. Portanto, as alíquotas já estavam desagregadas e peneiradas em malha 0,162 mm, isto é, fração < 80 *mesh* e as amostras da CPRM tinham, ainda, sido pulverizadas.

Para a preparação das amostras compostas foram adotados procedimentos em ambiente de laboratório visando minimizar a contaminação das amostras. Sempre que as amostras eram manuseadas, o exaustor era acionado para que não restasse nenhum resquício da amostra que havia sido manuseada antes no ar, e a bancada era sempre higienizada.

As amostras individuais contidas em uma célula selecionada foram recuperadas do arquivo da MINEROPAR (Figura 7) e colocadas dentro de um recipiente de plástico numerado com a identificação da respectiva célula.



Figura 7: Estantes no local de armazenamento das amostras de sedimento de corrente dos levantamentos geoquímicos realizados pela MINEROPAR.

A quantidade de cada amostra individual inserida no recipiente da amostra composta foi estimada visualmente (Figura 8) e dependeu da quantidade de material armazenado. Em muitos casos, o volume arquivado era tão pequeno que a amostra foi totalmente consumida, tendo sido elaborada uma relação dessas amostras para o controle da MINEROPAR.



Figura 8: Preparação das amostras compostas no laboratório da MINEROPAR, no Bairro Tarumã, em Curitiba.

O processo de composição das amostras ocorreu entre os dias 20 de março e 06 de junho do ano de 2014, no laboratório da MINEROPAR, no bairro Tarumã, em Curitiba, e envolveu um total de 8.317 amostras originais.

Para compor algumas células nas quais não haviam sido coletadas amostras originais, foi solicitado à CPRM alíquotas de projetos de prospecção geoquímica. Foram enviadas à MINEROPAR para a confecção das amostras compostas 723 amostras originais de sedimento ativo de corrente no final do mês de outubro de 2014. A confecção das amostras compostas, seguindo os mesmos padrões, ocorreu no final de dezembro do mesmo ano.

Ao final dessa etapa, foram manipuladas 9.030 amostras originais, que deram origem a 148 amostras compostas.

As 148 amostras compostas foram homogeneizadas em sacos plásticos e quarteadas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR), da Universidade Federal do Paraná (UFPR) nos dias 03 e 04 de fevereiro de 2015. Durante o quarteamento, 10 amostras duplicatas foram selecionadas aleatoriamente para controle de qualidade analítica do laboratório, para onde elas seriam enviadas.

Finalmente, no dia 09 de fevereiro de 2015, as amostras foram enviadas em caixas de papelão para o laboratório SGS GEOSOL, para as análises químicas.

Decidiu-se, no entanto, utilizar das 148 amostras compostas, apenas 75, para que fossem apresentados os resultados finais do trabalho, mais 8 amostras duplicatas que estavam contidas no conjunto das 75 amostras selecionadas. Isso se deveu a alguns fatos relatados a seguir.

- Nove amostras tinham volume insuficiente e não puderam passar pelo processo de fusão e copelação. Portanto, nessas nove amostras não foram quantificados os elementos Au, Pd e Pt.
- Amostras distribuídas de forma heterogênea na célula. Em alguns casos, as amostras estavam concentradas apenas em uma porção da célula. Por isso, o resultado analítico ao qual se chegou não reflete fidedignamente a área total;
- Áreas densamente amostradas, como a Formação Guaratubinha e o Grupo Castro, porém geograficamente separadas da porção considerada, foram removidas do presente trabalho. A apresentação do tratamento estatístico dessas áreas e os mapas produzidos serão publicados oportunamente.

Assim, nas páginas seguintes (Tabela 1) são apresentadas as 75 amostras compostas selecionadas, quantas amostras originais foram utilizadas para compô-la, o número recebido no laboratório, o peso da amostra enviada e as coordenadas UTM do baricentro da célula no fuso 22S, SAD69 (Anexo B).

Tabela 1: Lista das 75 amostras compostas selecionadas, bem como a quantidade de amostras originais envolvidas na produção das compostas.

Célula	Amostras originais	Número de Laboratório	Peso (kg)	continua	
				Coordenada X	Coordenada Y
323-D/33	12	ICL-329	0,03	621903,7693	7229856,379
323-D/34	76	ICL-330	0,21	630311,7186	7229778,72
323-D/35	190	ICL-331	0,17	638719,8461	7229695,881
323-D/36	88	ICL-332	0,2	647128,1633	7229607,86
323-D/42	94	ICL-333	0,18	621821,2491	7220627,398
323-D/43	63	ICL-334	0,17	630223,5034	7220549,55
323-D/44	72	ICL-335	0,17	638625,9351	7220466,509
323-D/45	286	ICL-336	0,21	647028,5556	7220378,275
323-D/51	140	ICL-338	0,23	621738,4716	7211398,317
323-D/52	37	ICL-339	0,15	630135,0131	7211320,281
323-D/53	63	ICL-340	0,26	638531,7313	7211237,04
323-D/54	137	ICL-341	0,23	646928,6375	7211148,592

Célula	Amostras originais	Número de Laboratório	Peso (kg)	continuação e continua	
				Coordenada X	Coordenada Y
323-D/60	185	ICL-342	0,18	621655,4371	7202169,137
323-D/61	64	ICL-343	0,22	630046,2481	7202090,913
323-D/62	38	ICL-344	0,23	638437,235	7202007,472
323-D/63	71	ICL-345	0,18	646828,4092	7201918,811
323-D/70	81	ICL-346	0,2	629957,2084	7192861,446
323-D/71	64	ICL-347	0,28	638342,4463	7192777,805
323-D/72	13	ICL-348	0,23	646727,8707	7192688,932
324-A/67	25	ICL-370	0,3	681369,8416	7275355,385
324-A/76	98	ICL-376	0,37	681249,3499	7266125,284
324-A/77	62	ICL-377	0,21	689681,4149	7266012,463
324-A/78	88	ICL-378	0,23	698113,7429	7265894,506
324-C/01	38	ICL-385	0,21	655850,6253	7257203,516
324-C/02	124	ICL-386	0,18	664276,3445	7257105,853
324-C/03	196	ICL-387	0,26	672702,2907	7257003,045
324-C/04	137	ICL-388	0,31	681128,4755	7256895,09
324-C/05	77	ICL-389	0,18	689554,9104	7256781,988
324-C/06	56	ICL-390	0,2	697981,6072	7256663,737
324-C/10	55	ICL-394	0,2	655746,3062	7247973,992
324-C/11	81	ICL-395	0,2	664166,3804	7247876,088
324-C/13	18	ICL-397	0,19	681007,2186	7247664,803
324-C/18	50	ICL-402	0,24	723113,8777	7247046,271
324-C/23	41	ICL-407	0,29	689300,7008	7238320,762
324-C/24	55	ICL-408	0,25	697716,0819	7238201,927
324-C/25	99	ICL-409	0,25	706131,7343	7238077,917
324-C/26	154	ICL-410	0,29	714547,6694	7237948,732
324-C/27	114	ICL-411	0,19	722963,8989	7237814,369
324-C/28	78	ICL-412	0,27	655536,6816	7229514,657
324-C/29	25	ICL-413	0,33	663945,4126	7229416,272
324-C/30	5	ICL-414	0,08	672354,3677	7229312,703
324-C/31	34	ICL-415	0,3	680763,5584	7229203,949
324-C/32	106	ICL-416	0,17	689172,9963	7229090,01
324-C/33	102	ICL-417	0,29	697582,6928	7228970,884
324-C/34	342	ICL-418	0,17	705992,6595	7228846,571
324-C/35	108	ICL-419	0,21	714402,9078	7228717,07
324-C/36	82	ICL-420	0,18	722813,4493	7228582,379
324-C/37	147	ICL-421	0,27	655431,3765	7220284,845
324-C/38	16	ICL-422	0,11	663834,4092	7220186,22
324-C/39	22	ICL-423	0,26	672237,6651	7220082,399
324-C/40	104	ICL-424	0,17	680641,1556	7219973,381
324-C/41	134	ICL-425	0,22	689044,8923	7219859,165
324-C/42	45	ICL-426	0,3	697448,8865	7219739,749
324-C/43	55	ICL-427	0,16	705853,1498	7219615,134
324-C/44	117	ICL-428	0,25	714257,6935	7219485,318
324-C/45	29	ICL-429	0,32	722662,5291	7219350,299

Célula	Amostras originais	Número de Laboratório	Peso (kg)	continuação e conclusão	
				Coordenada X	Coordenada Y
324-C/46	172	ICL-430	0,18	655325,7433	7211054,936
324-C/47	80	ICL-431	0,36	663723,0599	7210956,073
324-C/48	14	ICL-432	0,2	672120,5988	7210852,001
324-C/49	31	ICL-433	0,34	680518,3714	7210742,719
324-C/50	21	ICL-434	0,35	688916,389	7210628,227
324-C/55	93	ICL-435	0,22	655219,782	7201824,931
324-D/02	45	ICL-441	0,29	740119,4267	7255995,223
324-D/03	37	ICL-442	0,23	748547,9392	7255846,06
324-D/10	77	ICL-443	0,34	731536,0846	7246907,074
324-D/11	374	ICL-444	0,35	739958,6103	7246762,709
324-D/12	139	ICL-445	0,27	748381,4664	7246613,177
324-D/19	103	ICL-446	0,19	731380,4343	7237674,829
324-D/20	196	ICL-447	0,22	739797,2872	7237530,109
324-D/21	16	ICL-448	0,12	748214,4691	7237380,209
324-D/28	78	ICL-449	0,17	731224,2954	7228442,497
324-D/29	10	ICL-450	0,26	739635,4577	7228297,423
324-D/37	37	ICL-451	0,3	731067,6681	7219210,078
324-D/38	53	ICL-452	0,32	739473,122	7219064,651
324-D/39	118	ICL-453	0,28	747878,9021	7218914,019

3.4. Análises Químicas

As amostras compostas foram enviadas para o laboratório SGS GEOSOL, onde foram peneiradas e pulverizadas novamente. Foi elaborada uma rotina de métodos analíticos, com a qual foram analisados os elementos Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Yb, Zn, Zr e também os Elementos Terras Raras (ETR) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu, pelo método de espectrometria de massa com plasma induzido (ICP-MS). Já os elementos Au, Pd e Pt, tiveram seus valores aferidos através de fusão e copelação (*Fire assay*) e leitura por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), e o F foi medido por eletrodo de íon seletivo (EIS) após fusão alcalina e dissolução. A Tabela 2, na próxima página, sintetiza os elementos analisados, as técnicas analíticas, e os limites inferiores e superiores de detecção.

Tabela 2: Sumário dos métodos analíticos da SGS GEOSOL.

Elemento/Método	continua			
	ICM14B ¹	IMS95A ²	ISE03A ³	FAI515 ⁴
Ag	0,01 - 10 ppm			
Al	0,01% - 15%			
As	1 - 10000 ppm			
Au	0,1 - 100 ppm			5 ppb
B	10 - 10000 ppm			
Ba	5 - 10000 ppm	5 - 10000 ppm		
Be	0,1 - 100 ppm	0,1 - 100 ppm		
Bi	0,02 - 10000 ppm			
Ca	0,01% - 15%			
Cd	0,01 - 10000 ppm			
Ce	0,05 - 1000 ppm	0,1 - 10000 ppm		
Co	0,1 - 10000 ppm	0,5 - 10000 ppm		
Cr	1 - 10000 ppm			
Cs	0,05 - 1000 ppm	0,05 - 1000 ppm		
Cu	0,5 - 10000 ppm	5 - 10000 ppm		
Dy		0,05 - 1000 ppm		
Er		0,05 - 1000 ppm		
Eu		0,05 - 1000 ppm		
F			30ppm-15%	
Fe	0,01% - 15%			
Ga	0,1 - 10000 ppm	0,1 - 10000 ppm		
Gd		0,05 - 1000 ppm		
Ge	0,1 - 10000 ppm			
Hf	0,05 - 500 ppm	0,05 - 500 ppm		
Hg	0,01 - 10000 ppm			
Ho		0,05 - 1000 ppm		
In	0,02 - 500 ppm			
K	0,01 - 15%			
La	0,1 - 10000 ppm	0,1 - 10000 ppm		
Li	1 - 50000 ppm			
Lu	0,01 - 1000 ppm	0,05 - 1000 ppm		
Mg	0,01 - 15%			
Mn	5 - 10000 ppm			
Mo	0,05 - 10000 ppm	2 - 10000 ppm		

¹ Digestão água régia + ICP-MS.

² Fusão com metaborato de lítio + ICP-MS.

³ Fusão, dissolução e medição por eletrodo de ion seletivo (F).

⁴ Amostra de > 300g para fusão e copelação + ICP-OES.

continuação e conclusão

Elemento/Método	ICM14B	IMS95A	ISE03A	FAI515
Na	0,01 - 15%			
Nb	0,05 - 1000 ppm	0,05 - 1000 ppm		
Nd		0,1 - 10000 ppm		
Ni	0,5 - 10000 ppm	5 - 10000 ppm		
P	50 - 10000 ppm			
Pb	0,2 - 10000 ppm			
Pd				5 ppb
Pr		0,05 - 1000 ppm		
Pt				5 ppb
Rb	0,2 - 10000 ppm	0,2 - 10000 ppm		
Re	0,1 - 10000 ppm			
S	0,01 - 5%			
Sb	0,05 - 10000 ppm			
Sc	0,1 - 10000 ppm			
Se	1 - 1000 ppm			
Sm		0,1 - 1000 ppm		
Sn	0,3 - 1000 ppm	0,3 - 1000 ppm		
Sr	0,5 - 10000 ppm	0,5 - 10000 ppm		
Ta	0,05 - 10000 ppm	0,05 - 10000 ppm		
Tb	0,02 - 10000 ppm	0,05 - 1000 ppm		
Te	0,05 - 1000 ppm			
Th	0,1 - 10000 ppm	0,1 - 10000 ppm		
Ti	0,01% - 15%			
Tl	0,02 - 10000 ppm	0,5 - 1000 ppm		
Tm		0,05 - 1000 ppm		
U	0,05- 10000 ppm	0,05 - 10000 ppm		
V	1 - 10000 ppm			
W	0,1 - 10000 ppm	0,1 - 10000 ppm		
Y	0,05 - 10000 ppm	0,05 - 10000 ppm		
Yb	0,1 - 100 ppm	0,1 - 1000 ppm		
Zn	1 - 10000 ppm			
Zr	0,5 - 10000 ppm	0,5 - 10000 ppm		

3.5. Controle De Qualidade

A análise das 148 amostras foi acompanhada de um controle de qualidade interno do laboratório SGS GEOSOL, que compreende brancos analíticos,

duplicatas das amostras analisadas e acompanhamento do desempenho por meio de amostras padrão certificadas.

Além do controle próprio do laboratório, fez-se a comparação entre os resultados obtidos nas análises químicas das amostras duplicatas e das amostras originais.

3.6. Tratamento Estatístico

Os resultados analíticos das 75 amostras selecionadas foram submetidos à análise estatística para obter o máximo de informação univariada e multivariada com vistas à cartografia geoquímica. As técnicas utilizadas estão sucintamente descritas nas próximas três seções.

3.6.1. Estatística univariada

Os resultados analíticos foram tratados estatisticamente buscando a obtenção dos principais estimadores estatísticos para cada variável, sendo eles o valor mínimo, primeiro quartil, mediana, média, terceiro quartil e valor máximo. Eles foram utilizados visando subsidiar a aplicação cartográfica das variáveis analisadas.

3.6.2. Análise de correlação

Foi utilizado o coeficiente de correlação linear de Pearson – r – para aferir a similaridade entre duas variáveis. Segundo Licht (1998), tal coeficiente varia de -1 – uma variável cresce enquanto a outra decresce (correlação linear negativa) – a +1 – as duas variáveis crescem em conjunto (correlação linear positiva) –, se o coeficiente de correlação for igual ou próximo de 0, ele expressa a inexistência de um relacionamento linear entre as duas variáveis.

Para se chegar ao coeficiente de correlação linear foi feita uma matriz de correlação (Anexo C). A matriz de correlação consiste de uma matriz bidimensional composta por gráficos correlacionando as diversas variáveis entre si, sendo útil para visualizar de forma imediata as potenciais correlações entre duas variáveis, em meio a todas as variáveis envolvidas.

Licht (1998) afirma que os coeficientes de correlação devem ser testados em tabelas de contingência, para verificação de sua significância estatística, ou seja, caso o valor do coeficiente calculado seja menor do que o valor crítico tabelado ele não possui significância e não deve ser considerado. A tabela a seguir (Tabela 3), modificada de Sinclair (1987), mostra os valores críticos para o coeficiente de correlação linear nos níveis de significância de 95% e 99%.

Tabela 3: Valores críticos para o coeficiente de correlação linear simples nos níveis de significância (probabilidade) de 95% ($\alpha = 0,05$) e 99% ($\alpha = 0,01$). Modificado de Sinclair (1987).

g.l	Valores críticos de r		g.l	Valores críticos 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)

Foram analisadas 75 amostras compostas, porém algumas variáveis analíticas apresentaram valores abaixo do limite inferior de detecção, conforme observado na Tabela 4 na p. 56. Por isso, nos casos em que havia menos valores válidos, os graus de liberdade foram também diminuídos o que implica em valores críticos maiores, ou mais exigentes. Dessa forma, foram observados os valores de coeficiente de correlação para os seguintes graus de liberdade: 11, 17, 37, 48, 53, 54, 56, 64, 65, 67, 72 e 73. Os elementos Ag, B, Pd, Re e Se foram eliminados da matriz de correlação por apresentarem variância igual a zero.

No entanto, mesmo com os coeficientes de correlação calculados, foi escolhido 0,65 como um valor crítico, ou seja, duas variáveis só foram consideradas correlatas se o coeficiente de correlação encontrado na matriz de correlação fosse maior que esse valor. Essa regra não se aplica ao Au, por ter 11 graus de liberdade. Sendo assim, o coeficiente de correlação adotado para o Au foi de 0,684.

3.6.3. Análise fatorial

De acordo com Licht (1998) na exploração geoquímica, a utilização das análises multielementares exige o uso de técnicas estatísticas mais sofisticadas, que extraiam as informações contidas em um grupo de elementos que não são expressas pelos elementos isolados.

Dentre as técnicas, a análise fatorial dos componentes principais (ACP) foi empregada para reduzir a quantidade de variáveis originais a um número muito menor de fatores, que segundo Menezes *et al.* (1978), resumem as características fundamentais do grupo amostral.

Ainda segundo Licht (1998), na execução de uma ACP, os valores de todas as amostras com todas as variáveis são colocadas em um sistema de “n” eixos, sendo “n” a quantidade de variáveis. Dentro desse sistema complexo, é produzido um espaço de “n” dimensões. O resultado ao qual se chega com esse procedimento, é que na nuvem de pontos fica definido um hiperelipsoide cujos eixos são ortogonais entre si, e cada eixo é denominado de fator ou componente principal. O fator contém ou explica uma parte da variância total do grupo de dados considerado. Licht (1998) ainda salienta que, para efeitos de interpretação, os fatores são ordenados em uma série decrescente, de acordo com a porcentagem da variância total que cada um explica.

3.6.4. Unidade-padrão reduzida

Para a cartografia das associações de elementos e dos fatores, resultado da análise de correlação e da análise fatorial, respectivamente, foi utilizada a unidade-padrão reduzida.

De acordo com Sinclair (1986), todas as funções de distribuição são relacionadas por uma transformação simples que as reduz a uma forma normal.

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 aos quais o valor original é desviado da média.

Ao tornar-se uma variável adimensional, podem-se somar algebricamente os valores da unidade padrão reduzida das variáveis que compõem uma associação de elementos ou um fator. Essa soma resulta no valor daquela associação/fator em uma célula. Em muitos casos, após utilizar a fórmula, o resultado encontrado será um valor negativo. Para evitá-los, desloca-se a escala, somando o menor valor encontrado a todas as amostras, transformando os resultados em valores positivos, sem alterar sua distribuição. Com esses valores podem ser feitos os mapas de distribuição geográfica das associações ou dos fatores.

3.7. Mapas De Distribuição

Para a cartografia tanto dos elementos quanto das associações e dos fatores foi utilizado o *software* Surfer 8. O método de interpolação utilizado foi a curvatura mínima e o raio de busca utilizado possuiu uma proporção 1, ou seja, foi utilizado um círculo, com residual máximo de 1,5, interação máxima de 100000 e fator de relaxamento de valor 1.

Com o intuito de restringir a interpolação à área em estudo, foi criada uma máscara que consistia no polígono com a forma da área de todas as células. As porções que estavam fora deste polígono foram então cobertas, apesar de a interpolação ter passado dos limites da área estudada, para somente mostrar a área de interesse.

3.8. Escalas Numéricas-cromáticas Para Cartografia Das Variáveis

Foram selecionados os percentis 5, 15, 25, 40, 50, 65, 75, 85, 90, 91, 93, 95, 97, 98, além dos valores mínimos e máximos do conjunto de células para diferenciar e salientar as áreas com concentrações altas nos mapas geoquímicos. Licht (2001), afirma que o emprego de escalas de valores com base nos percentis foi adotado e recomendado por diversos autores, dentre eles Weaver *et al.* (1983), Bølviken *et al.* (1986), Björklund e Gustavsson (1987), e que a vantagem desse procedimento é

que a escala de valores não sofre influência de valores excepcionalmente elevados (*outliers*) que venham a estar presentes no grupo amostral.

Foi adotada a escala cromática de Licht (2001) (Figura 9), para a produção dos mapas.

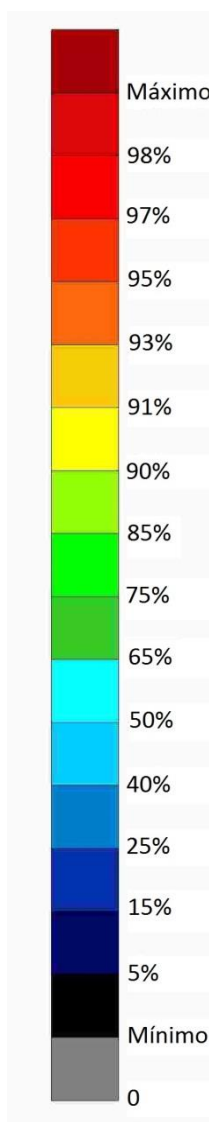


Figura 9: Escala de valores e cores para a representação de uma variável contínua.

A unidade de concentração utilizada para a cartografia dos estimadores estatísticos foi a unidade original obtida nas análises físico-químicas.

4. RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos serão apresentados na forma do artigo que segue na próxima página.

GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR DE SEDIMENTOS FLUVIAIS ATIVOS DA PORÇÃO CENTRO-NORTE DO PRECAMBRIANO PARANAENSE: UMA ABORDAGEM BASEADA EM AMOSTRAS COMPOSTAS EM MALHA REGULAR.

F.L. CRISIGIOVANNI^{a,*}, O.A.B. LICHT^{a,b}

¹ Programa de Pós-Graduação em Geologia – Universidade Federal do Paraná

² Serviço Geológico do Paraná – MINEROPAR

Abstract: Since 1988 from the International Geochemical Mapping project, is known that there is a lack of information, concerning the chemical composition of Earth's surface. According to these researches, great part of the obtained dataset was substantially incomplete and/or inconsistent. Besides that, many old databases presented serious inadequacy and even hadn't basics parameter to establish reliable natural backgrounds. Many countries as Sweden, Norway, Finland, France, England and Canada have had initiated local, regional or national scales, application tests for geochemical exploration methods, that, until then, were only used as mineral prospecting, were applied as indicators or tracker of natural or anthropic variations on the lithological composition. Following this current, some surveys started in Brazil just as this. Inspired by geochemical atlas which used old datasets or the reanalysis of samples that had been collected previously, 6,587 stream sediments samples, covering an area of approximately 4,800 km² in Paraná Shield region, were recovered from MINEROPAR and CPRM archives, mixed and gave rise to 75 composite samples, which were submitted to combined analytical techniques in order to obtain chemical analysis for 66 elements, to test the validity of the composite samples representing a cells approach in a subtropical region. The concept of Global Geochemical Reference Network by the International Geological Correlation Program's (IGCP) Project 259 was adopted. As the original samples were already been submitted to a previously analysis the results were compared. The results of this comparison showed that the cell-based approach gave very similar contents to those from original samples. Also, statistical procedures, as correlation and factorial analysis, were carried out to test those treatments methods and its response in natural environment and this showed an unknown area with great potential and favorability for F, Au and other elements. The present research proof the viability of the application of the cell grid technique based on composite stream sediments samples in other Brazilian's regions and even other countries which have large samples archives covering large regions.

1. Introdução

No Estado do Paraná, especificamente no Primeiro Planalto, os projetos de prospecção geoquímica voltados à exploração mineral foram desenvolvidos e realizados nas décadas de 1970, 1980 e meados dos anos 1990 pelo Departamento de Produção Mineral (DNPM), Companhia de Recursos Minerais (CPRM), Petromisa (Petrobrás Mineração S.A.), Nuclebrás (Empresas Nucleares Brasileiras S/A) e Minerais do Paraná S.A. (MINEROPAR). Apesar da grande quantidade de dados produzidas por essas pesquisas, foram utilizadas técnicas analíticas bastante restritas, e os elementos analisados restringiam-se a Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Fe e Mn. Ainda, em projetos específicos e localizados, foram determinados Au, F, Mo, Sn e W. Após a análise química das amostras, elas foram cuidadosamente armazenadas.

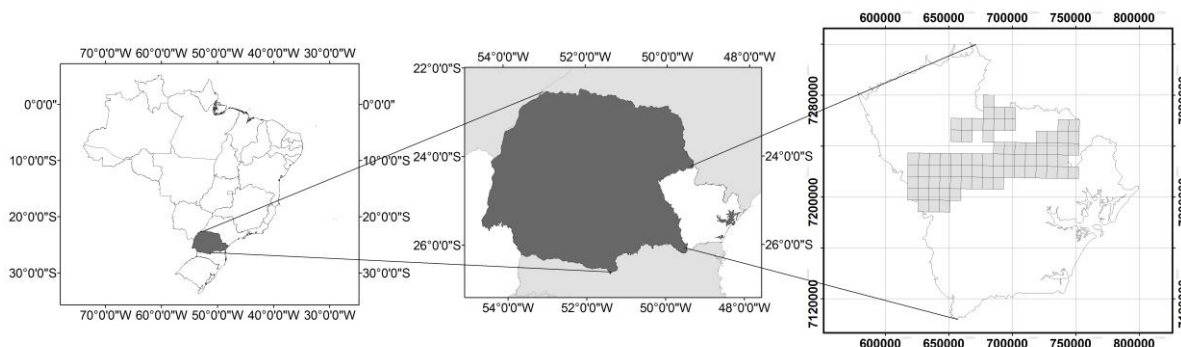


Figura 10: Área coberta pela pesquisa. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69

Devido ao avanço tecnológico e a possibilidade de novas interpretações, visando não só prospecção mineral, bem como planejamento territorial, manejo e monitoramento ambiental de áreas com risco à saúde humana, desde 1992, a MINEROPAR vem compilando e reinterpretando esses dados. Licht & Tarvainen (1996) mostraram como mapas geoquímicos de Cu, Zn, Ni, Mn e As podem ser utilizados, no 1º Planalto, para aplicações multipropósitos.

De acordo com esforços internacionais para estabelecer parâmetros globais para estudos geoquímicos, a *International Union of Geological Sciences* (IUGS) constituiu o *International Geological Correlation Programme* (IGCP), que publicou o relatório final 259: "*A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management*". Esse trabalho contém protocolos tanto de campo quanto laboratoriais, que deveriam ser seguidos por todos os países que desejassem aderir ao projeto global. Uma das recomendações é a que determina que sedimentos ativos de corrente deveriam representar bacias de captação contidas em células com 1°30', compondo, dessa forma, uma espécie de grid global. A presente pesquisa buscou aplicar esse conceito de rede de referência de geoquímica global, utilizando amostras de sedimentos ativos de corrente de pesquisas prévias, que estavam armazenadas. As amostras foram utilizadas para compor amostras compostas, cujo resultado da análise química – de 66 elementos químicos – representou subcélulas de 5', cobrindo uma porção do 1º Planalto Paranaense. Os resultados dessa nova análise química, nas amostras compostas, foram comparados com os resultados alcançados em 1996 por Licht & Tarvainen.

1.1. Geologia regional

O 1º Planalto, também chamado de Escudo paranaense, é formado por rochas ígneas e metamórficas com idades do Arqueano até o Proterozoico, localmente cobertas por sequencias vulcanossedimentares, rochas sedimentares e sedimentos inconsolidados. As rochas com alto grau metamórfico afloram na porção sudeste, já as rochas com baixo grau metamórfico ocorrem na porção norte-noroeste. Eventos magmáticos deram origem a intrusões graníticas no Proterozoico, Cambriano e no início do Paleozoico. No mesozoico ocorreram intrusões de carbonatitos, rochas alcalinas e básicas.

Além disso, na região coberta pelo atual estudo são conhecidas e há potencial para pelo menos cinco tipos de modelos de mineralização: 1º: sulfetos de Zn-Pb-Cu-Ag-Cd; 2º: Elementos Terras Raras (ETR) e fluorita em rochas alcalinas/carbonatitos; 3º: fluorita em veios ou disseminada em resto de teto carbonático pelo menos no granito Três Córregos e talvez em outros; 4º: Au sulfetado; 5º Pt-Pd em metabásicas ou ultrabásicas.

1.2. Arcabouço estrutural

Na região ocorrem grandes lineamentos com extensão de centenas de quilômetros de idade brasileira e superior, uma vez que afetam os granitos intrudidos nesse período. As falhas principais são transcorrentes com direção nordeste, tipicamente anastomosadas, com movimentos da ordem de centenas de quilômetros que teriam sido responsáveis pelo desenvolvimento de cataclasitos e lenticularização das unidades geológicas e das formas estreitas e alongadas dos granitos sin e tardi-tectônicos da região (Fiori *et al.* 1984; Fiori, 1985). A noroeste, ocorrem os diques de diabásio, que, segundo Licht (2001), devem constituir zonas de fraquezas antigas reativadas no Mesozoico.

2. Materiais e Métodos

Na presente pesquisa, buscou-se diminuir a *Global Geochemical Reference Network* (Darnley *et al.* 1995) em subcélulas com 5' ou cerca de 8 km de lado – 64 km² de área –, com o intuito de ampliar a acuidade da avaliação dos resultados

obtidos e sua aplicação com finalidade de reconhecer áreas favoráveis a ocorrências minerais de importância econômica.

2.1. Preparação das amostras compostas

As amostras de sedimentos ativos de corrente já haviam sido coletadas pela MINEROPAR e CPRM, e já se encontravam desagregadas e peneiradas em malha 0,162 mm, isto é, fração < 80 *mesh*.

Para a preparação das amostras compostas foram adotados procedimentos em ambiente de laboratório visando minimizar a contaminação das amostras. Sempre que as amostras eram manuseadas, o exaustor era acionado para que não restasse nenhum resquício da amostra que havia sido manuseada antes no ar, e a bancada era sempre higienizada.

As amostras originais contidas em uma célula selecionada foram recuperadas do arquivo da MINEROPAR e CPRM e colocadas dentro de um recipiente de plástico numerado com a identificação da respectiva célula. Seis mil quinhentas e oitenta e sete amostras originais foram utilizadas no processo de composição, dando origem a 75 amostras compostas. A quantidade de amostra original utilizadas para compor a amostra composta foi estimada visualmente e dependeu do volume armazenado.

2.2. Procedimentos analíticos

As amostras compostas foram desagregadas a <150#, e analisadas para os elementos Ag, Al, As, B, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, Ge, Hg, In, K, Li, Mg, Mn, Na, P, Pb, Re, S, Sb, Sc, Se, Te, Ti, Tl, V, Zn detecção ICP-MS após digestão por água-régia, os elementos Ba, Be, Ce, Co, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mo, Nb, Nd, Ni, Pr, Rb, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, W, Y, Yb e Zr detecção ICP-MS após fusão com metaborato de lítio, o F foi determinado via eletrodo de íon seletivo (EIS) após fusão alcalina e dissolução e o Au, Pd e Pt passaram pelo processo *Fire Assay* + ICP-AES.

Todas as análises químicas foram feitas no SGS GEOSOL, um laboratório comercial brasileiro, com contrato com a CPRM. O resultado analítico representa o teor dos elementos para toda a área da célula.

2.2.1. Controle de qualidade

A análise das 75 amostras compostas foi monitorada por um controle interno do SGS GEOSOL, que compreende o uso de brancos analíticos, duplicatas e amostras padrão certificadas. Além disso, houve a comparação entre os resultados analíticos das amostras originais com o resultado das compostas, e, também, foram enviadas, além das 75 amostras compostas, 8 duplicatas.

2.3. Mapas de distribuição das variáveis

Os primeiros mapas feitos apresentaram um aspecto de pixel (ANEXO H Mapas geoquímicos (células). Posteriormente foi utilizado um método de interpolação denominado de curvatura mínima, que produziu mapas de isovalores (ANEXO I Mapas geoquímicos (isovalores). Durante a interpolação utilizou-se um raio de busca utilizado possuiu uma proporção 1, ou seja, foi utilizado um círculo, com residual máximo de 1,5, interação máxima de 100000 e fator de relaxamento de valor 1. Com o intuito de restringir a interpolação à área em estudo, foi criada uma máscara que consistia no polígono com a forma da área de todas as células. As porções que estavam fora deste polígono foram então cobertas, apesar de a interpolação ter passado dos limites da área estudada, para somente mostrar a área de interesse.

2.4. Escalas numéricas-cromáticas para cartografia das variáveis

Os percentis 5, 15, 25, 40, 50, 65, 75, 85, 90, 91, 93, 95, 97, 98, além dos valores mínimos e máximos do conjunto de células para diferenciar e salientar as áreas com concentrações altas nos mapas geoquímicos. Weaver *et al.* (1983), Bølviken *et al.* (1986), Björklund & Gustavsson (1987), justificam a utilização desse procedimento visando minimizar a influência de possíveis *outliers* no conjunto dos dados.

Os resultados analíticos abaixo do limite de detecção foram multiplicados por 0,5 e os valores acima dos limites de detecção por 1,5 (Reimann *et al.* 2005).

Para a cartografia das associações de elementos e dos fatores, que foram os resultados obtidos na análise de correlação e na análise fatorial, respectivamente,

os teores foram convertidos para a unidade-padrão reduzida (z_i). Esse procedimento reduz as variáveis para uma escala similar (adimensional), preservando as curvas de distribuição. Os valores expressos nos mapas são a soma algébrica de z_i para os elementos que compõem cada associação ou fator.

3. Resultados

Alguns elementos, como por exemplo, o Ba foram submetidos a diferentes ataques químicos para que pudesse ser quantificado o elemento de interesse. Para a obtenção dos teores desse elemento dois ataques químicos diferentes foram utilizados: a digestão por água régia e a fusão com metaborato de lítio. Consequentemente, para esses elementos foram obtidos dois valores diferentes para os dois métodos de ataques químicos utilizados. Para a construção dos mapas de distribuição de elementos que serão apresentados posteriormente, escolheu-se apenas um valor dentre os obtidos com as duas técnicas analíticas seguindo-se o seguinte critério: número de valores válidos, ou seja, a quantidade de resultados maiores que o limite inferior de detecção.

Uma síntese dos resultados obtidos das 75 amostras consideradas e o método analítico escolhido segundo aquele critério pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4: Síntese dos dados mostrando quantas amostras tiveram valores do resultado analítico acima do limite de detecção inferior da técnica utilizada.

Elemento	Técnica analítica	Limite inferior de detecção	Unidade	Valores não válidos	% de valores não válidos	Valores válidos	% de valores válidos	Massa insuficiente
Ag	ICM14B	0,01	ppm	75	100,00%	0	0,00%	0
Al	ICM14B	0,01	%	0	0,00%	75	100,00%	0
As	ICM14B	1	ppm	25	33,33%	50	66,67%	0
Au	FAI515	5	ppb	62	82,67%	13	17,33%	0
B	ICM14B	10	ppm	75	100,00%	0	0,00%	0
Ba	IMS95A	5	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Be	IMS95A	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Bi	ICM14B	0,02	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Ca	ICM14B	0,01	%	0	0,00%	75	100,00%	0
Cd	ICM14B	0,01	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Ce	IMS95A	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Co	IMS95A	0,5	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Cr	ICM14B	1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0

continua

continuação e continua

Elemento	Técnica analítica	Limite inferior de detecção	Unidade	Valores não válidos	% de valores não válidos	Valores válidos	% de valores válidos	Massa insuficiente
Cs	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Cu	IMS95A	5	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Dy	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Er	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Eu	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
F	ISE03A	30	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Fe	ICM14B	0,01	%	0	0,00%	75	100,00%	0
Ga	IMS95A	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Gd	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Ge	ICM14B	0,1	ppm	73	97,33%	2	2,67%	0
Hf	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Hg	ICM14B	0,01	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Ho	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
In	ICM14B	0,02	ppm	8	10,67%	67	89,33%	0
K	ICM14B	0,01	%	0	0,00%	75	100,00%	0
La	IMS95A	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Li	ICM14B	1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Lu	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Mg	ICM14B	0,01	%	0	0,00%	75	100,00%	0
Mn	ICM14B	5	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Mo	ICM14B	0,05	ppm	6	8,00%	69	92,00%	0
Na	ICM14B	0,01	%	36	48,00%	39	52,00%	0
Nb	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Nd	IMS95A	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Ni	IMS95A	5	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
P	ICM14B	50	ppm	1	1,33%	74	98,67%	0
Pb	ICM14B	0,2	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Pd	FAI515	5	ppb	75	100,00%	0	0,00%	0
Pr	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Pt	FAI515	5	ppb	56	74,67%	19	25,33%	0
Rb	IMS95A	0,2	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Re	ICM14B	0,1	ppm	75	100,00%	0	0,00%	0
S	ICM14B	0,01	%	17	22,67%	58	77,33%	0
Sb	ICM14B	0,05	ppm	9	12,00%	66	88,00%	0
Sc	ICM14B	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Se	ICM14B	1	ppm	75	100,00%	0	0,00%	0
Sm	IMS95A	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Sn	IMS95A	0,3	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Sr	IMS95A	0,5	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Ta	IMS95A	0,05	ppm	19	25,33%	56	74,67%	0
Tb	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Te	ICM14B	0,05	ppm	56	74,67%	19	25,33%	0
Th	IMS95A	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0

continuação e conclusão

Elemento	Técnica analítica	Limite inferior de detecção	Unidade	Valores não válidos	% de valores não válidos	Valores válidos	% de valores válidos	Massa insuficiente
Ti	ICM14B	0,01	%	0	0,00%	75	100,00%	0
Tl	ICM14B	0,02	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Tm	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
U	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
V	ICM14B	1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
W	IMS95A	0,1	ppm	20	26,67%	55	73,33%	0
Y	IMS95A	0,05	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Yb	IMS95A	0,1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Zn	ICM14B	1	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0
Zr	IMS95A	0,5	ppm	0	0,00%	75	100,00%	0

Foi proposta uma marcha analítica com a união de vários métodos de análise para que a maior gama possível de elementos químicos fosse analisada. Ainda assim, alguns elementos como Ag, B, Pd, Re e Se apresentaram valores menores que os limites inferiores de detecção das técnicas analíticas utilizadas. Portanto, a coluna da Tabela 4 chamada de “Valores não válidos” mostra a quantidade de amostras cujos teores, para os elementos químicos indicados, ficaram abaixo do limite inferior de detecção. Por outro lado, a coluna denominada “Valores válidos” mostra a quantidade de amostras que tiveram valores maiores que o limite inferior de detecção da técnica analítica escolhida para os determinados elementos químicos.

Para efeito de cartografia, foi seguida a proposta de Reimann *et al.* (2005), na qual os resultados menores que limite inferior de detecção devem ser multiplicados por 0,5 e os valores maiores que o limite superior de detecção devem ser multiplicados por 1,5.

3.1. Controle de qualidade

Além do controle de qualidade próprio do laboratório foram feitos paralelamente outros dois testes para aferir a confiabilidade dos dados analíticos.

3.1.1. Duplicatas

Foram escolhidas aleatoriamente 10 amostras para controle dos resultados analíticos, mas apenas 8 estão contidas no conjunto das 75 amostras que foram utilizadas nesse trabalho que são as que seguem: 323-D/45 , 323-D/51, 323-D/63, 324-C/05, 324-C/34, 324-C/40, 324-D/11 e 324-D/38. Além do controle laboratorial especificado acima, o intuito das duplicatas foi observar a homogeneidade das amostras compostas. Os gráficos do anexo D mostram tanto as amostras que, no resultado da reanálise, apresentaram erros superiores a 10%, quanto as que tiveram erros inferiores a essa porcentagem. O limite de 10% no erro das amostras duplicatas é baseado nos trabalhos de Thompson & Howarth (1973; 1976a, b1978) e Nos gráficos, a identificação da célula foi feita por números então, as células são denominadas da seguinte maneira: 323-D/45 corresponde ao nº 1, 324-C/05 ao nº 2, 324-D/11 ao nº 3, 324-C/40 ao nº 4, 323-D/63 ao nº 5, 324-C/34 ao nº 6, 323-D/51 ao nº 7 e 324-D/38 ao nº 8. Idealmente, os resultados deveriam ter valores iguais, dessa forma, nos gráficos seria gerada uma reta com exatamente 45° de inclinação em relação à abcissa. Mas, devido a heterogeneidade e quantidade de amostras envolvidas no processo de confecção das amostras compostas não é isso que ocorre. Por isso, a margem de erro considerada nos gráficos de controle de qualidade foi de 20%, variando entre +10% e -10%, aceitável para propósitos de exploração.

Os elementos F, In, Mo, S, Sb, Sn, Ta, W e Zr são alguns exemplos de elementos que apresentaram erros maiores que 10% em, pelo menos, 4 amostras duplicatas. Para os elementos F, Sn e W, o erro justifica-se pela dispersão clásticas destes elementos, causando variância aleatória, ou também chamada de efeito pepita, na distribuição dos dados. De acordo com Yamamoto & Landim (2013), o efeito pepita pode ser resultado tanto da variabilidade do fenômeno espacial em estudo como da escala de amostragem.

3.1.2. Amostras originais x amostras compostas

Comparou-se a similaridade dos valores analíticos das amostras compostas com a média e com a mediana dos valores das análises das amostras originais, contidas nas respectivas células. Foram considerados apenas os resultados dos

elementos As, Co, Cu, F, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, já que apenas eles foram analisados nas amostras originais.

Os resultados obtidos com a análise das amostras compostas foram comparados com as medianas e com as médias dos teores das amostras contidas nas respectivas células por meio de gráficos de correlação.

Os gráficos apresentados a seguir (Figura 11 a Figura 19) mostram a reta de correlação e o canal de confiança de 0,05%, obtidos pela correlação dos teores das amostras compostas com a mediana e com a média das amostras originais.

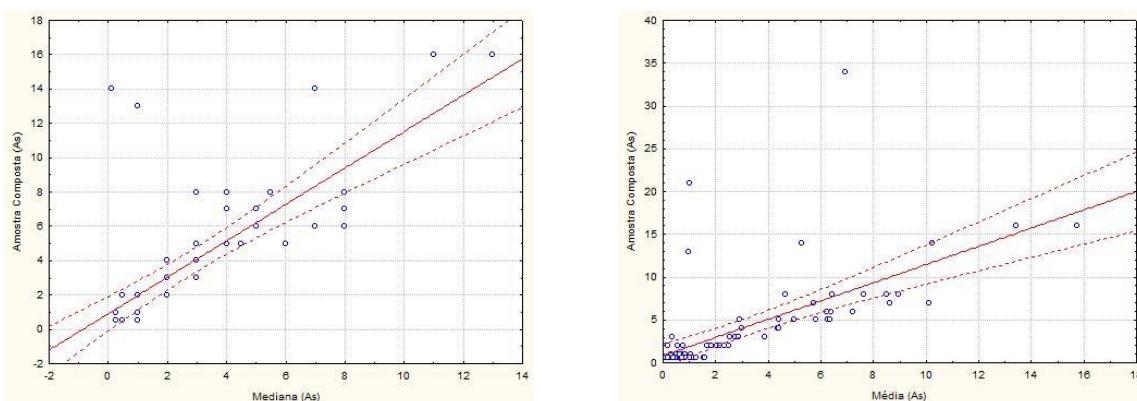


Figura 11: Gráfico de correlação entre os teores de As (ppm) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

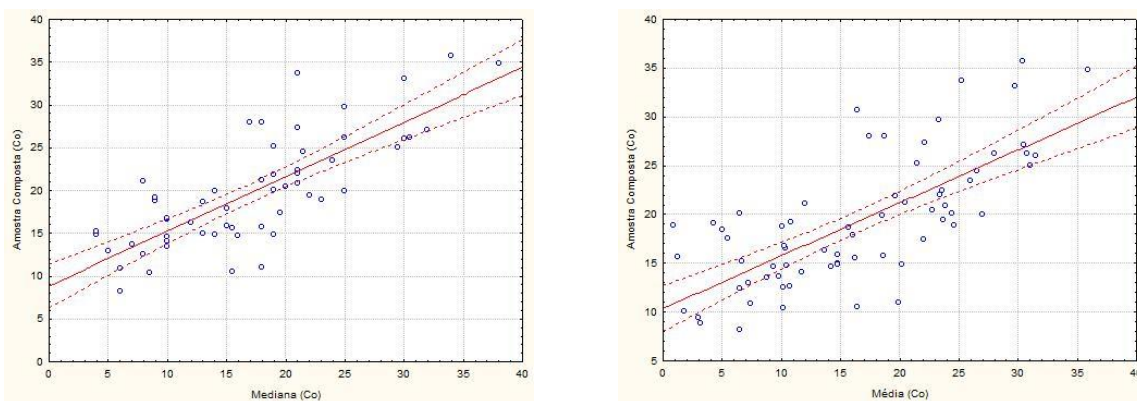


Figura 12: Gráfico de correlação entre os teores de Co (ppm) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

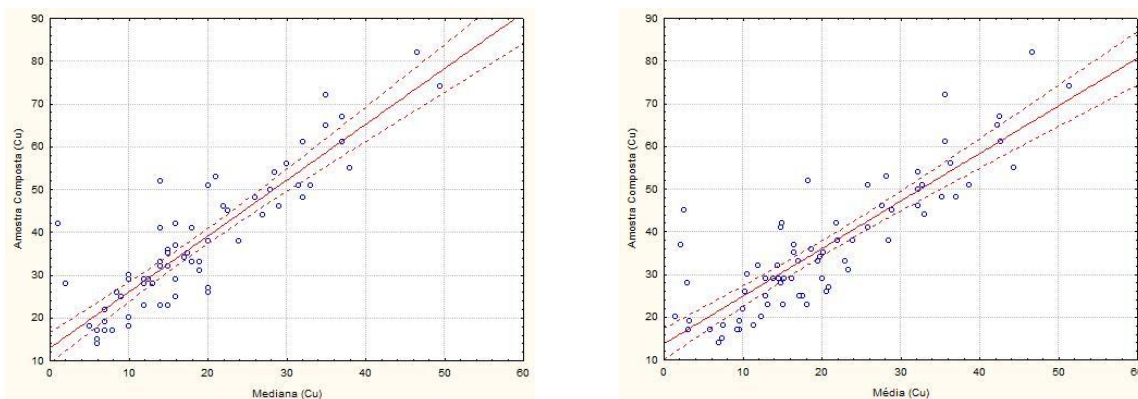


Figura 13: Gráfico de correlação entre os teores de Cu (ppm) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

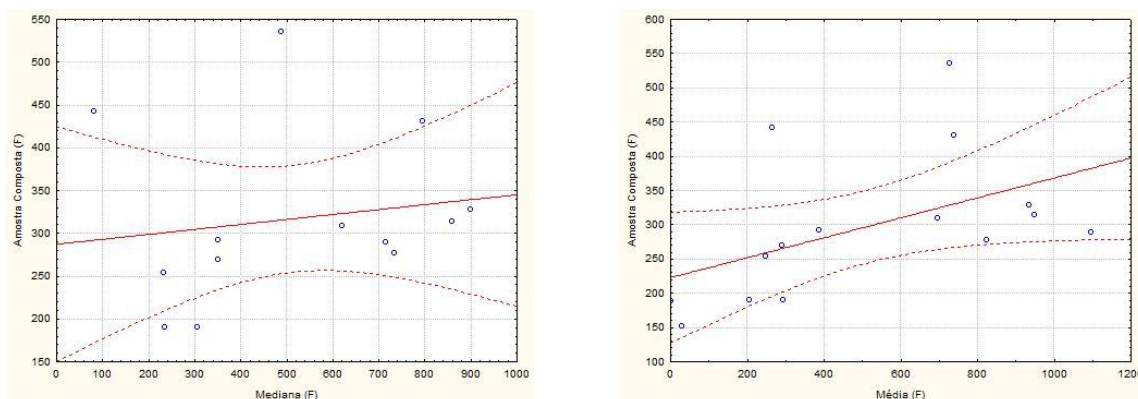


Figura 14: Gráfico de correlação entre os teores de F (ppm) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

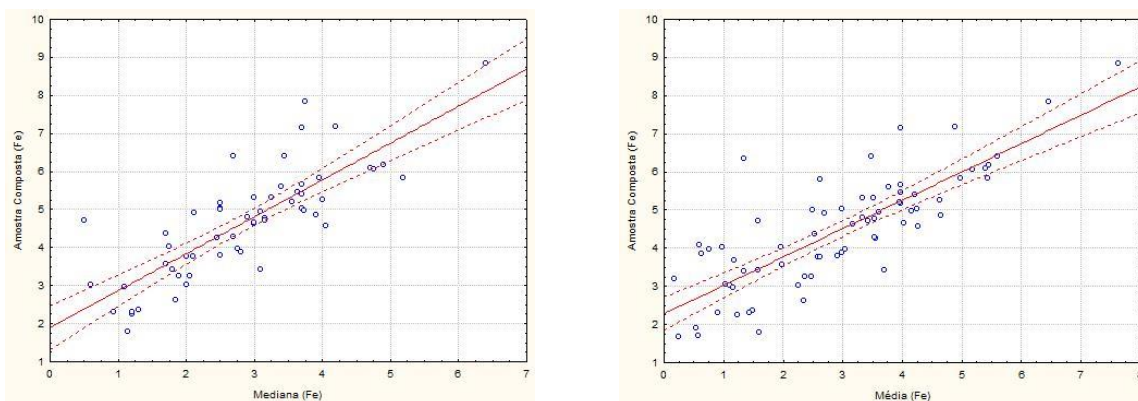


Figura 15: Gráfico de correlação entre os teores de Fe (%) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

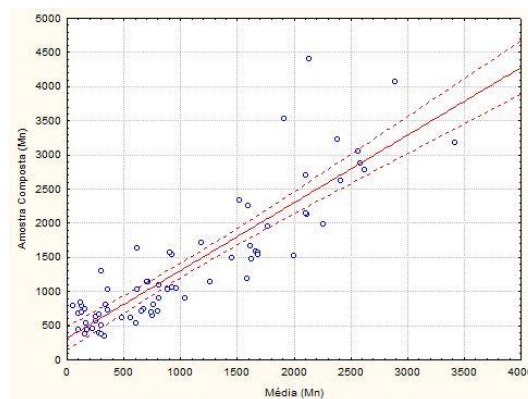
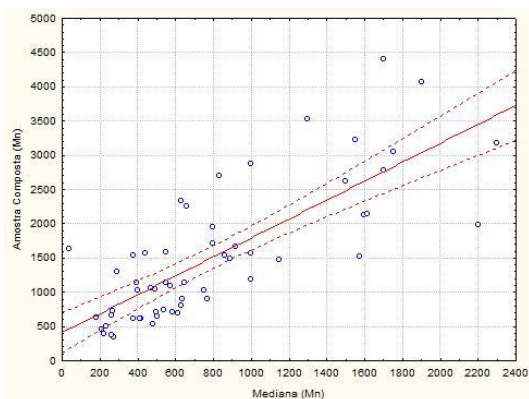


Figura 16: Gráfico de correlação entre os teores de Mn (ppm) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

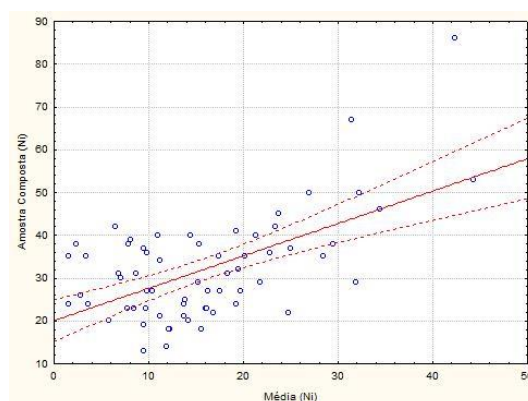
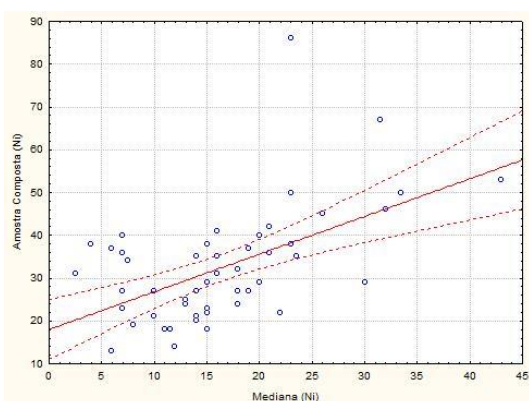


Figura 17: Gráfico de correlação entre os teores de Ni (ppm) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

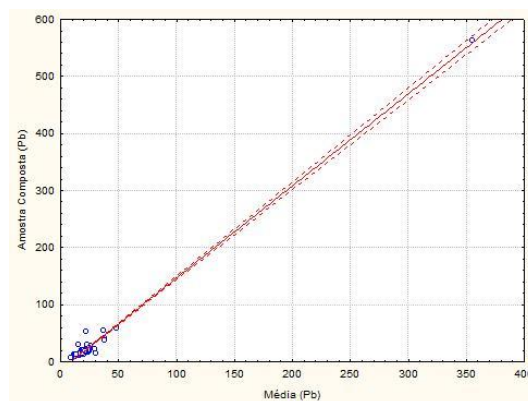
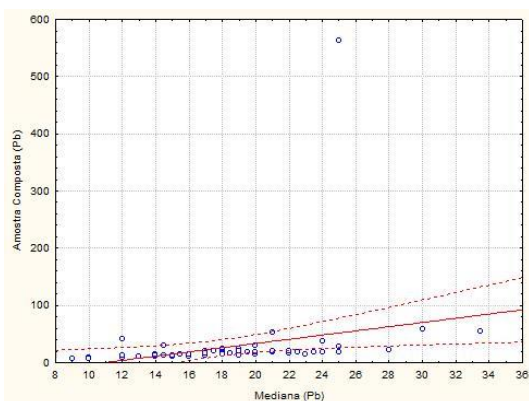


Figura 18: Gráfico de correlação entre os teores de Pb (ppm) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

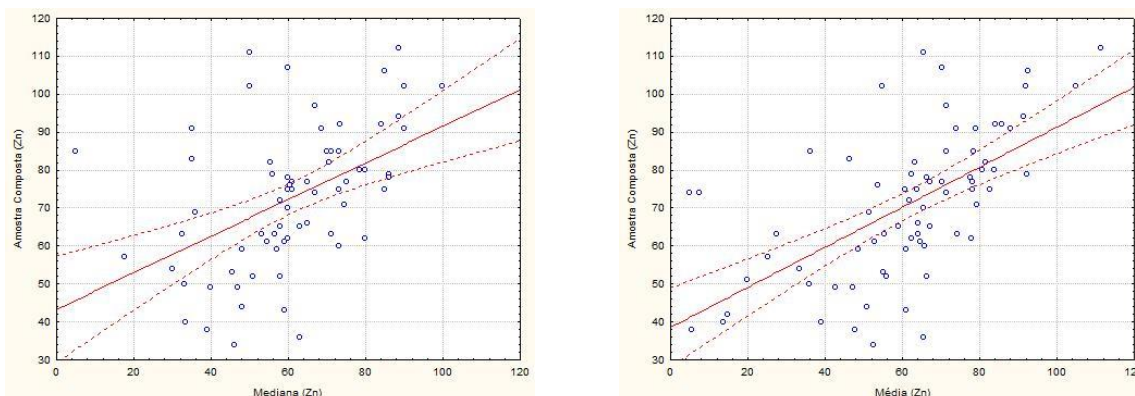


Figura 19: Gráfico de correlação entre os teores de Zn (ppm) nas amostras compostas com a mediana (esquerda) e com a média (direita). O canal de confiança representa o nível de significância de 0,05.

A comparação entre os índices (Tabela 5) e os gráficos de correlação (Figura 11 a Figura 19), mostra que as amostras compostas se comportam como a média aritmética dos valores das amostras originais. O ângulo das retas encontradas para as médias das originais contra teores das compostas se aproximam dos 45°, como também ficam mais estreitos os canais de confiança (distância menor entre as retas tracejadas), corroboram esta afirmação. Por outro lado, a mediana atua minimizando o teor dos valores *outliers* das amostras originais.

Tabela 5: Índices de correlação entre as amostras compostas e a média e a mediana das amostras originais das respectivas células. N = 75, graus de liberdade = 73, r crítico_{0,01} = 0,31. Valores de r menores que o r crítico_{0,01} estão sublinhados.

	As	Co	Cu	F	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Mediana	0,75	0,79	0,88	<u>0,16</u>	0,81	0,78	0,55	<u>0,27</u>	0,47
Média	0,64	0,72	0,86	0,49	0,81	0,88	0,59	0,99	0,62

Os índices de correlação entre os teores obtidos nas amostras compostas e as médias e as medianas das amostras originais contidas nas respectivas células, são positivos e significantes no nível 0,01 exceto para a mediana do F e do Pb.

Os valores dos índices de correlação para média e mediana de cada elemento são idênticas no caso do Fe ou bastantes similares como o Cu. São pouco maiores os índices para a mediana do As e Co. Para os outros elementos, F, Mn, Ni, Pb e Zn, o índice de correlação com a média é mais elevado.

A dispersão dos pontos da maioria das variáveis impede melhores ajustes da reta e obtenção de valores elevados de r.

A dispersão dos pontos que é observável nos gráficos da maioria das variáveis, impede melhores ajustes da reta e obtenção de valores elevados de r e sua existência sugere a influência de dois fatores:

1. durante a armazenagem das alíquotas das amostras originais, pode ter ocorrido a segregação da fração mais grossa e pesada no topo da fração fina e leve no fundo do envelope. Se isso for verdadeiro, é possível que no processo de produção de amostras compostas, uma tendência tenha sido introduzida. No entanto como se observa uma dispersão geral dos teores e não uma tendência das amostras compostas terem teores mais altos, essa hipótese não parece ser verdadeira.

2. as técnicas de preparação e analíticas utilizadas foram diferentes para as amostras originais e para as compostas. Nas originais apenas foi feita a peneiração em malha 80 *mesh*, ataque forte e determinação por absorção atômica. Já as amostras compostas foram peneiradas e pulverizadas, com ataque mais vigoroso e determinação por ICP-MS. Essa parece ser a razão mais provável para a dispersão dos pontos nos gráficos de correlação já que o controle de qualidade realizado, que compreendeu a reanálise de amostras duplicatas mostra uma variabilidade $\leq 10\%$ (Anexo D), o que valida as análises das amostras compostas para os elementos analisados.

É possível observar, no entanto, que a dispersão é maior quando comparados os resultados da mediana contra os teores das amostras originais. Isso ocorre pelo fato de a mediana descartar os *outliers*. No entanto, os *outliers* estão presentes e influenciam a média dos teores das amostras originais, bem como vão interferir no teor das amostras compostas.

Com estes resultados pode-se afirmar que salvo três exceções (As, Co e Cu), para o conjunto de dados pesquisado, o teor das amostras compostas funciona como a média aritmética dos teores das amostras originais da respectiva célula.

3.2. Comportamento e distribuição das variáveis analisadas

A avaliação estatística das variáveis geoquímicas foi realizada apenas para a definição de uma referência, tendo em vista que a massa de dados geoquímicos é heterogênea, uma vez que representa diversos ambientes geológicos.

Foram obtidos estimadores de tendência central (média aritmética e mediana), estimadores de dispersão (variância e desvio padrão), medidas de posição (percentis) e teores máximos e mínimos (Tabela 6).

Tabela 6: Estimadores estatísticos das variáveis analisadas nas 75 amostras compostas.

continua

Variável	Unidade	Mínimo	1º quartil	Mediana	Média	3º quartil	Máximo	Variância	Desvio-padrão
Ag	ppm	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0,0055	0	0
Al	%	0,59	0,995	1,26	1,319	1,525	3,36	0,259375	0,509289
As	ppm	0,55	0,55	2	4,477	5,5	34	40,54759	6,367699
Au	ppb	2,75	2,75	2,75	6,433	2,75	168	375,9296	19,3889
B	ppm	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	0	0
Ba	ppm	229	444,5	595	722	962	1720	131630,6	362,8094
Be	ppm	0,9	1,9	2,2	4,496	2,5	170	375,6569	19,38187
Bi	ppm	0,03	0,13	0,18	0,2443	0,265	2,34	0,0759545	0,275599
Ca	%	0,04	0,11	0,14	0,2367	0,235	1,74	0,072809	0,269831
Cd	ppm	0,03	0,06	0,08	0,09027	0,1	0,52	0,0036486	0,060403
Ce	ppm	34	57,15	73,4	81,08	95,05	248,5	1144,102	33,82458
Co	ppm	8,2	14,65	18,1	18,92	21,95	35,7	40,71866	6,381117
Cr	ppm	16	29,5	43	48,36	58,5	178	763,1795	27,6257
Cs	ppm	0,96	1,92	2,85	3,188	4,19	8,17	2,625932	1,620473
Cu	ppm	14	25,5	33	36,72	46	82	233,9611	15,29579
Dy	ppm	1,84	2,985	3,53	3,752	4,27	7,31	1,406213	1,185838
Er	ppm	0,98	1,8	2,18	2,313	2,73	5,44	0,7622257	0,873055
Eu	ppm	0,54	0,87	0,96	1,042	1,21	2,18	0,0969293	0,311335
F	ppm	91	187	262	345,1	360,5	5308	353020,7	594,1555
Fe	%	1,68	3,495	4,37	4,457	5,315	8,84	2,139295	1,462633
Ga	ppm	8,7	14,15	17,3	16,59	19	23,3	10,59248	3,254609
Gd	ppm	2,38	3,61	4,07	4,426	5,23	8,44	1,673978	1,293823
Ge	ppm	0,055	0,055	0,055	0,0562	0,055	0,1	5,33E-05	0,007299
Hf	ppm	4,37	8,24	12,7	19,29	24,06	98,98	322,2591	17,95158
Hg	ppm	0,02	0,05	0,06	0,08333	0,105	0,24	0,0022766	0,047713
Ho	ppm	0,34	0,595	0,71	0,7572	0,845	1,6	0,0677556	0,260299
In	ppm	0,011	0,025	0,03	0,04517	0,04	0,37	0,0033692	0,058045
K	%	0,04	0,12	0,15	0,1735	0,21	0,48	0,0069851	0,083577
La	ppm	17,9	28,05	35,7	40,17	46,95	127,7	307,5543	17,53723
Li	ppm	7	9,5	11	12,19	14	24	12,93766	3,596896
Lu	ppm	0,17	0,29	0,34	0,3944	0,44	1,25	0,0358871	0,189439
Mg	%	0,09	0,175	0,23	0,2647	0,315	0,76	0,0179036	0,133804
Mn	ppm	346	693,5	1053	1365	1676	4403	847008,8	920,3308
Mo	ppm	0,0275	0,25	0,48	0,5579	0,635	4,05	0,371111	0,609189
Na	%	0,0055	0,0055	0,01	0,01077	0,02	0,03	4,17E-05	0,006456
Nb	ppm	13,87	19,85	25,38	29,55	33,56	91,04	210,9827	14,52524

continuação e conclusão

Variável	Unidade	Mínimo	1º quartil	Mediana	Média	3º quartil	Máximo	Variância	Desvio-padrão
Ni	ppm	13	24	31	32,43	38	86	134,2209	11,58537
P	ppm	27,5	306	401	441,3	548	1239	48002,06	219,0937
Pb	ppm	6,9	11,85	15,6	25,11	19,45	563	4057,966	63,70217
Pd	ppb	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	2,75	0	0
Pr	ppm	3,67	5,69	7,38	8	9,605	19,58	9,504612	3,082955
Pt	ppb	2,75	2,75	2,75	3,787	3,875	10	3,595766	1,89625
Rb	ppm	32,4	67,5	79,6	84,14	100,8	164	689,1154	26,25101
Re	ppm	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	0,055	0	0
S	%	0,0055	0,01	0,01	0,01031	0,01	0,02	1,81E-05	0,00425
Sb	ppm	0,0275	0,08	0,2	0,4674	0,465	5,35	0,6595144	0,812105
Sc	ppm	1,8	4,35	5,6	6,451	7,95	15	8,296587	2,88038
Se	ppm	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0	0
Sm	ppm	2,4	3,85	4,9	5,068	6	9,6	2,544097	1,595023
Sn	ppm	0,7	1,7	2,2	2,943	2,8	30	12,99572	3,604958
Sr	ppm	24,1	53,75	91	158,5	171,4	792,1	31256,7	176,7956
Ta	ppm	0,0275	0,1788	1,37	1,566	2,265	6,18	2,100508	1,449313
Tb	ppm	0,34	0,51	0,62	0,6524	0,79	1,2	0,0363185	0,190574
Te	ppm	0,0275	0,0275	0,0275	0,0424	0,04375	0,18	0,0009421	0,030694
Th	ppm	4,9	8,75	11,4	12,9	15,7	29,8	30,67662	5,538648
Ti	%	0,02	0,07	0,12	0,1296	0,17	0,33	0,0049444	0,070317
Tl	ppm	0,1	0,15	0,18	0,1941	0,22	0,47	0,0043705	0,06611
Tm	ppm	0,14	0,27	0,32	0,3515	0,4	0,94	0,02201	0,148358
U	ppm	1,19	2,09	2,59	2,897	3,19	7,92	1,449604	1,203995
V	ppm	15	46,5	82	91,08	132,5	222	2630,939	51,29268
W	ppm	0,055	0,055	2,3	2,504	3,6	10,8	5,305396	2,303345
Y	ppm	9,34	17,14	19,56	20,96	22,83	52,89	53,90296	7,341863
Yb	ppm	1,1	1,9	2,2	2,485	2,8	7,2	1,216404	1,102907
Zn	ppm	34	59	74	71,35	84	112	376,2025	19,39594
Zr	ppm	196,7	329,4	483,9	793	961,8	4215	573958,3	757,6003

Com os dados da Tabela 6 foram feitos 61 gráficos *box-plot* (Anexo D) que auxiliam na visualização das assimetrias, que serão melhor analisadas e observadas com o auxílio dos histogramas, e também na observação dos *outliers*. Os elementos Ba, Ga, Na, Tb, V e Zn são os únicos que não apresentam *outliers*. Por outro lado, os demais apresentam e, particularmente, o S apresenta tanto valores muito elevados, quanto valores muito inferiores se comparados à grande massa de dados. Por entender que esses valores, elevados ou não, fazem parte da massa de dados, optou-se por sua manutenção.

Os histogramas (Anexo F) mostram que variáveis como Co e Cu possuem caráter unimodal, já as demais possuem no mínimo duas modas, como o Cr, Dy, Er,

ou são polimodais como Ca, Cd, Ce, Eu, ou então como o Fe, Gd, Ho e Pr que mostram uma distribuição pouco clara pela presença de diversas modas dispersas pelos histogramas. A maioria dos histogramas caracteriza um comportamento claramente log-normal, com forte assimetria positiva e a moda se encontra concentrada nos três primeiros intervalos de classe, como é o caso do Cd, La, Nb.

Ainda, os histogramas, com tais variedades de caráter modal, refletem a heterogeneidade não só das composições químicas das amostras, mas dos ambientes geológicos aos quais elas representam e também refletem a complexidade do quadro geológico da área de estudo.

3.2.1. Análise de Correlação e Diagramas de Correlação

Ao nível de significância de 0,01, os coeficientes superiores a 0,575 ($r > 0,575$) são significantes, exceto para o Au, cujo valor é 0,684 ($r > 0,684$), segundo a Tabela 3. Porém, devido ao grande número de variáveis foram adotados coeficientes superiores a 0,65 – exceto para o Au – propiciando uma observação das correlações mais significativas.

Quarenta e nove variáveis apresentaram coeficientes de correlação superiores ou iguais a 0,65 – matriz de correlação (Anexo C). Essas variáveis foram agrupadas em diagramas de correlação, segundo Sinclair e Blackwell (2002), que são apresentados nas próximas figuras.

Associação 1 (Anexo G): Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nd, P, Pr, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb e Zr. Esses elementos podem indicar a presença de rochas graníticas ou alcalinas.

Associação 2: Ba, Na, Sr (Figura 20). Segundo Licht e Plawiak (2005) o Ba ocorre principalmente em micas e feldspatos, o Na é incorporado principalmente em feldspatos, e o Sr substitui o Ca, K e Ba nos retículos cristalinos, e se faz presente nos minerais formadores de rocha, principalmente plagioclásios e feldspatos potássicos, além disso é enriquecido em rochas alcalinas e nos carbonatitos. Assim sendo, essa associação reflete principalmente rochas graníticas, mas também pode indicar a presença de rochas alcalinas que estão associadas a carbonatitos, o que ocorre na região estudada.

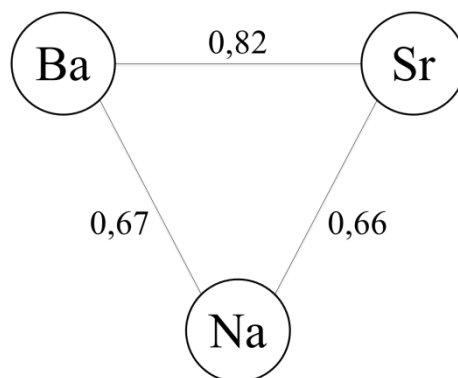


Figura 20: Diagrama de correlação da associação 2 e seus respectivos valores de "r".

Associação 3: Co, Cu, Fe, Ni, Sc, Ti e V (Figura 21). Segundo Athayde (2014) esses elementos indicam a presença de rochas de filiação básica (mantélica), coerentes com a presença de depósitos do tipo Perau, gerados a partir de processos sedimentares exalativos de fundo oceânico. Daitx (1996) caracterizou depósitos de Pb-Zn-(Cu)-Ba-Ag, como estratiforme bem definidos, hospedados na Formação Perau, na região do Vale do Ribeira. Os principais depósitos de Pb-Zn-Ag do tipo Perau são: Perau, Canoas e Araçazeiro.

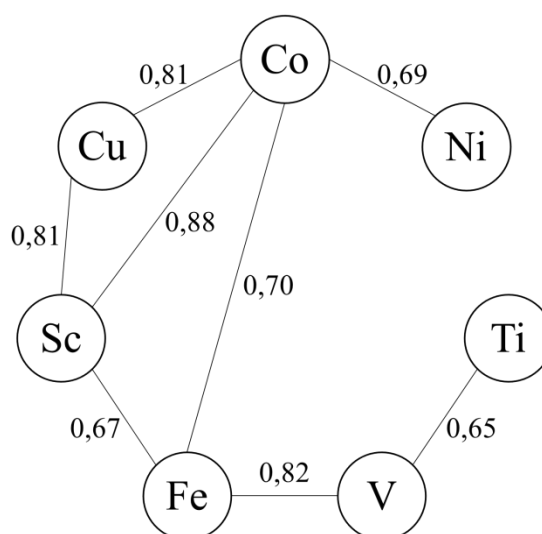


Figura 21: Diagrama de correlação da associação 3 e seus respectivos valores de "r".

Associação 4: As, Cs, Pb, Rb e Sb (Figura 22). Uma associação geoquímica muito semelhante foi obtida por Athayde (2014) e foi interpretada como indicação de depósitos tipo Painéis. Esses depósitos foram caracterizados por Fleischer (1976) como veios discordantes encaixados em rochas carbonáticas (calcários e dolomitos) das sequências plataformais pertencentes principalmente à Formação Votuverava. Algumas jazidas conhecidas na região apresentam características semelhantes, são elas: Painéis, Rocha, Paqueiro e Barrinha. O As pode ser explicado pela presença

de arsenopirita (FeAsS) e tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$), minerais acessórios do minério do depósito tipo Panelas. Esse depósito é formado por galena-pirita-esfalerita com calcopirita e sulfossais de Sb-As subordinados. Desta forma, a presença do Sb poderia ser explicada pela ocorrência de sulfossais de Sb.

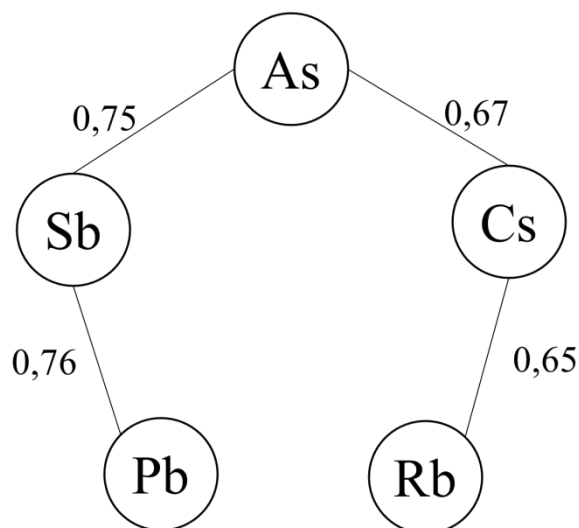


Figura 22: Diagrama de correlação da associação 4 e seus respectivos valores de "r".

Associação: 5: Be, Cd e F (Figura 23). Segundo Licht e Plawiak (2005), o Be concentra-se em granitos evoluídos e pegmatitos e ocorrem remobilizações do Be em micas secundárias, topázio e na fluorita.

No caso do Cd, ainda segundo Licht e Plawiak (2005) está presente em muitos minerais sulfetados e de acordo com Kabata-Pendias e Pendias (1992) em condições de forte oxidação o Cd forma minerais e é acumulado em depósitos biolíticos e de fosfato.

Já a presença de F poderia ser explicada pela ocorrência de fluorita (CaF_2). Segundo Athayde (2014), na região do Vale do Ribeira a fluorita participa da ganga do depósito do tipo Panelas, ocorrendo de forma disseminada nos mármores e concentrada em veios associados a intrusões alcalinas do complexo alcalino-carbonatítico Mato Preto, localizado na região.

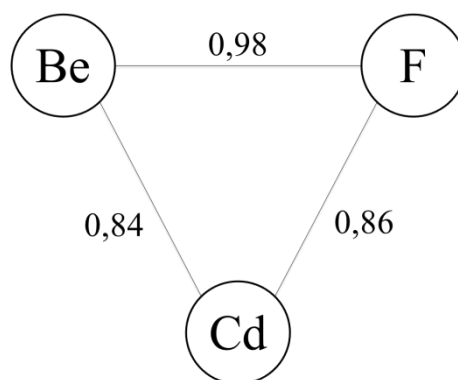


Figura 23: Diagrama de correlação da associação 5 e seus respectivos valores de "r".

Associação 6: Bi e Mo (Figura 24). O Mo se comporta como um elemento incompatível durante o fracionamento magmático e incorpora-se em silicatos maiores formadores de rocha (BGS, 1991). Segundo Koljonen *et al.* (1992) o Cd é enriquecido nos estágios tardios em granitos, pegmatitos e soluções hidrotermais. Assim como ocorre com o Mo, o Bi é considerado um elemento incompatível e acumula-se em granitos evoluídos e em pegmatitos. (BGS, 1991). Há também evidências da substituição por Ca^{2+} em apatitas (Goldschmidt, 1954 em BGS, 1991).

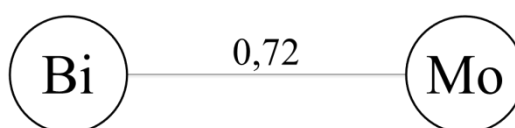


Figura 24: Diagrama de correlação da associação 6 e seus respectivos valores de "r".

3.2.2. Análise fatorial

Para a análise e interpretação dos principais fatores que explicam uma porcentagem da variância total dos dados, foram selecionadas as variáveis que apresentaram cargas fatoriais superiores a 0,65. A análise dos fatores permite verificar o quanto cada fator interfere na variância total dos dados, bem como quais são as principais variáveis que determinam a variância dos dados.

A análise fatorial foi calculada diretamente sobre os dados das análises químicas dos elementos na mesma unidade. Essa análise explicou 63,47% da variância total dos dados, através de seis fatores. (Tabela 7).

Tabela 7: Variáveis resultantes da análise fatorial.

Fator	Conjunto de elementos	Autovalores (Eigenvalues)	Variância explicada (%)	Variância acumulada (%)
1	Dy, Er, Gd, Ho, Lu, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb	14.96	24,52	24,52
2	Ba, Ce, Cr, Eu, La, Nd, P, Pr, Sm, Sr	7.95	13,03	37,55
3	Co, Cu, Fe, Sc, V, Zn	7.19	11,78	49,33
4	As, Sb	4.83	7,92	57,25
5	Be, Cd, F	3.8	6,22	63,47

Na Tabela 8 são observadas as cargas fatoriais de cada variável nos quatro fatores principais (autovetores), sendo que, foram destacados em vermelho as cargas superiores a 0,65.

O primeiro fator, composto por 13 variáveis explicou 24,52% da variância total do grupo de dados. Em ordem de importância, as principais variáveis foram: Tm, Yb, Er, Lu, Ho, Y, Dy, Tb, Gd, Ta, Th, U e Sm.

O segundo fator, composto por 10 variáveis, mostrando cargas superiores a 0,65, explicam 13,03% da variância total dos dados. Em ordem de importância, as variáveis são: Ba, Eu, Sr, La, Pr, Ce, Nd, Cr, Sm e P.

O terceiro fator composto por 6 variáveis, explica 11,78% da variância dos dados. As principais variáveis em ordem de importância são: Co, Sc, Cu, Fe, Zn e V.

O quarto fator, composto por duas variáveis As e Sb com cargas elevadas, superiores a 0,7, explicaram 7,92% da variância total dos dados.

E o quinto fator, composto por 3 variáveis: F, Be e Cd explicaram 6,22% da variância total dos dados.

Tabela 8: Resultado da análise fatorial.

Variável	continua				
	Fator1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
Al	0.17230	0.134242	0.439469	-0.594015	0.502259
As	0.10169	-0.145509	0.274492	0.781563	0.014902
Au	-0.13699	0.276578	-0.160101	0.053790	0.051316
Ba	-0.06029	0.851281	-0.171985	-0.207624	0.015067
Be	-0.10408	0.040079	-0.039202	0.000906	0.874182
Bi	0.40692	-0.204279	-0.006966	0.442288	-0.032425
Ca	-0.12099	0.191583	0.151180	0.462673	0.333362
Cd	-0.00658	0.023867	0.109809	0.217190	0.848763
Ce	0.52634	0.777208	-0.014705	0.076479	0.042644
Co	0.05012	-0.034496	0.934474	-0.074829	-0.093758

continuação e continua

Variável	Fator1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
Cr	-0.07132	0.694286	0.355670	-0.294061	-0.133056
Cs	0.27771	-0.424835	0.349884	0.545738	-0.048552
Cu	-0.04634	-0.292966	0.836858	0.249516	0.010362
Dy	0.92273	0.111393	0.202438	0.076273	-0.109943
Er	0.96181	-0.040940	0.087947	0.030305	-0.090151
Eu	0.29460	0.826344	0.275808	0.018180	-0.095326
F	-0.15644	0.064356	0.013645	0.107303	0.883801
Fe	-0.17185	0.392534	0.800430	0.067147	-0.052978
Ga	0.03766	0.448886	0.544771	0.061973	-0.023977
Gd	0.79109	0.508406	0.151861	-0.032235	-0.085248
Ge	-0.01423	0.450842	0.086716	0.097466	0.114405
Hf	0.56532	0.352149	-0.296086	-0.383496	-0.007546
Hg	-0.11197	-0.168043	0.455842	0.318503	0.384906
Ho	0.94311	0.018835	0.158733	0.064740	-0.106866
In	0.13067	-0.121705	0.260086	0.114315	0.020683
K	0.31077	0.081878	-0.098179	-0.590999	0.017924
La	0.46892	0.798615	-0.098917	0.039149	0.023244
Li	0.07075	-0.300816	0.276554	-0.472304	0.321132
Lu	0.95038	-0.045980	-0.088194	-0.112611	-0.054796
Mg	0.10764	0.275717	0.327028	-0.554006	-0.017215
Mn	-0.14378	-0.138368	0.501259	0.274881	0.253654
Mo	0.17265	0.162866	0.000713	0.586771	0.070504
Na	-0.20270	0.580819	-0.029024	-0.383887	-0.055468
Nb	0.37647	0.404072	-0.015856	0.015998	0.253181
Nd	0.58121	0.768040	0.007268	-0.027728	-0.005602
Ni	0.12992	0.166990	0.597362	-0.133298	-0.286202
P	-0.04174	0.655212	0.377654	-0.018802	-0.008006
Pb	-0.07145	0.123903	-0.034166	0.425600	0.125980
Pr	0.56296	0.783488	-0.040331	0.003533	-0.000871
Pt	-0.12080	-0.022118	0.377768	0.026940	0.395022
Rb	0.43068	-0.093383	0.014919	0.244428	-0.012219
S	0.08188	-0.146046	0.204833	-0.143588	0.053921
Sb	0.02320	-0.019861	0.081488	0.718927	0.230012
Sc	0.05210	-0.053609	0.895493	-0.149244	0.095851
Sm	0.66275	0.686342	0.076482	-0.022730	-0.050358
Sn	0.43013	-0.062411	-0.201488	-0.039136	0.120842
Sr	-0.31844	0.806739	-0.195991	-0.019669	-0.058067
Ta	0.74432	-0.046377	-0.110089	-0.234827	-0.116736
Tb	0.88454	0.306183	0.186801	0.052639	-0.098148
Te	-0.06297	-0.070562	0.037590	0.538809	0.343221
Th	0.71627	0.525593	-0.177398	0.105248	0.156668
Ti	-0.19719	0.187357	0.199185	-0.460320	0.303288
Tl	0.37038	-0.132470	-0.262906	0.031061	0.461148
Tm	0.96531	-0.065531	0.021281	-0.010606	-0.075652

continuação e conclusão

Variável	Fator1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
U	0.70905	0.245450	-0.283653	0.005743	0.221453
V	-0.35521	0.252431	0.650722	-0.003226	0.061923
W	0.29350	0.220804	0.017019	0.385814	-0.197679
Y	0.92842	-0.029796	0.106621	0.120127	-0.116893
Yb	0.96367	-0.063811	-0.038617	-0.050651	-0.057801
Zn	-0.01220	0.197111	0.657476	0.065673	0.377395
Zr	0.55912	0.360764	-0.286441	-0.389788	-0.004979

3.2.3. Interação entre análise de correlação e análise fatorial

Como são duas técnicas de tratamento estatístico diferentes, fazendo uso do mesmo conjunto de dados, era de se esperar que os resultados não fossem idênticos. Mas, também os resultados não podiam conflitar entre si. De maneira geral, as associações geoquímicas encontradas com a análise de correlação e os fatores da análise fatorial são semelhantes (Tabela 9).

Tabela 9: Comparação entre as associações de elementos da análise de correlação e os fatores da análise fatorial.

Associação (Análise de correlação)	Fator (Análise fatorial)
Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nd, P, Pr, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb e Zr	Dy, Er, Gd, Ho, Lu, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb
Ba, Na, Sr	Ba, Ce, Cr, Eu, La, Nd, P, Pr, Sm, Sr
Co, Cu, Fe, Ni, Sc, Ti e V	Co, Cu, Fe, Sc, V, Zn
As, Cs, Pb, Rb e Sb	As, Sb
Be, Cd, F	Be, Cd, F

A comparação, feita na tabela acima, mostra que as técnicas de tratamento estatístico chegaram, para esse conjunto de dados, em resultados muito semelhantes. Consequentemente a interpretação feita para as associações de elementos pode ser estendida para os fatores. A associação Bi+Mo foi a única que não teve um fator correspondente na análise fatorial.

3.3. Mapas de distribuição das variáveis

Serão focados, nesta seção, os elementos As, Co, Cu, F, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, pois foram os elementos analisados nas amostras originais que compuseram as amostras compostas utilizadas. Para essa comparação foi utilizado o resultado analítico das amostras compostas cruzando-os com a mediana dos resultados das

amostras originais. Preferiu-se a utilização da mediana, que sendo um estimador robusto que, ao contrário da média, não sofre influência dos *outliers*.

Nas Figura 25 a Figura **33** a seguir, é possível observar a comparação entre os mapas de distribuição dos teores determinados nas amostras compostas – mapas superiores –teores encontrados nas amostras originais – mapas inferiores.

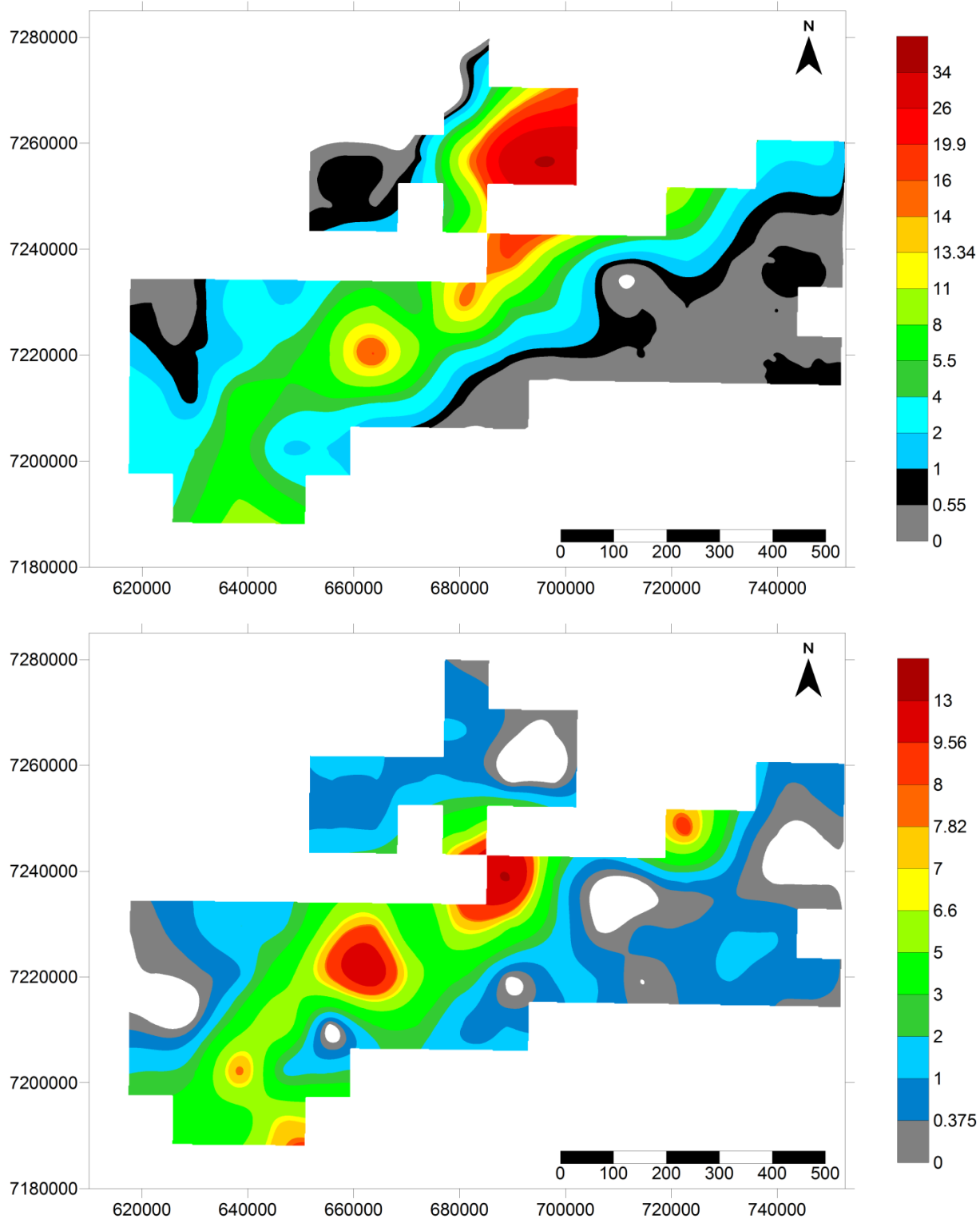


Figura 25: Mapas geoquímicos do As (ppm) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

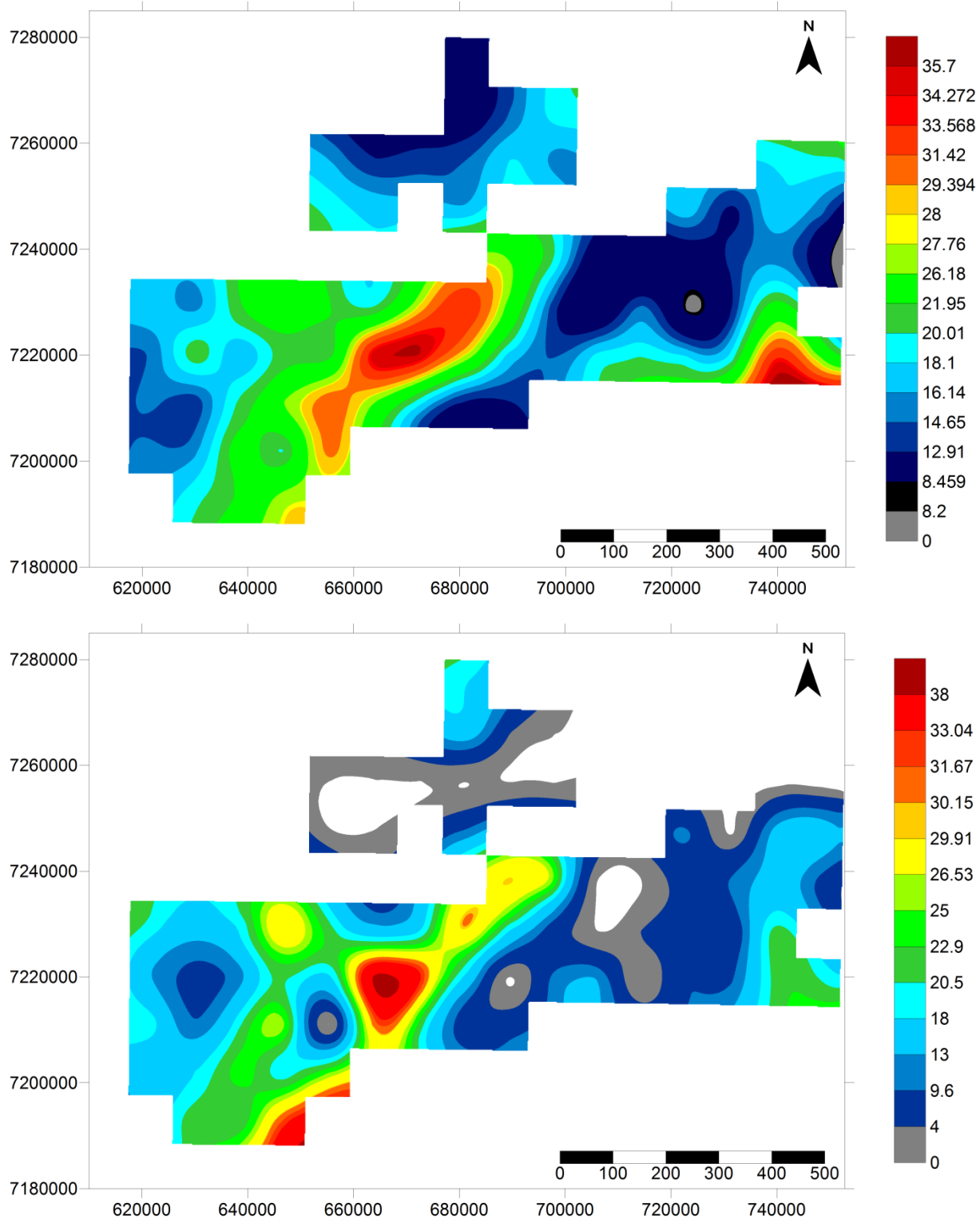


Figura 26: Mapas geoquímicos do Co (ppm) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

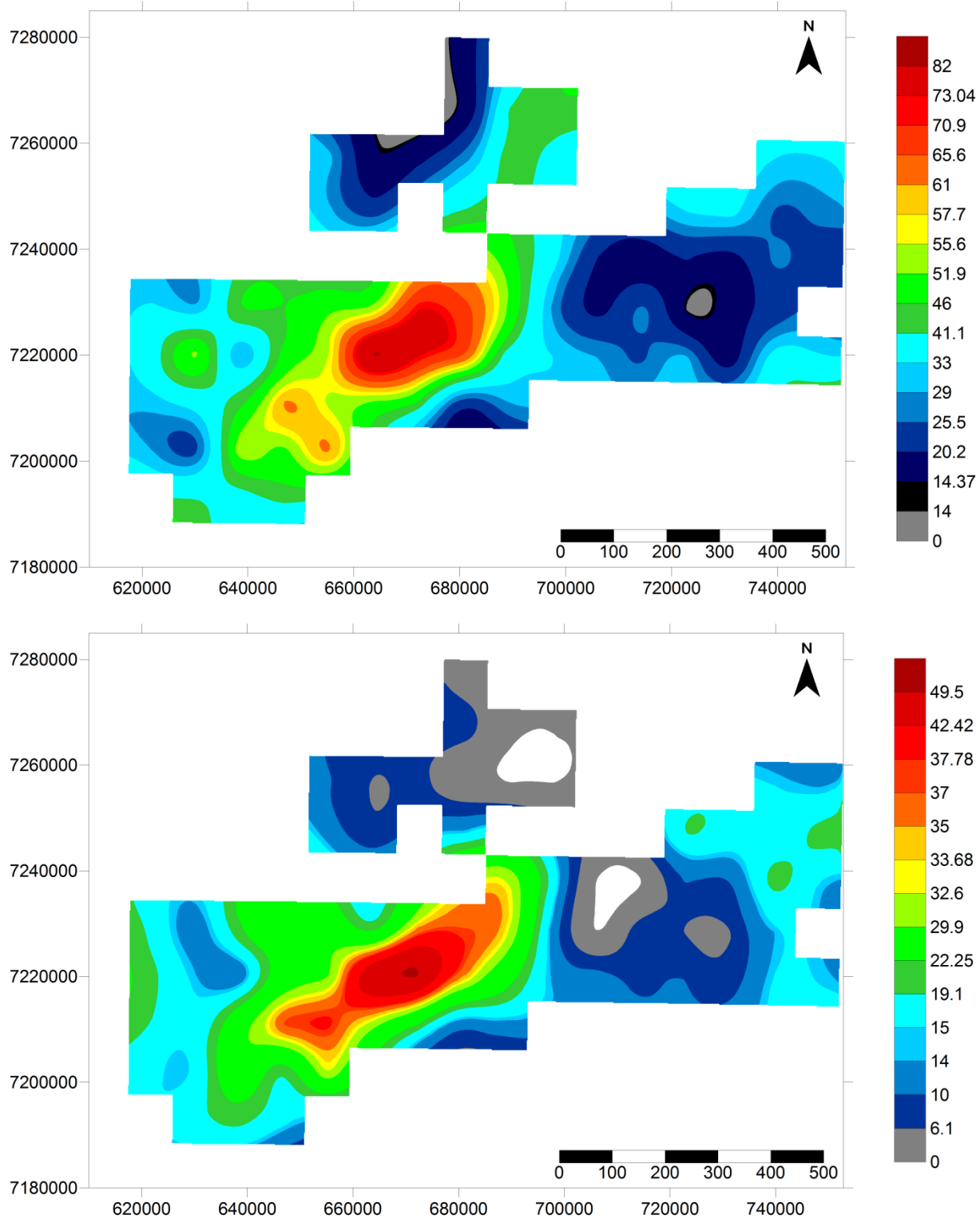


Figura 27: Mapas geoquímicos do Cu (ppm) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

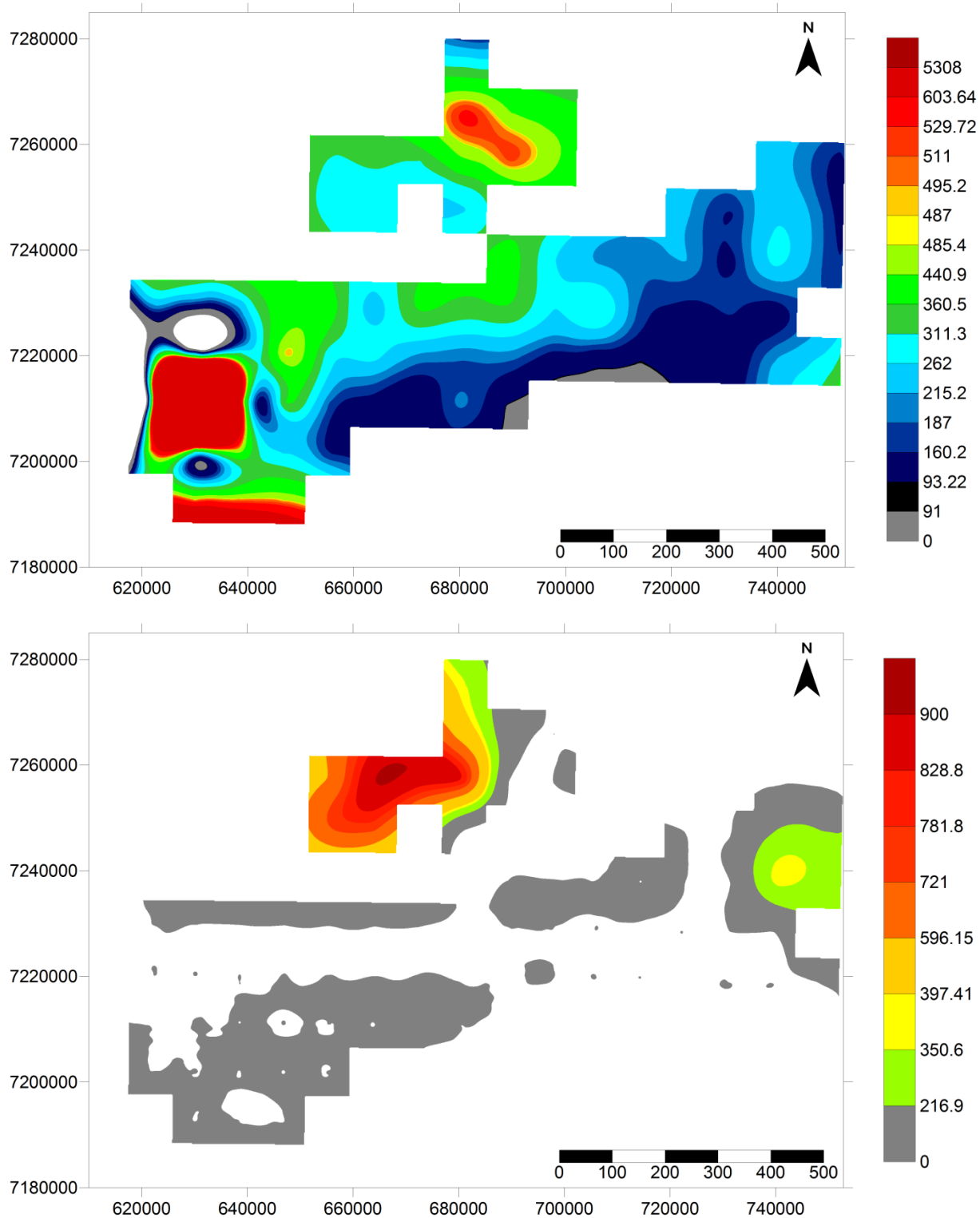


Figura 28: Mapas geoquímicos do F (ppm) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. O mapa inferior é incompleto pois poucas amostras originais foram analisadas para F. Sistema da coordenadas UTM, *datum* SAD69.

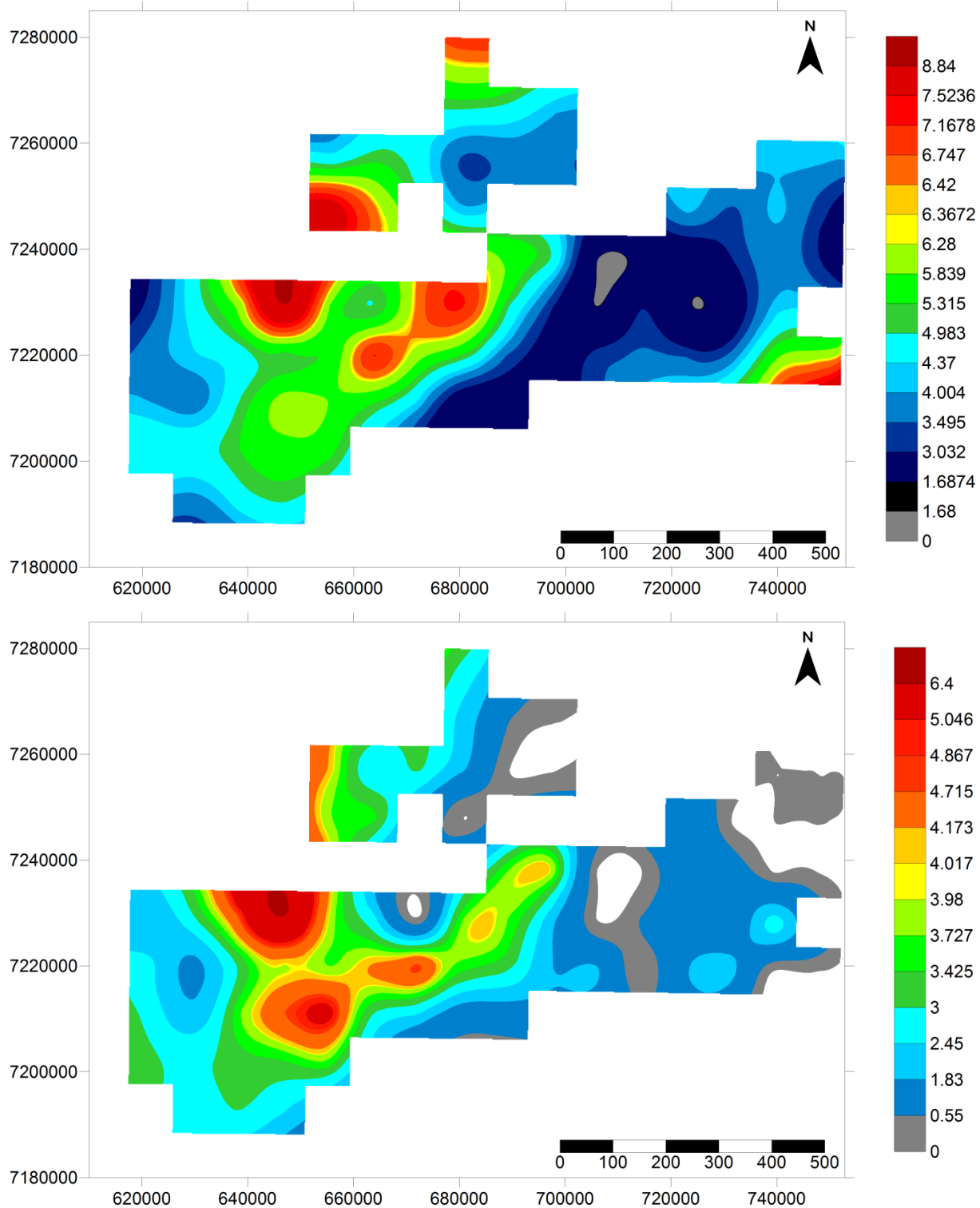


Figura 29: Mapas geoquímicos do Fe (%) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

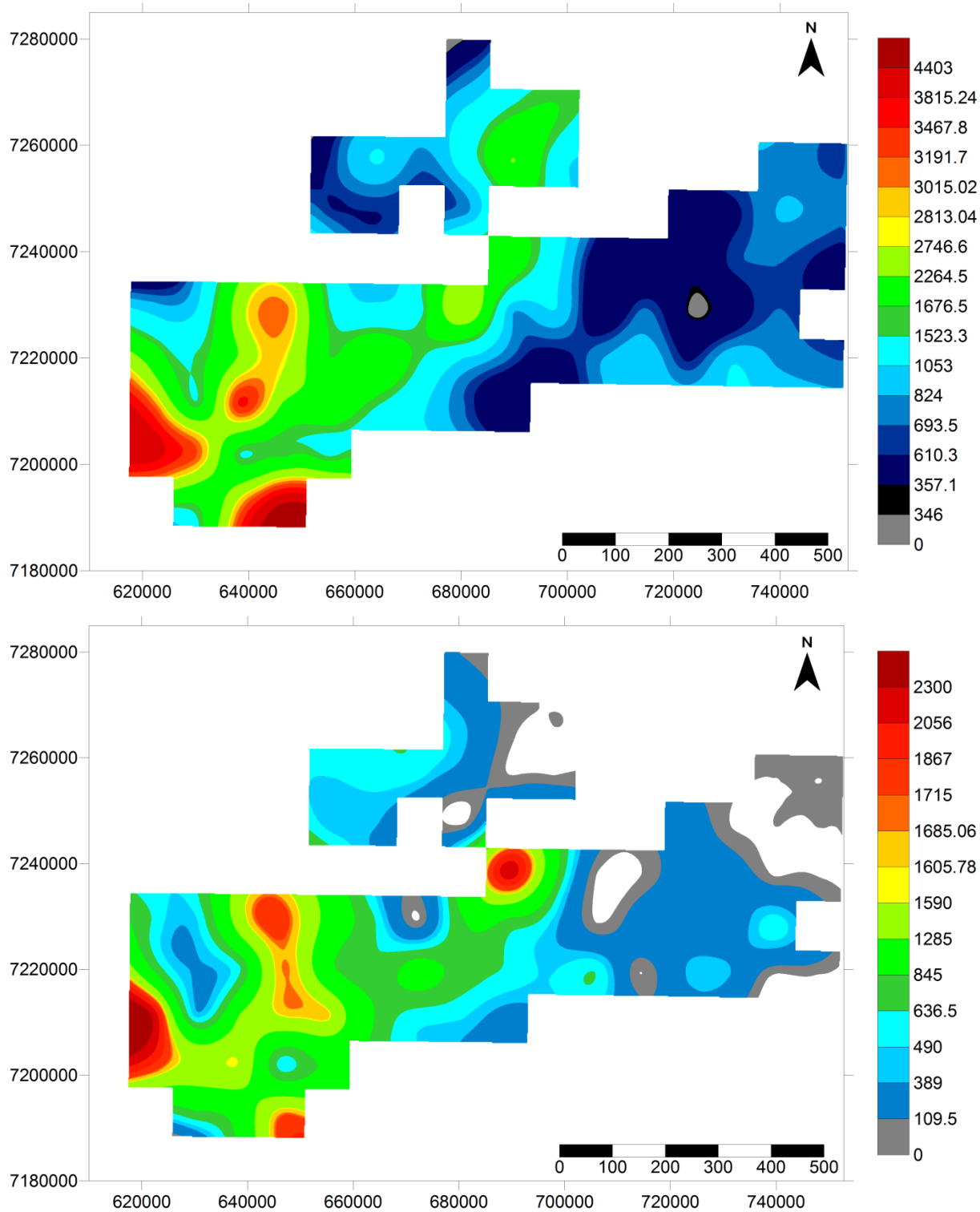


Figura 30: Mapas geoquímicos do Mn (ppm) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

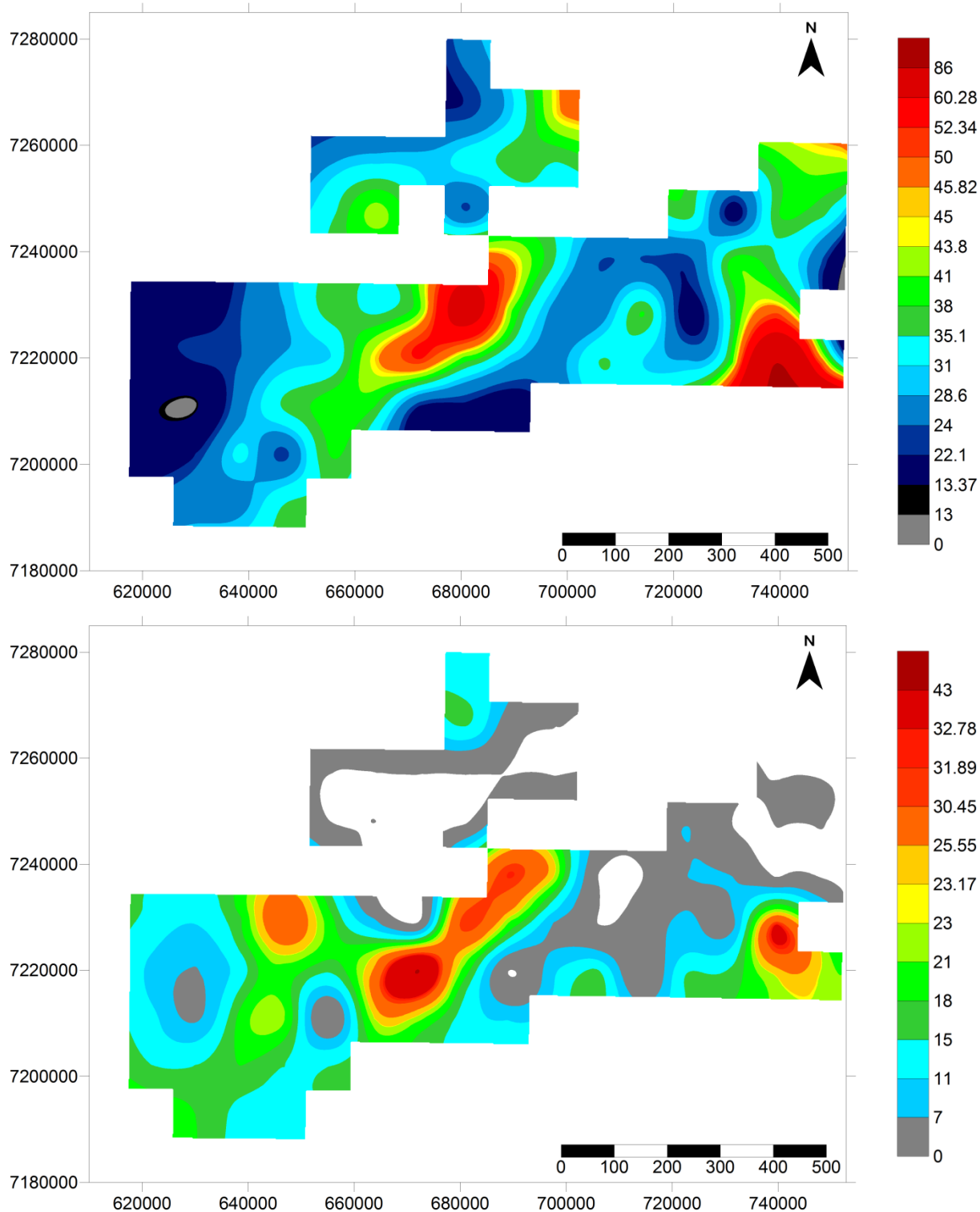


Figura 31: Mapas geoquímicos do Ni (ppm) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

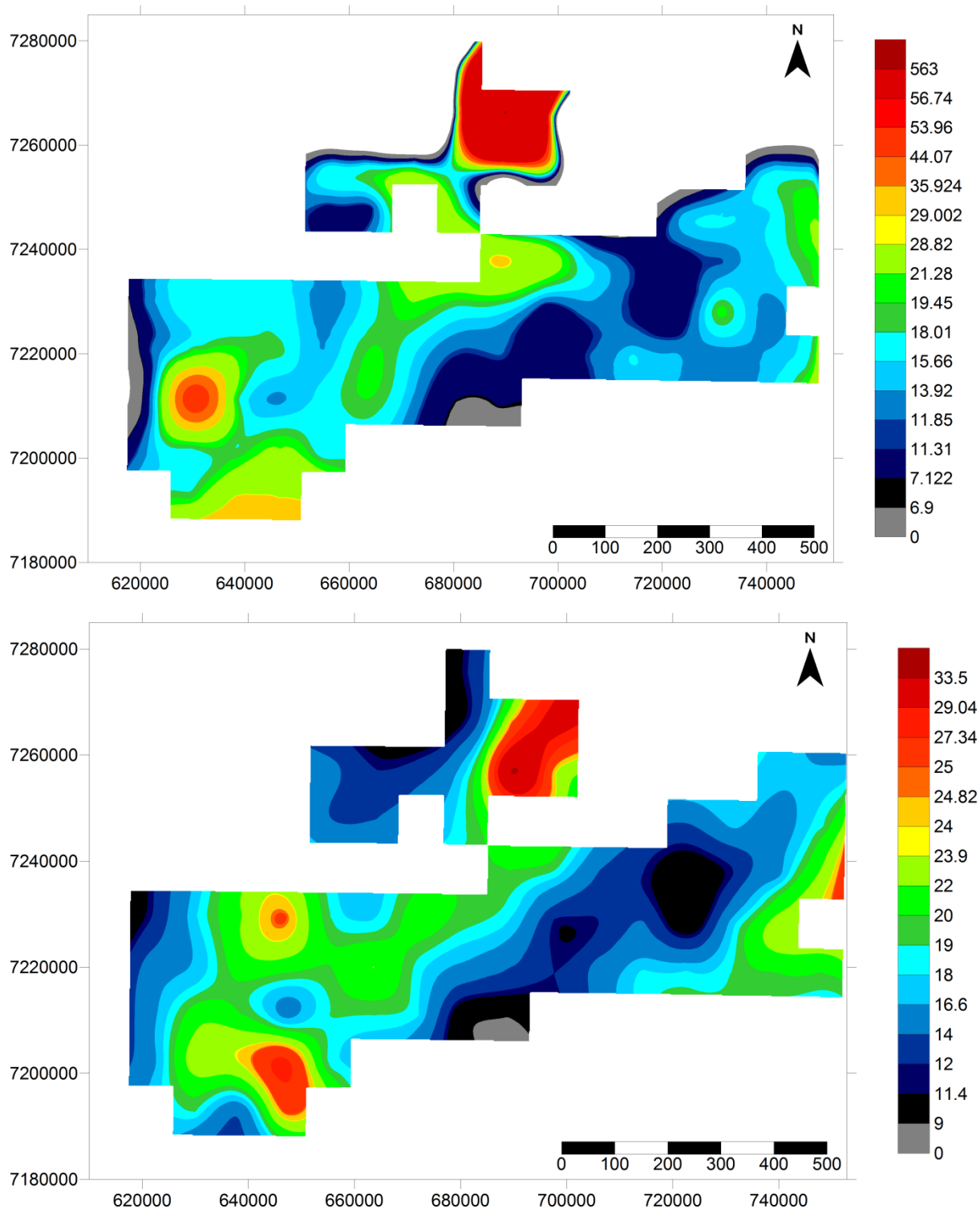


Figura 32: Mapas geoquímicos do Pb (ppm) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

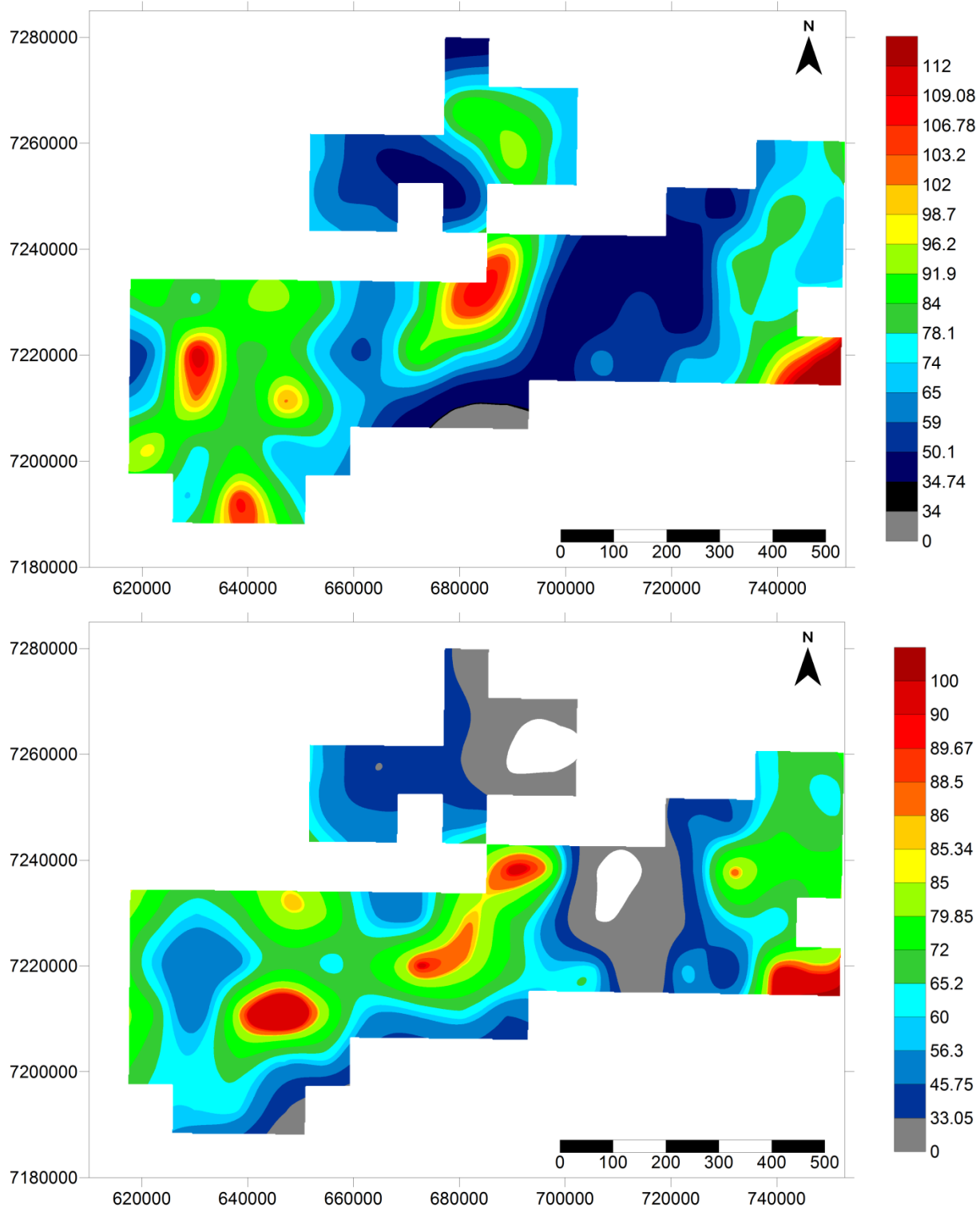


Figura 33: Mapas geoquímicos do Zn (ppm) nos sedimentos de corrente. O mapa superior foi obtido com base nas amostras compostas e o mapa inferior com base nas amostras originais. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

De maneira geral, como pôde ser observado nas figuras das páginas anteriores, os mapas feitos a partir do resultado da análise das amostras compostas tiveram uma perda de detalhe e da resolução espacial, porém ainda assim é possível observar claras concordâncias entre eles. Esse fato era esperado e foi relatado em Fordyce (1993) e em Darnley *et al.* (1995), trabalho no qual os autores afirmaram que os padrões geoquímicos possuem um padrão fractal, nas quais as formas se assemelham e se reproduzem independentemente da escala de observação.

Os demais mapas geoquímicos feitos com a determinação dos outros elementos nas amostras compostas, podem ser observados nos anexos H e I.

3.3.1. Mapeamento das associações de elementos e dos fatores

Os mapas das associações de elementos resultantes da análise de correlação e dos fatores produto da análise fatorial foram feitos a partir da soma algébrica da unidade-padrão reduzida (valor final adimensional). Não foram utilizados os escores fatoriais para a confecção deles. Os mapas são os que seguem (Figura 34 a Figura 39).

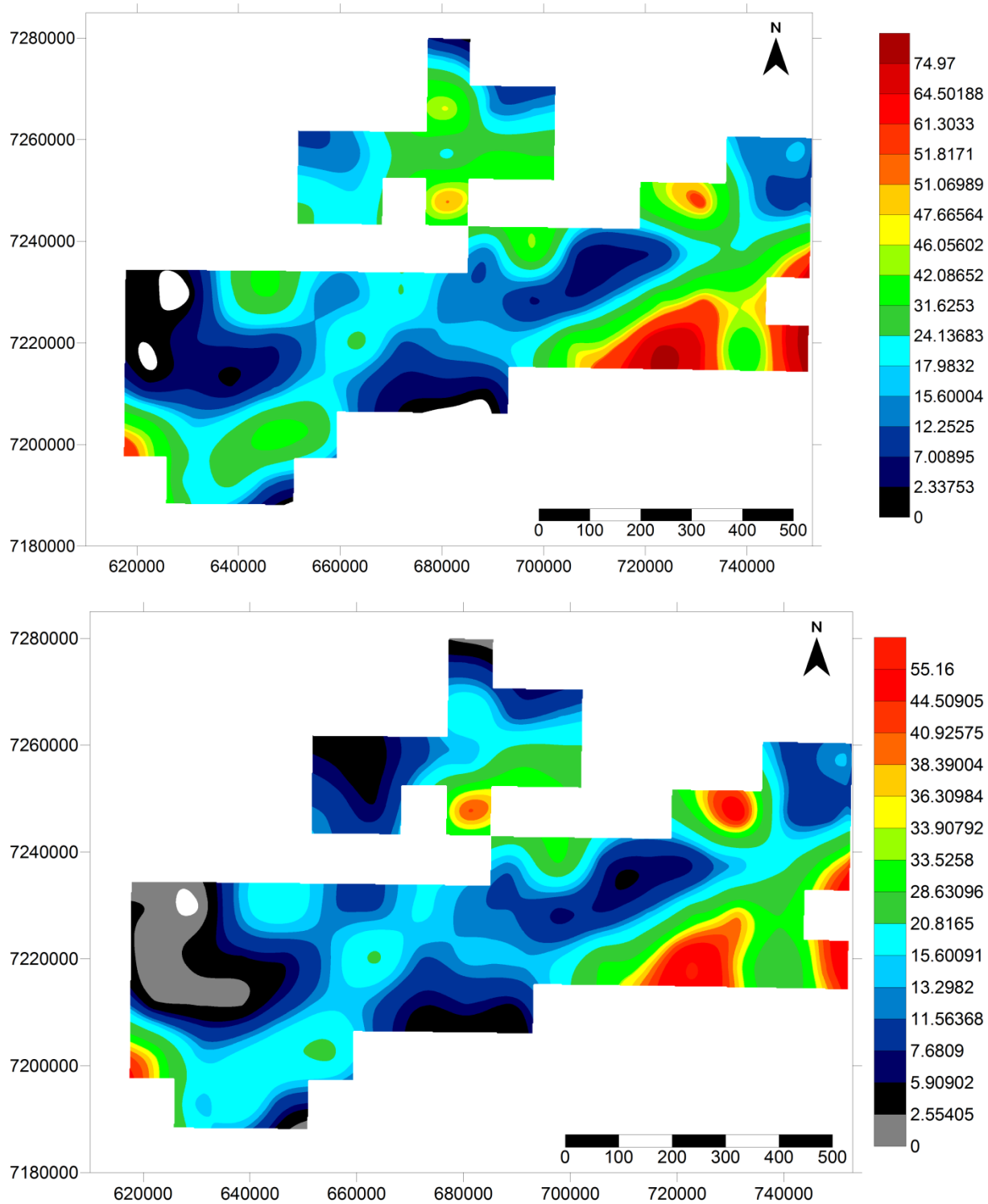


Figura 34: Mapas geoquímicos da associação 1 composta por Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nd, P, Pr, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb e Zr (mapa superior) e do fator 1 composto por Dy, Er, Gd, Ho, Lu, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb (mapa inferior). Sistema da coordenadas UTM, *datum* SAD69.

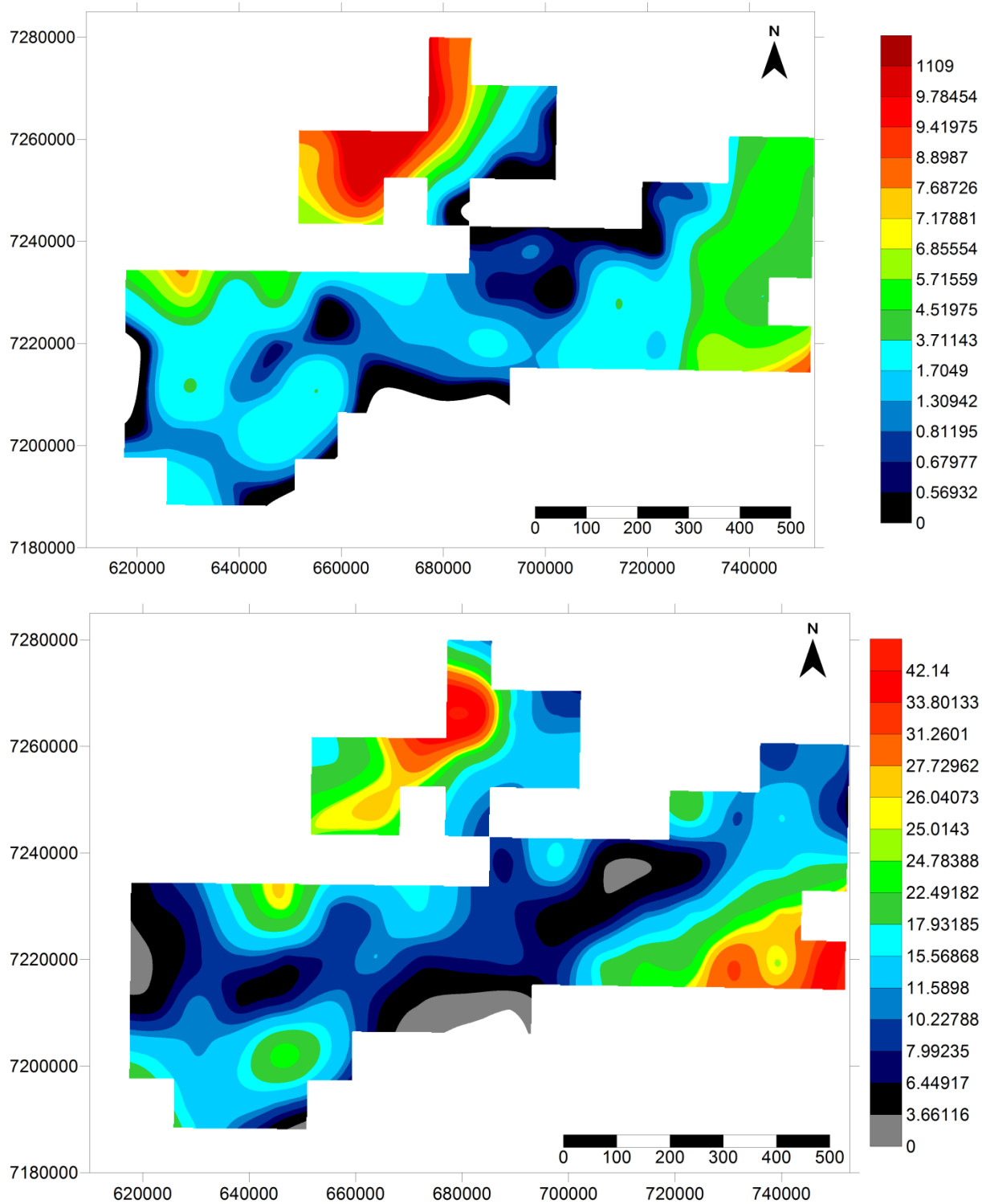


Figura 35: Mapas geoquímicos da associação 2 composta por Ba, Na, Sr (mapa superior) e do fator 2 composto por Ba, Ce, Cr, Eu, La, Nd, P, Pr, Sm, Sr (mapa inferior). Sistema da coordenadas UTM, *datum* SAD69.

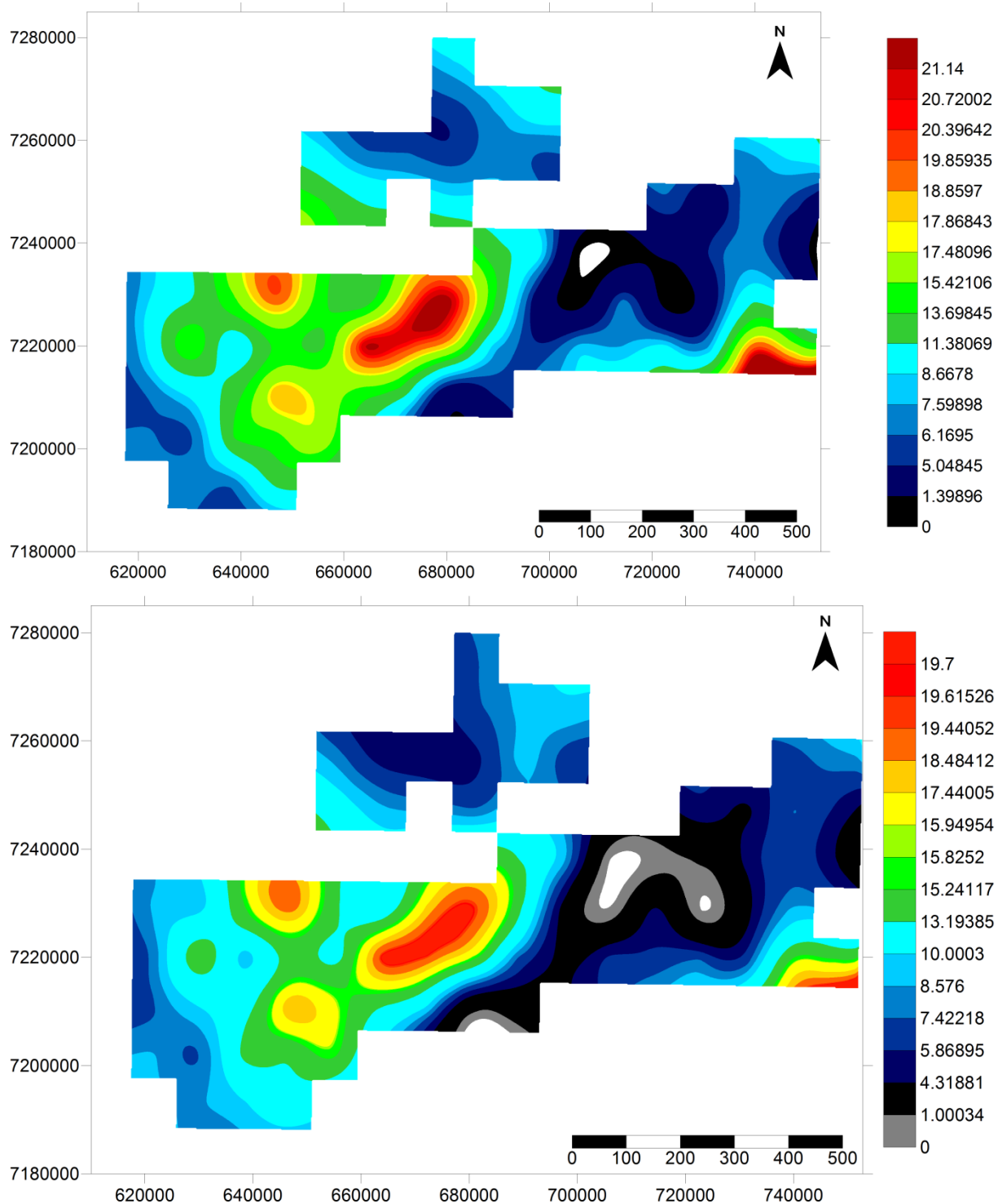


Figura 36: Mapas geoquímicos da associação 3 composta por Co, Cu, Fe, Ni, Sc, Ti e V (mapa superior) e do fator 3 composto por Co, Cu, Fe, Sc, V, Zn (mapa inferior). Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

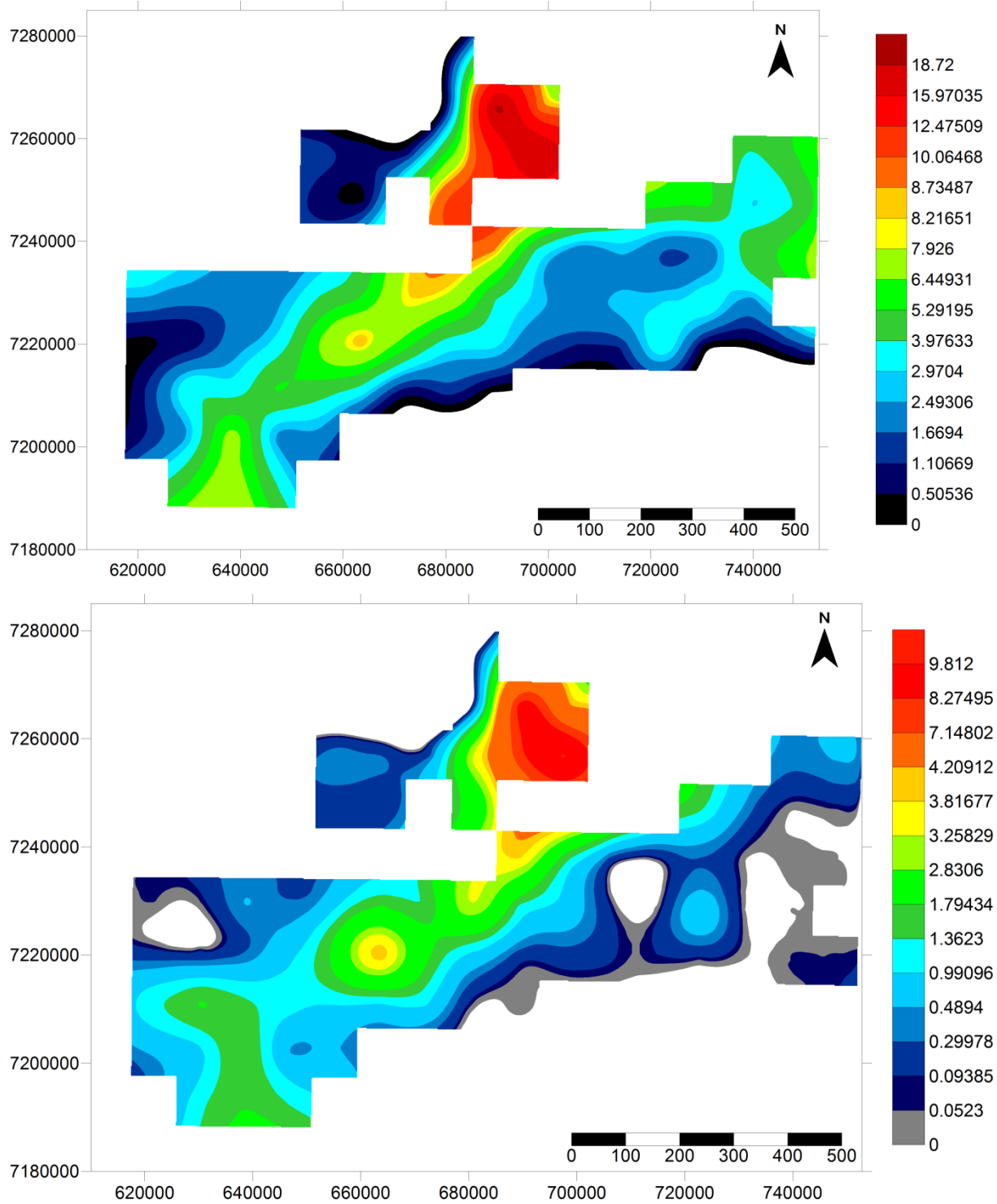


Figura 37: Mapas geoquímicos da associação 4 composta por As, Cs, Pb, Rb e Sb (mapa superior) e do fator 4 composto por As e Sb (mapa inferior). Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

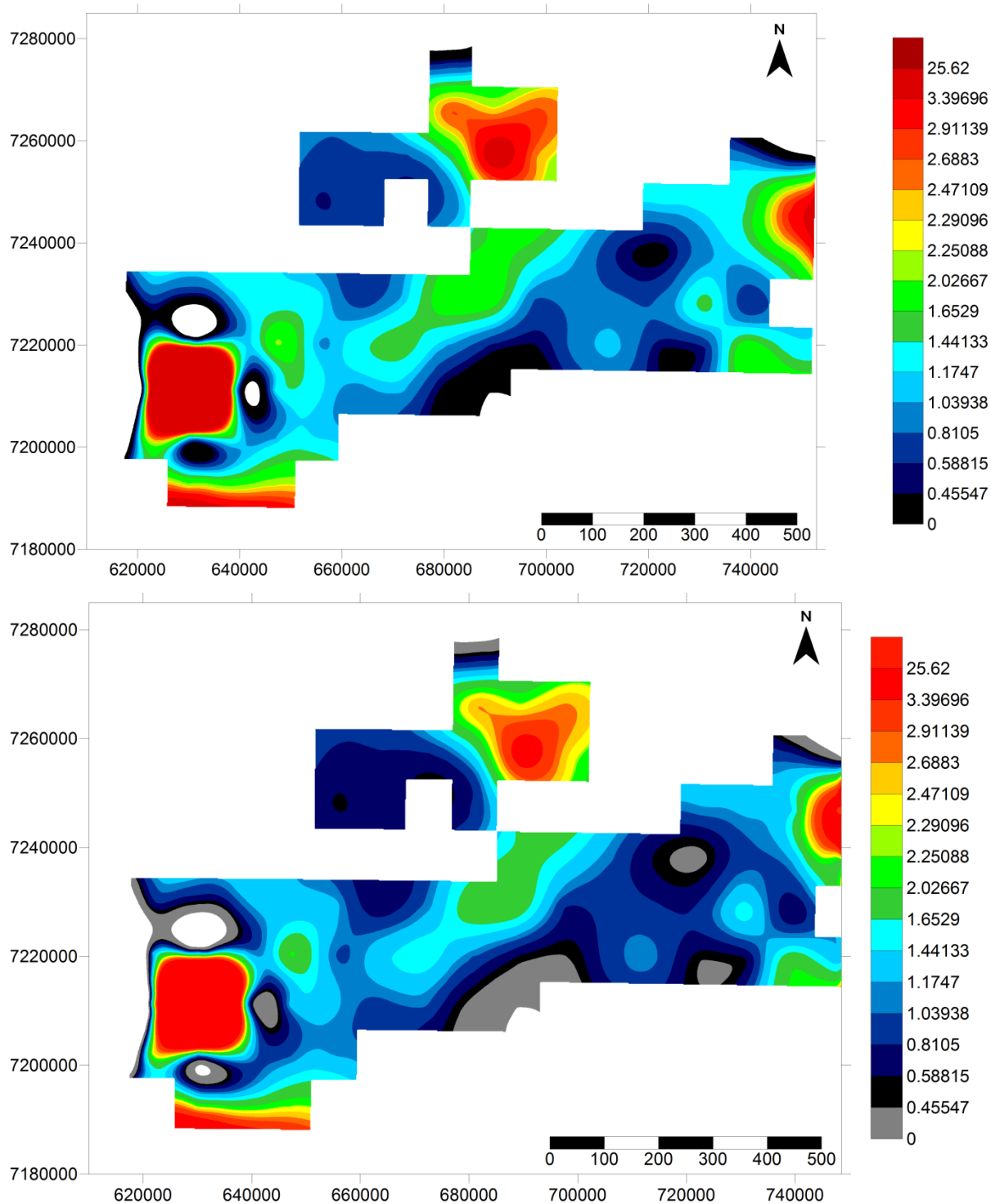


Figura 38: Mapas geoquímicos da associação 5 composta por Be, Cd e F (mapa superior) e do fator 5 composto por Be, Cd e F (mapa inferior). Sistema da coordenadas UTM, *datum* SAD69.

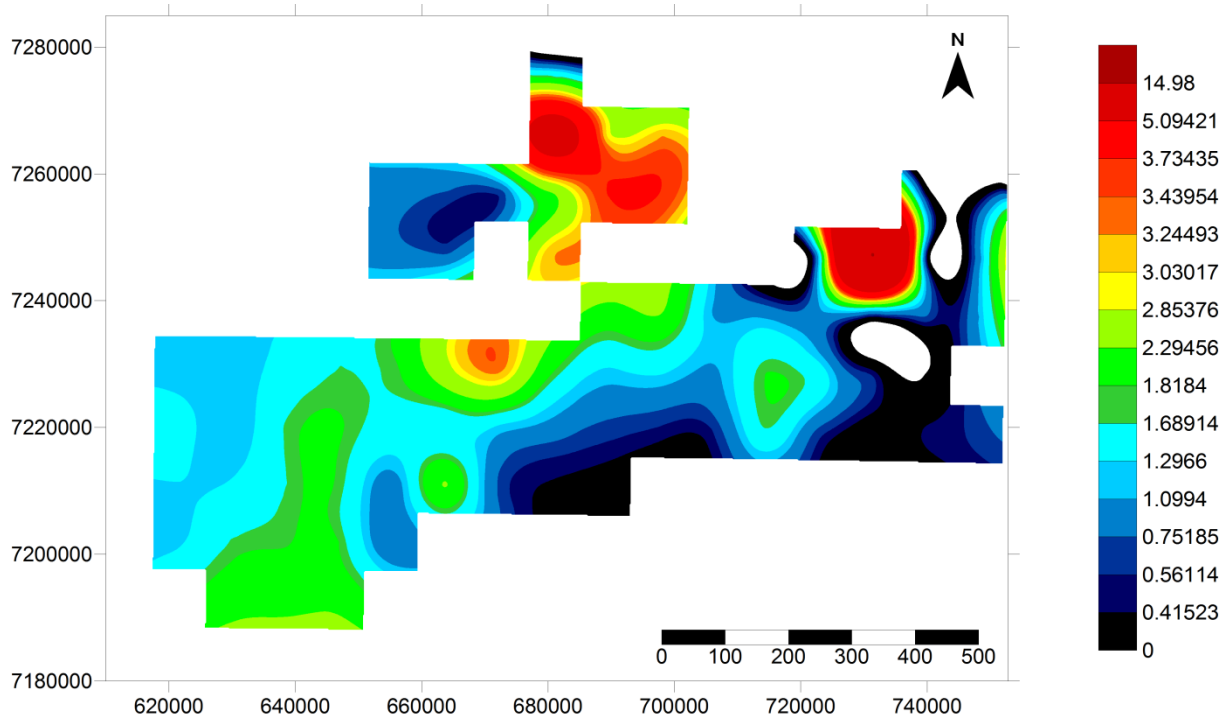


Figura 39: Mapa geoquímico da associação 6 composta por Bi e Mo. Sistema da coordenadas UTM, datum SAD69.

A associação 1 e o fator 1 (Figura 34) marcam corpos graníticos como Alto Turvo, Graciosa, Rio do Salto, Banhado e Morro Grande. Os menores valores predominam nos litotipos metassedimentares do Grupo Açungui e no Granito Três Córregos.

Em ambos os mapas da associação 2 e fator 2 (Figura 35), fica evidenciado principalmente parte do Granito Três Córregos nas células ao norte. Somente no fator 2 os granitos Alto Turvo, Graciosa e Rio do Salto nas células a sudeste apresentam valores elevados. Os menores valores predominam nos litotipos metassedimentares do Grupo Açungui.

A associação 3 e o fator 3 (Figura 36), marcam principalmente a Formação Votuverava, do Grupo Açungui. Os valores mais baixos ocorrem aparentemente ao longo da Falha da Lancinha e a sul da mesma falha.

A associação 4 e o fator 4 (Figura 37) também marcam a Formação Votuverava. E onde ocorrem as principais ocorrências de Pb do Estado do Paraná, os valores dessa associação são os mais elevados. Os valores mais baixos dessa associação/fator ocorrem principalmente no Três Córregos.

A associação 5 e o fator 5 (Figura 38) marcam a norte células nas quais predominam rochas da Formação Votuverava. Nessa região há ocorrências de

fluorita, sendo a mais importante a de Mato Preto. Além de marcar uma região a sudoeste sobre o Granito Conceição, do Complexo Três Córregos. Os valores mais baixos predominam em regiões do Complexo gnáissico-migmatítico.

O fator 6 (Figura 39) tem valores elevados nas células a norte, semelhante a associação 5 e fator 5, e sobre a célula na qual ocorre o Granito Banhado. Ainda no fator 6, os valores mais baixos predominam em regiões do Complexo gnáissico-migmatítico, assim como a associação 5 e fator 5.

É importante ressaltar que o mapeamento das associações e fatores, evidenciou tendências geoquímicas com orientação geral NE-SW, concordante com a direção geral do arcabouço estrutural da região.

3.4. Células favoráveis à prospecção mineral

Observando os mapas das variáveis, bem como das associações e dos fatores, sob o ponto de vista de exploração mineral, uma célula em particular desperta a atenção: 323-D/52 (Figura 40), praticamente circunscrevendo o Granito Conceição.

Esta célula, além de possuir teores elevados de Be, Cd e F, os valores de outros elementos de interesse econômico como Al, Au, Ca, Hg, Li, Mg, Pb, também se mostraram elevados.

A base de dados das ocorrências minerais cadastradas naquela região não indica a existência de nenhuma ocorrência mineral. Com base nos dados levantados, esta célula, portanto configura uma área de grande potencial e favorabilidade à prospecção de F e demais elementos acima citados.

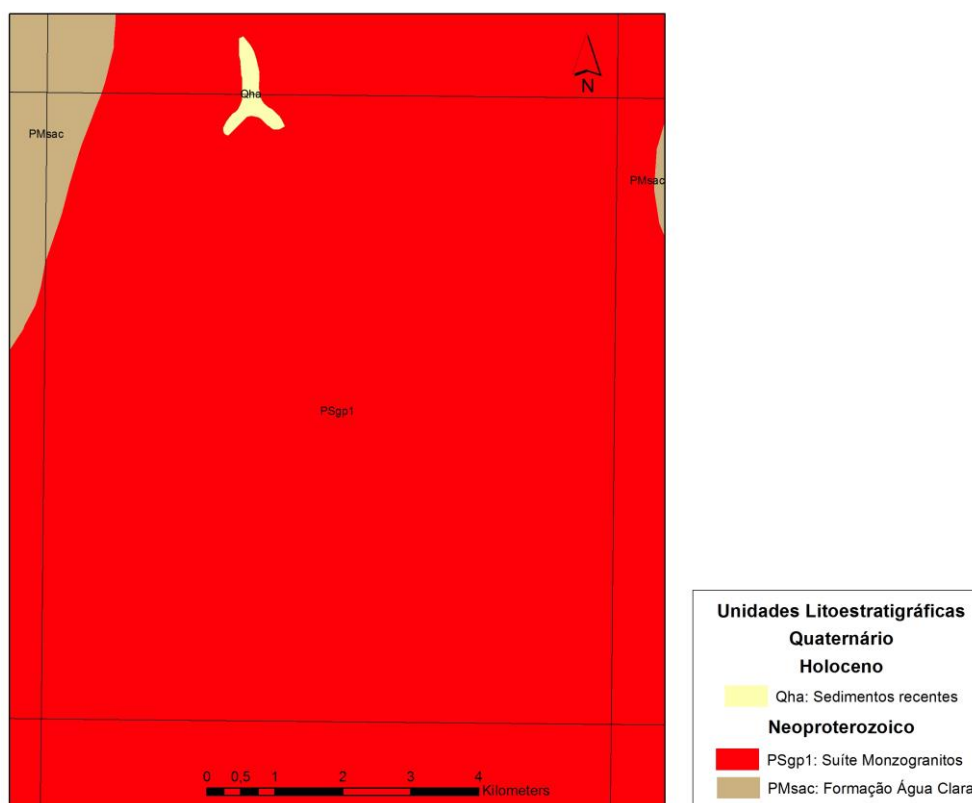


Figura 40: Mapa geológico da célula 323-D/52. Sistema da coordenadas UTM, fuso 22S, datum SAD69.

3.5. Conclusões e recomendações

Com base nos resultados alcançados, foi possível concluir que a utilização do conceito da GGRN, do resgate de alíquotas de amostras de antigos levantamentos geoquímicos, do preparo das amostras compostas e do tratamento estatístico se mostraram eficientes na caracterização da espacialização e distribuição dos elementos químicos isolados e suas associações e na interpretação desses padrões considerando o ambiente natural. Com isso, o método aqui empregado poderá ser repetido em outras regiões do Brasil e de outros países que dispõem de bancos de alíquotas cobrindo grandes áreas, com melhor aproveitamento de recursos financeiros, com modernas técnicas analíticas, de tratamento e representação dos dados.

A comparação dos resultados das análises químicas das amostras compostas com os teores nas amostras originais mostra que aquelas tem o mesmo efeito das médias aritméticas destas.

Com o intuito de subsidiar novos trabalhos de pesquisa enumerou-se as seguintes recomendações:

- Investigação geológica que permita confirmar a presença de ocorrência de Be, Cd e F, na região ocupada pelo Granito Conceição;
- Resgatar as alíquotas das amostras originais contidas na célula 323-D/52, reanalisando-as individualmente com as mesmas técnicas analíticas adotadas na presente pesquisa, para dar maior resolução aos mapas geoquímicos, identificando o foco dos teores elevados de F, Al, Au, Ca, Hg, Li, Mg, Pb e se possível caracterizar alvos exploratórios;
- Cruzar os resultados das análises químicas do presente trabalho com bancos de dados de hidrogeoquímica já existentes;
- Comparar o uso das células GGRN com as bacias hidrográficas;
- Implementar dados de aerogamaespectrometria melhorando, dessa forma, a modelagem.

4. Agradecimentos

Os autores agradecem à MINEROPAR, em especial ao Clóvis Roberto da Fonseca, ao Claudio Gergheim Porto e Viviane Carrilho da CPRM por abraçarem a ideia e entenderem o propósito e o escopo dessa pesquisa. Agradecemos ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR/UFPR) por ceder o espaço e equipamentos para homogeneizar e quartear as amostras.

5. Referências

- BJÖRKLUND, A.; GUSTAVSSON, N. 1987 Visualization of geochemical data on maps: new options. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 29, n. 1-3, p. 89-103.
- BØLVIKEN, B.; BERGSTROM, J.; BJÖRKLUND, A.; KONTIO, M.; LEHMUSPELTO, P.; LINDHOLM, T.; MAGNUSSON, J.; OTTESEN, R.T.; STEENFELT, A.; VOLDEN, T. 1986 Geochemical atlas of Northern Fennoscandia. Copenhagen : Geological Survey of Sweden : Geological Survey of Finland : Geological Survey of Norway.
- DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BØLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.V.; PLANT, J.A.; STEENFELT, A.; TAUCHID, M.; XUEJING, X. 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management : Recommendations for International Geochemical Mapping. Final Report of IGCP Project 259. UNESCO Publishing, Paris, p.122.
- FORDYCE, F.M.; GREEN, P.M.; SIMPSON, P.R., 1993. Simulation of regional geochemical survey maps at variable sample density. *Journal of Geochemical Exploration* v. 49 161-175.
- LICHT, O.A.B., TARVAINEN, T. 1996 Multipurpose geochemical maps produced by integration of geochemical exploration data sets in the Paraná Shield, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 56, p.167-182.

MENEZES, A.C.F.; FAISSOL, S.; FERREIRA, M.L; 1978. 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, p. 67-112.

REIMANN, C.; FILZMOSE, P.; GARRETT, R.G. 2005 . Background and threshold: critical comparison of methods of determination. Science of the Total Environment v. 346 1–16.

WEAVER, T.A.; BROXTON, D.F.; BOLIVAR, S.L.; FREEMAN, S.H; 1983. The Geochemical Atlas of Alaska. Los Alamos : Los Alamos Nat. Lab.

REFERÊNCIAS

ALGARTE, J. P.; KAEFER, L. Q. 1972 Relatório Geológico Preliminar da Folha de Cerro Azul – SP. v 1.. Brasília 180 p.

ALGARTE, J. P.; KAEFER, L. Q. 1972 Relatório Geológico Preliminar da Folha de Itararé – SP. v. 1. Brasília: 180 p.

ARIOLI, E.E.; SALAZAR JR, O. 2014. Geologia e Recursos Minerais do Estado do Paraná. MINEROPAR. Curitiba. 193p.

ATHAYDE, C.V.M., 2014. Hidrogeoquímica multielementar: gerenciamento ambiental e exploratório de bacias hidrográficas. Tese de Doutorado, Programa de pós-graduação em Geologia, Universidade Federal do Paraná, 222 p.

BASEI, M. A. S.; SIGA Jr. O. ; KAWASHITA, K. 1990. A K-Ar profile through the Joinville Massif and Dom Feliciano Belt, Southern Brazil - tectonic implications. In: International Conference On Geochronology Cosmochronology And Isotope Geology, Abstracts... v.27, 8p.

BASEI, M. A. S.; SIGA JR., O. ; MACHIAVELLI, A. ; MANCINI, F. 1992. Evolução tectônica dos terrenos entre os Cinturões Ribeira e Dom Feliciano (PR - SC). Revista Brasileira de Geociências, v. 22 , n.2, 216-221p.

BIGARELLA, J.J.; SALAMUNI, R. 1956. Estudos preliminares na série Açunguí V – Estruturas organógenas nos dolomitos da Formação Capirú, Estado do Paraná. Dusenya 7(6) Curitiba. 317-323p.

BJÖRKLUND, A.; GUSTAVSSON, N. 1987 Visualization of geochemical data on maps: new options. Journal of Geochemical Exploration, v. 29, n. 1-3, p. 89-103.

BØLVIKEN, B.; BERGSTROM, J.; BJÖRKLUND, A.; KONTIO, M.; LEHMUSPELTO, P.; LINDHOLM, T.; MAGNUSSON, J.; OTTESEN, R.T.; STEENFELT, A.; VOLDEN, T. 1986 Geochemical atlas of Northern Fennoscandia. Copenhagen : Geological Survey of Sweden : Geological Survey of Finland : Geological Survey of Norway.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY. 1991. Regional geochemistry of the East Grampians área. Londres: Keyworth, Nottingham. 95 p.

CAMPANHA, G.A.C. 1991. Tectônica proterozóica no alto e médio Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 293 p.

CAMPANHA, G.A.C., Bistrichi, C.A., Almeida, M.A. 1987. Considerações sobre a organização litoestratigráfica e evolução tectônica da Faixa de Dobramentos Apiaí. In: SBG, Carneiro & Lima, 1989. Análises de foliações em áreas dobradas. Publ. IPT.

CAVA, L. T. ; FALCADE, D. 1986. Projeto Fosforita, Área Campo Magro - Marmeleiro: Relatório de Etapa. MINEROPAR. Curitiba : MINEROPAR. 72p.

DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BØLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.V.; PLANT, J.A.; STEENFELT, A.; TAUCHID, M.; XUEJING, X. 1995. Final Report of IGCP Project 259: A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management: Recommendations for International Geochemical Mapping. UNESCO, Paris, 122p.

DAITX, E.C. 1996. Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo Perau (Pb-Zn-Ag) com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR). UNESP, Rio Claro, Tese de Doutorado, 453 p.

DEPARTAMENTO DE ESTATÍSTICA - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. 2009. Notas de aula. Disponível em: <http://www.est.ufpr.br/ce003/material/apostilace003.pdf>. Acessado em 14 de abril de 2015.

DIAS, M. V. F. 1984. Projeto Canha-Carumbé: Relatório de Etapa - Fase Regional e Semidetalhe. MINEROPAR. Curitiba. 42p.

DIAS, M.V.F., SALAZAR JR., O. 1987. Geologia da Seqüência Antinha - Grupo Açungui, Pr. In: Simpósio SulBrasileiro de Geologia, 3, Curitiba, *Anais*. 263-279p.

EBERT, H. 1971. Observações Sobre as Litologias e Subdivisão do Grupo Setuva no Estado do Paraná, com Sugestões à Tectônica Geral do Geossinclíneo Açungui. In: Congr. Bras. de Geol., XXV. V 1. São Paulo, 131-147p.

FASSBINDER, E.A. 1996. A Unidade Água Clara no contexto do Grupo Açungui: um modelo transpressivo de colisão oblíqua no NeoProterozoico Paranaense. São Paulo, tese de Doutorado, Instituto de Geociências da USP, 207p.

FIORI, A.P.; CAMARGO, E.C.; MONASTIER, M.S.; LIMA, R.E. de; FUMAGALLI, C.E.; SALAMUNI, E.; FASSBINDER, E.; GÓIS, J.R. 1984 Lineamentos tectônicos e possíveis mineralizações associadas no pré-Cambriano paranaense. Curitiba : MINEROPAR : UFPR, v. 1. Convênio UFPR-MINEROPAR.

FIORI, A.P. 1985 As falhas da Lancinha e de morro Agudo e estruturas secundárias associadas. In : SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA (2 : 1985 : Florianópolis). Anais... Florianópolis : SBG. p. 146-158.

FIORI, A.P.; FASSBINDER, E.; GOIS, J.R.; FUMAGALLI, C.E. 1987a. Compartimentação tectônica do Grupo Açungui a norte de Curitiba. In: III Simp. Sul-Bras. de Geologia, Curitiba, Atas, v.1, p. 183-196.

FIORI, A. P. 1990. Tectônica e Estratigrafia do Grupo Açungui a Norte de Curitiba. Tese de Livre Docência, IG-USP, São Paulo-SP.

FLEISCHER R. 1976. A pesquisa de chumbo no Brasil. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 29, Ouro Preto, Anais, 1:19-32.

FORDYCE, F.M.; GREEN, P.M.; SIMPSON, P.R., 1993. Simulation of regional geochemical survey maps at variable sample density. Journal of Geochemical Exploration 49 161-175.

FUCK, R.A. 1966. Nota explicativa da Folha Geológica de Quero-Quero. Boletim da Universidade Federal do Paraná, v.19. Curitiba. 21p.

FUCK, R.A.; MARINI O.J.; TREIN E.; MURATORI A. 1971. Geologia do leste paranaense. In: SBG, Cong.Bras.Geol., 25, Anais, v.1, p.121-130p.

FRITZSONS Jr., O. 1985. O. Prospecção de detalhe no alvo Sn-Paraíso: Fase I - Relatório de Etapa. Curitiba : MINEROPAR. 76p.

FRITZSONS Jr., O. 1986. Prospecção de semidetalhe para Sn, W, Ta e Nb na área do Capivari-Pardo: Relatório de Etapa. Curitiba : MINEROPAR. 84p.

FRITZSONS JR, O.; PIEKARS, G.F.; FALCADE, D. 1982. Geologia e potencialidade econômica do Grupo Setuva (Paraná). In: SBG, Cong.Bras.Geol., 32, Anais, v.3, Salvador 987-1001p..

FUCK, R. A. ; TREIN, E. ; MURATORI, A. ; RIVEREAU, I. C. 1969. Mapa geológico preliminar do litoral, da Serra do Mar e parte do Primeiro Planalto do Paraná. Boletim .Paranaense de. Geociências., Curitiba, n.27, 123-152p.

FUCK, R. A.; TREIN, E. ; MURATORI, A. 1968. Folha Geológica da Ilha do Mel. Curitiba :Comissão da Carta Geológica do Paraná, Escala 1:70.000.

FUCK, R. A. ; TREIN, E. ; MURATORI, A. 1969. Folha Geológica de Barra da Ararapira. Curitiba : Comissão da Carta Geológica do Paraná, Escala 1:70.000.

FUCK, R. A. ; TREIN, E. ; MURATORI, A. 1969. Folha Geológica de Barra da Guaratuba. Curitiba : Comissão da Carta Geológica do Paraná, Escala 1:70.000.

FUCK, R. A. ; TREIN, E. ; MURATORI, A. 1969. Folha Geológica de Barra de Paranaguá. Curitiba : Comissão da Carta Geológica do Paraná, Escala 1:70.000.

HARARA, O. M. 1996. Análise estrutural, petrológica e geocronológica dos litotipos da Região de Piên (PR) adjacências. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 196p.

HASUI, Y.; CREMONINI O.A.; BORN H. 1984. Considerações sobre o Grupo Açungui em São Paulo e porção adjacente do Paraná. In: SBG, Cong.Bras.Geol., 33, Anais, v.7, Rio de Janeiro. 3297-3306p.

HOU, X.; JONES, B. T. 2000. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. In: MEYERS, R. A. (Ed.) Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons Ltd, Chichester. 9468–9485p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. 1992. Trace elements in soils and plants. 2 ed. Londres: CRC Press.

LICHT, O. A. B. 1987. Cadastramento dos projetos de Prospecção Geoquímica executados no Estado do Paraná, MINEROPAR, Curitiba, 135p.

LICHT, O. A. B. 2001. A geoquímica multielementar na gestão ambiental. Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antropogênicas da paisagem, áreas com potencial mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. Tese de Doutorado. Pós-Graduação em Geologia, Departamento de Geologia, Universidade Federal do Paraná, 209p.

LICHT, O. A. B.; PLAWIAK R. A. B. 2005. Projeto Geoquímica de Solos, Horizonte B: levantamento geoquímico multielementar do Estado do Paraná: relatório final. MINEROPAR, Curitiba, 408p.

LICHT, O. A. B.; ARIOLI, E.E.; PIEKARZ, G.F. 1996. The multi-level geochemical survey in Paraná State, Brazil. In : INTERNATIONAL GEOLOGICAL CONGRESS. Documents... Beijing.

LICHT, O.A.B., TARVAINEN, T. 1996 Multipurpose geochemical maps produced by integration of geochemical exploration data sets in the Paraná Shield, Brazil. Journal of Geochemical Exploration, v. 56, p.167-182.

LOPES, O. 1987. Zoneamento metamórfico da Formação Rio das Cobras do Pré-Cambriano no Estado do Paraná. In: SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA,v.2, Atas... Curitiba 491-496p.

MAACK, R. 1947. Breves Notícias Sobre a Geologia dos Estados do Paraná e Santa Catarina. Arquivos de Biologia e Tecnologia, v. 2, 63-154p.

MAACK, R. 1968. Geografia física do Estado do Paraná. Curitiba : BADEP : UFPR : IBPT.

MACHIAVELLI, A. 1991. Os granitóides deformados da Região de Piên (PR): Um provável Arco Magmático do Proterozoico Superior. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 89p.

MARINI, O.J. 1970. Geologia da Folha de Rio Branco do Sul. Tese de Doutorado, Fac. Filos., Ciên. E Let de Rio Claro, Rio Claro (SP). 109p.

MARINI, O.J.; TREIN, E.; FUCK, R.A. 1967. O Grupo Açungui no Estado do Paraná. Bol. Paran. Geoc. Curitiba. 43-104p.

MARQUES L.S., ERNESTO M. 2004. O magmatismo Toleítico da Bacia do Paraná. In : V. Mantesso-Neto, A. Bartorelli, C.D.R. Carneiro, B.B. Brito-Neves (eds.) Livro Geologia do Continente Sul-Americano: Evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo, SBG-SP, 1ª ed., Editora Beca, 245-263p.

MENEZES, A.C.F.; FAISSOL, S.; FERREIRA, M.L. Análise da matriz geográfica: estruturas e inter-relações. 1978 In : FAISSOL, S. (org.) Tendências atuais na geografia urbano/ regional : Teorização e quantificação. Rio de Janeiro : Fundação IBGE, p. 67-112.

MURATORI, 1966. Nota explicativa da Folha Geológica de Campo Largo. Bol. UFPR, Inst. Geol., v.21. Curitiba. 29p.

OLIVEIRA, E.P. 1927. Geologia e recursos minerais do Estado do Paraná. DNPM, Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil. Rio de Janeiro. 172p.

PERROTA, M. M.; MORAIS, S. M. 1992 A suíte mangerito - norítica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37, 1992, São Paulo. Resumos...São Paulo : SBG, v.1, 417p.

PETRI, S., SUGUIO K. 1969. Sobre os metassedimentos do extremo sul do estado de São Paulo. São Paulo, Conv. USP/DAEE, São Paulo, 98p.

PIEKARZ, G. F. 1981. Avaliação de alvos na Faixa Perau. Curitiba : MINEROPAR. 91p.

PIEKARZ, G. F. 1983. Prospecto Betara: Relatório de Etapa. Curitiba, : MINEROPAR. 42p.

PIEKARZ, G.F. 1984. Geologia e resultados preliminares da pesquisa mineral no Núcleo Betara da Formação Perau (PR). Congresso Brasileiro de Geologia, Rio de Janeiro, v.1, 3682-3696p.

PICCIRILLO E.M., MELFI A.J. 1988. The Mesozoic flood volcanism of the Paraná basin: petrogenetic and geo-physical aspects. IAG-USP. São Paulo. 600 p

PONTES, J.B. 1982. Geologia e potencialidades econômicas da Formação Água Clara – Paraná. In: SBG, Cong.Bras.Geol., 32, Anais, v.3, Salvador. 1002-1016p.

POPP, J.H.; ÂNGULO, R.; BIGARELLA, J.J. 1979. Região Metropolitana de Curitiba, Recursos Minerais – Ouro Fino. Curitiba, Secretaria do Estado de Planejamento/ADEA/UFPR. 22-26p;

PRAZERES FILHO, H. J. 2000. Litogeoquímica, Geocronologia (U-Pb) e Geologia Isotópica dos Complexos Graníticos Cunhaporanga e Três Córregos,

Estado do Paraná. São Paulo, Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 180p.

REIMANN, C.; FILZMOSE, P.; GARRETT, R.G. 2005 . Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment* v. 346 1–16.

REIS NETO, J.M.; SOARES, P. C. 1987. Um estudo de caracterização termo-dinâmica de micro estruturas dos Grupos Açungui e Setuva (PR). In: SBG, Simp.Sul Bras.Geol., 3, Anais, v.1, Curitiba. 147-165p.

RIBAS, S. M. 1984. Projeto Piên: Relatório Final Integrado. MINEROPAR. Curitiba, 1984. 89p.

RIBAS, S. M. 1985. Projeto Águas Claras: Relatório de Etapa - Geoquímica de Solos e Escavações. Curitiba : MINEROPAR. 48p.

RIBAS, S. M. 1993. O complexo máfico ultramáfico de Tijucas do Sul, correlação com o Complexo de Piên, PR e considerações metalogenéticas. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de Campinas. 130p.

SCHOLL, W.U.; LOPES, O.F.; SILVA, A.C.G.A.; PROZZI, C.R. 1980. Geologia do Pré-Cambriano da Região do Anticlinal do Setuva (municípios de Bocaiúva do Sul e Rio Branco do Sul –PR). In: SBG, Cong.Bras.Geol., 31, Anais, v.5, , Camboriú, SC. 3002-3012 p.

SCHOLL, W.U.; SILVA, A.C.G.A.; MONASTIER, M.S. 1982. A Formação Setuva do pré-cambriano do Estado do Paraná: uma revisão crítica. In: SBG, Cong.Bras.Geol., 32, Anais, v.1, , Salvador, BA. 55-63p.

SGS GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA. 2015. Determinação de metais nobres através de fusão e copelação (Fire assay). Disponível em: <http://www.sgsGEOSOL.com.br/pagina.php?id=metaisnobres>. Acessado em 14 de abril de 2015.

SIGA JR., O., BASEI, M. A. S. ; MACHIAVELLI, A. 1990 Evolução Geotectônica do Maciço de Joinville, PR e SC. Jornadas Científicas do Instituto de Geociências - USP, Boletim especial, 116-118p.

SIGA JR., O. 1995. Domínios tectônicos do sudeste do Paraná e nordeste de Santa Catarina: Geocronologia e evolução crustal. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 212p.

SILVA, D. C.; FELIPE, R. S. PONTES, J. B. 1981. Notas sobre as ocorrências de fluorita do Vale do Ribeira, PR. In: III SIMPÓSIO SUL-BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 3.,1981, Curitiba. Atas... v. 1 SBG. Curitiba., 21-34p..

SINCLAIR, A.J. 1986. 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. 180p., p. 97-115. (Reviews in Economic Geology, v.3).

THOMPSON, M., HOWARTH, R.J., The rapid estimation and control of precision by duplicate determinations. *The Analyst*, 98 1973. 153–160.

THOMPSON, M., HOWARTH, R.J., Duplicate analysis in practice – Part 1. Theoretical approach and estimation of analytical reproducibility. *The Analyst*, 101 1976a. 690–698.

THOMPSON, M., HOWARTH, R.J., Duplicate analysis in practice – Part 2. Examination of proposed methods and examples of its use. *The Analyst*, 101 1976b. 699–709.

TREIN, E.; MURATORI, A.; FUCK, R. A. 1969. Folha geológica de Tijucas do Sul Curitiba : Comissão da Carta Geológica do Paraná. Escala 1:70.000.

SOARES, P.C.; STEVANATTO, R.; CAMARGO, C.R.. 1987. Geologia do Nordeste da Faixa Itaiacoca, Paraná. In: SBG, Simp. Sul-Bras. de Geol., 3, Atas. Curitiba. 169-185.

WEAVER, T.A.; BROXTON, D.F.; BOLIVAR, S.L.; FREEMAN, S.H. The Geochemical Atlas of Alaska. Los Alamos : Los Alamos Nat. Lab., 1983.

WOLF, R. E. 2005. What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do? Disponível em: http://crustal.usgs.gov/laboratories/icpms/What_is_ICPMS.pdf. Acessado em 14 de abril 2015.

ANEXO A Mapa geológico simplificado

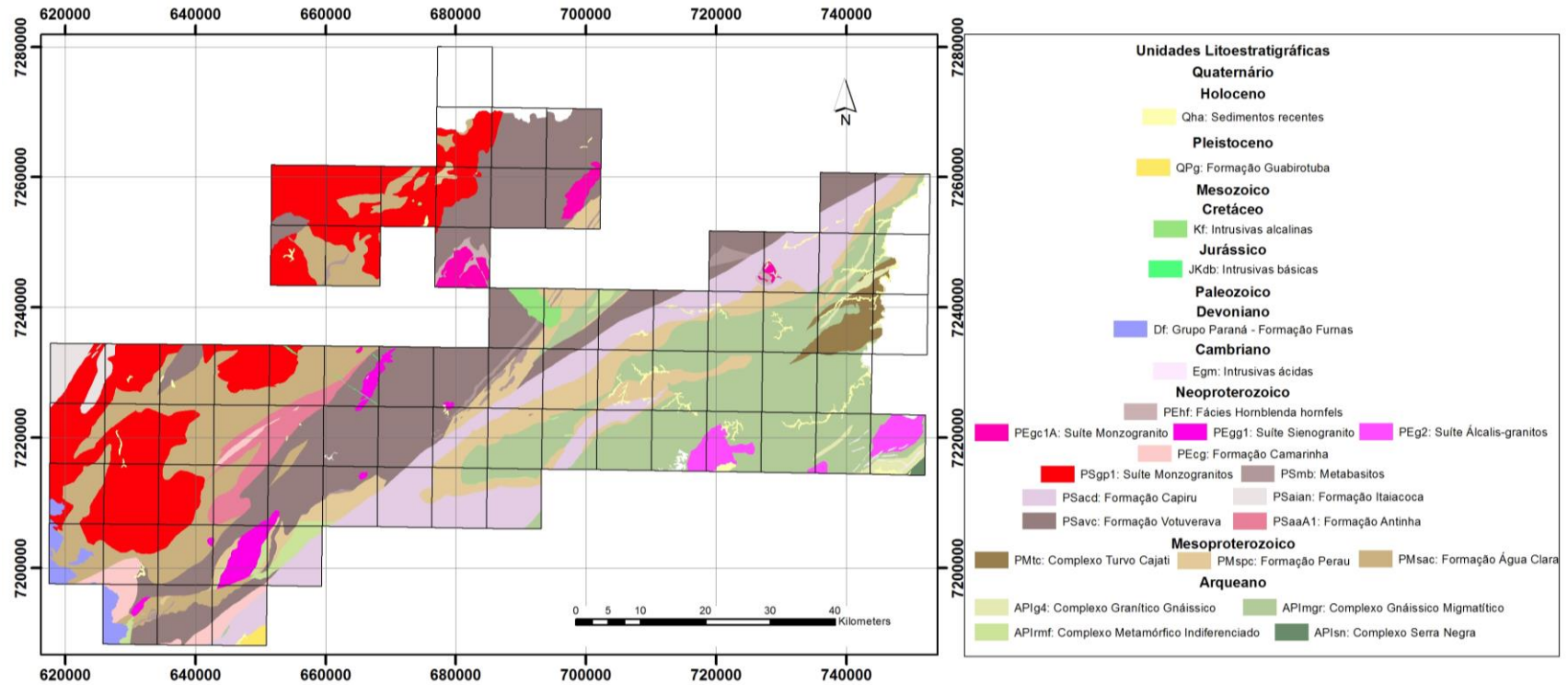


Figura 41: Mapa geológico simplificado da região de estudo. Sistema da coordenadas UTM, fuso 22S, datum SAD69.

ANEXO B Mapa das células

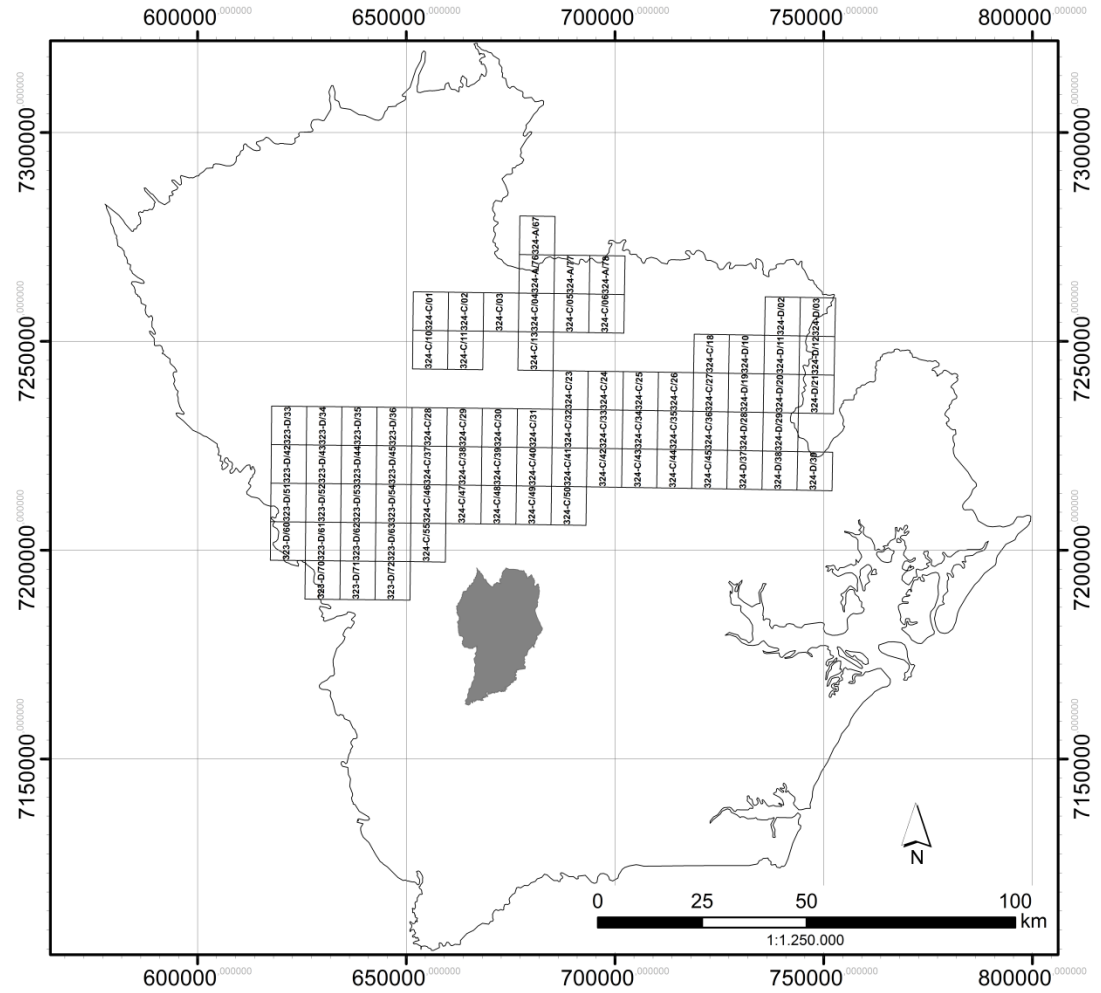
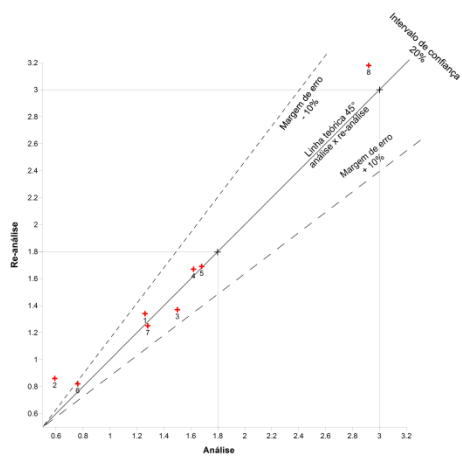
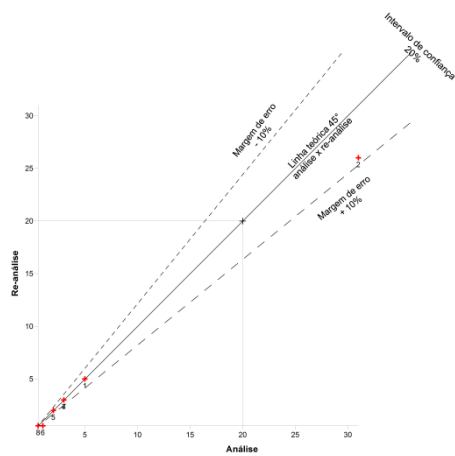


Figura 42: Células utilizadas e a sua identificação. Sistema da coordenadas UTM, fuso 22S, datum SAD69.

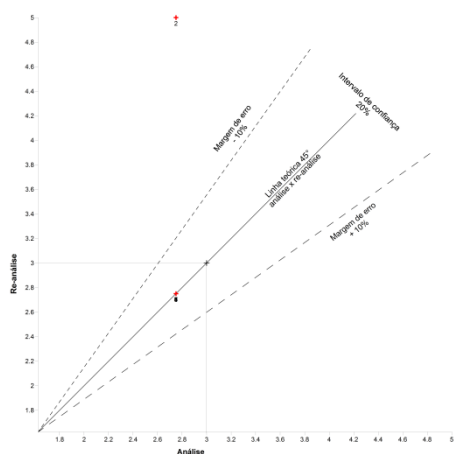
ANEXO D Controle de qualidade (duplicatas)



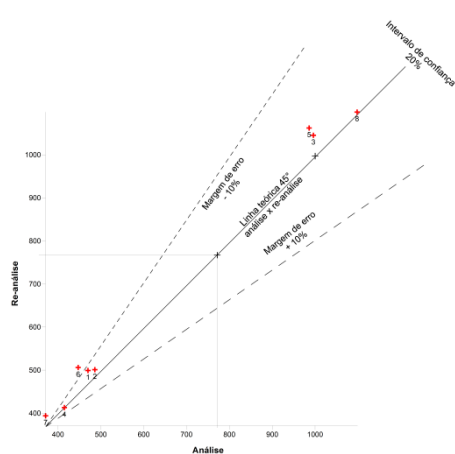
(a)



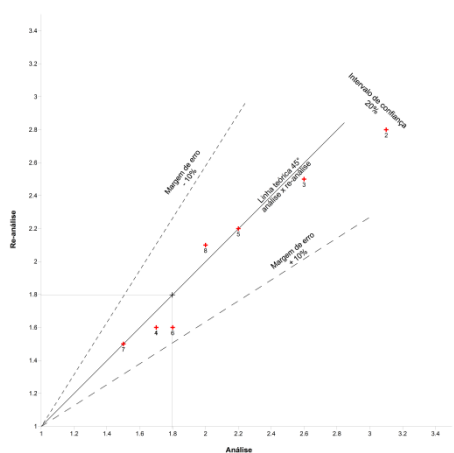
(b)



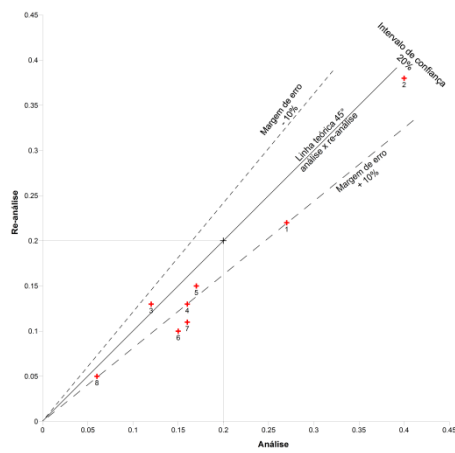
(c)



(d)

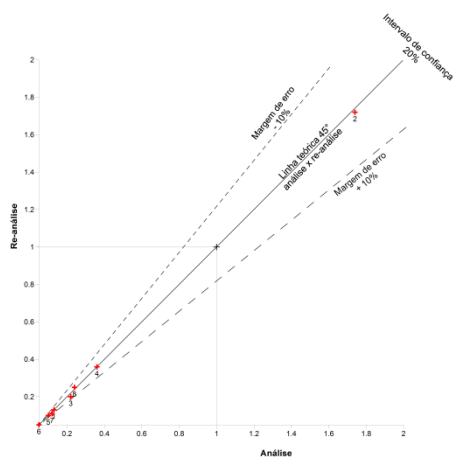


(e)

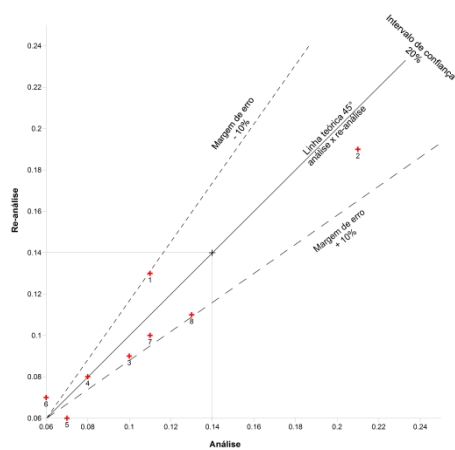


(f)

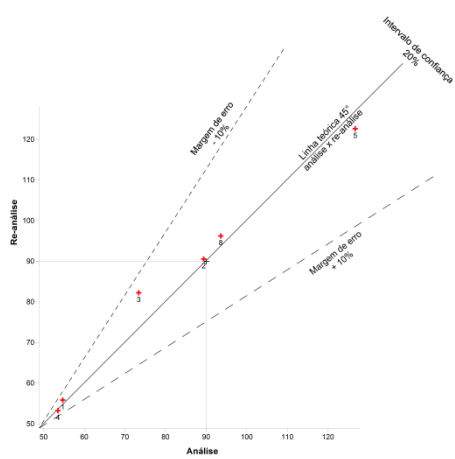
Figura 43: Gráficos de controle de qualidade de (a) Al, (b) As, (c) Au, (d) Ba, (e) Be e (f) Bi nas amostras compostas.



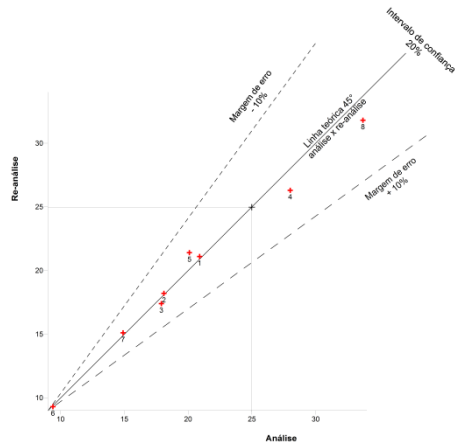
(a)



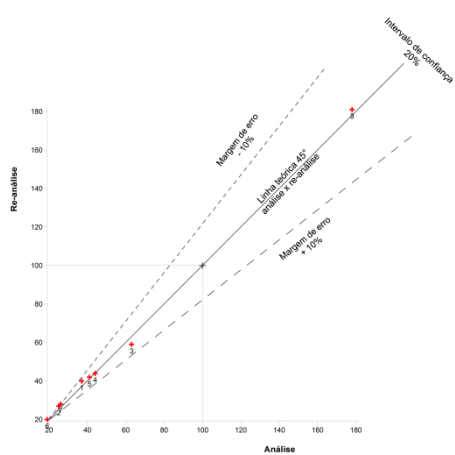
(b)



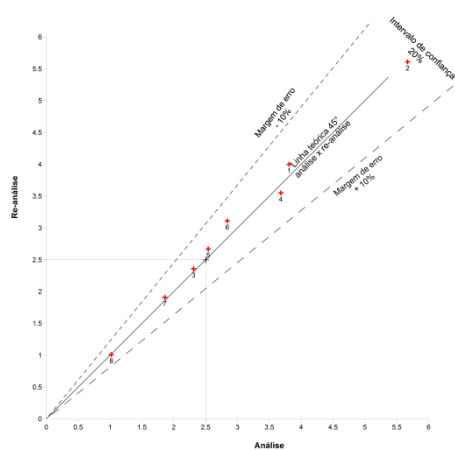
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 44: Gráficos de controle de qualidade de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d) Co, (e) Cr e (f) Cs nas amostras compostas.

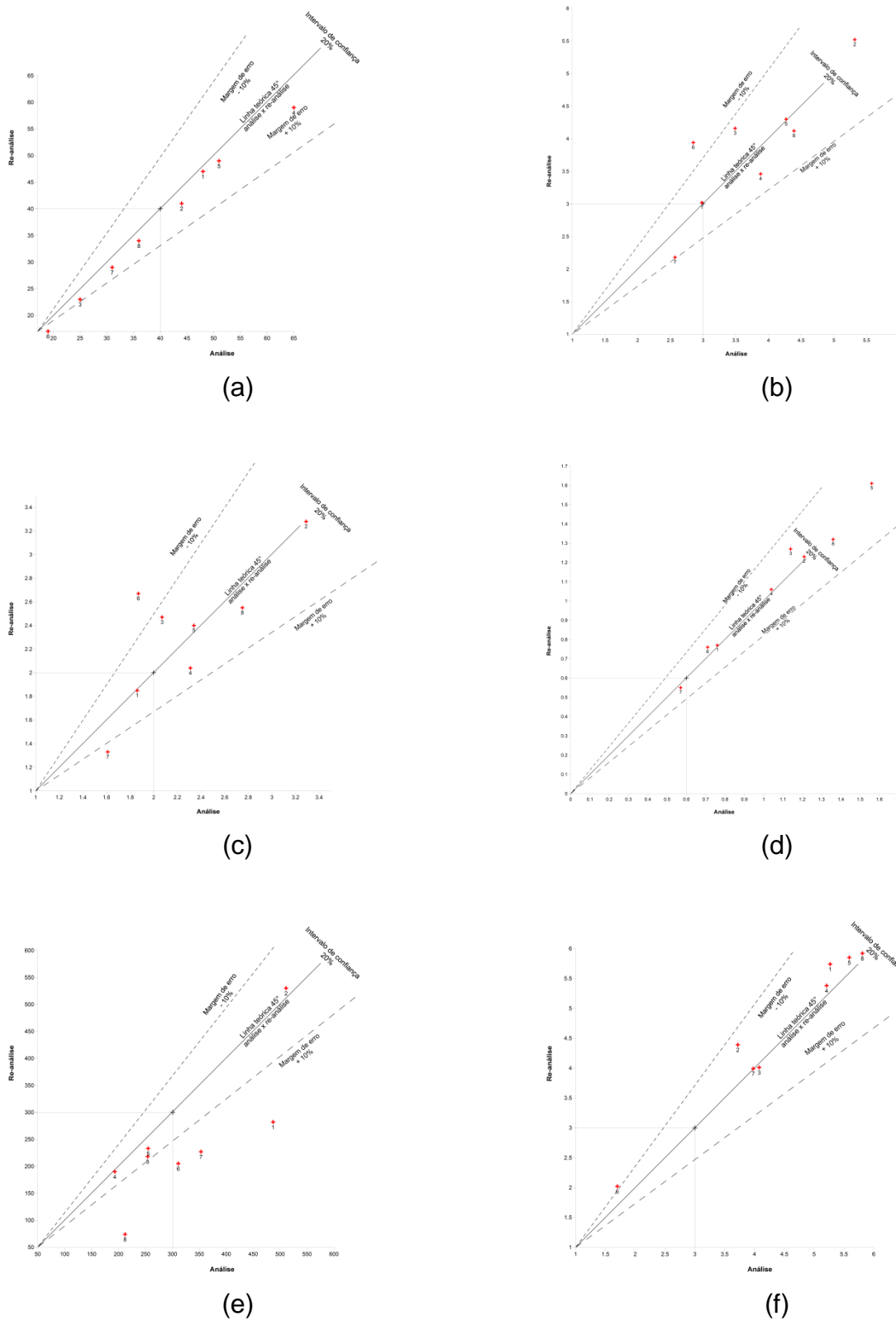
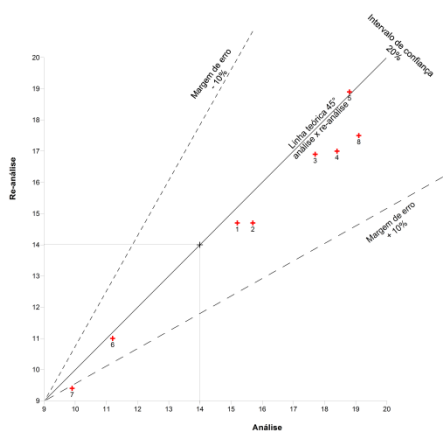
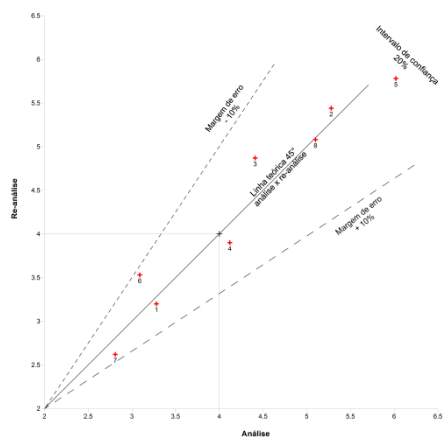


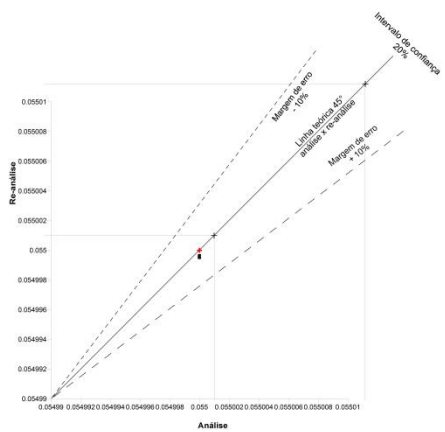
Figura 45: Gráficos de controle de qualidade de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d) Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas.



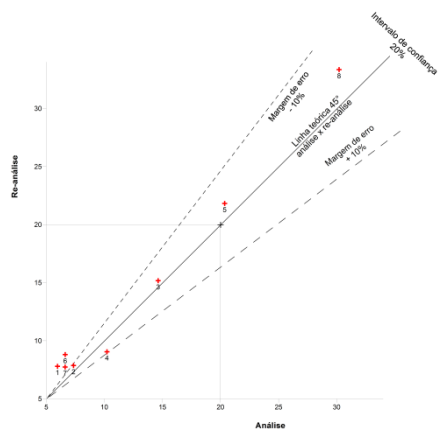
(a)



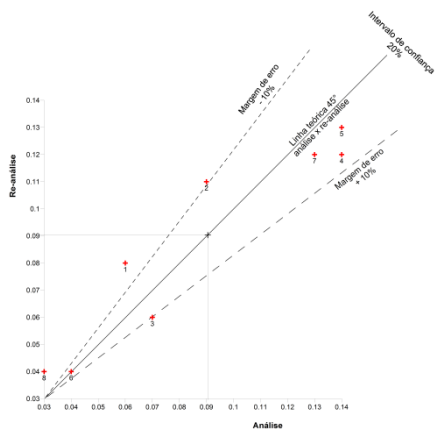
(b)



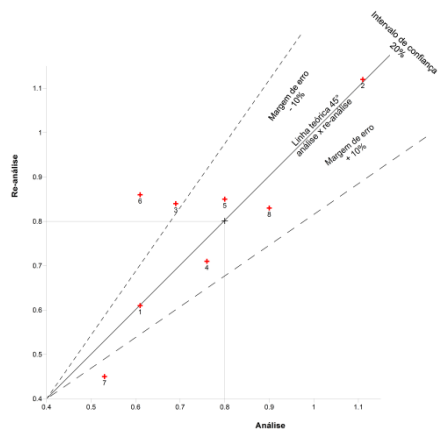
(c)



(d)

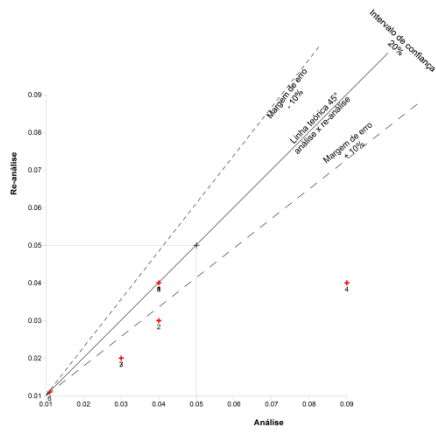


(e)

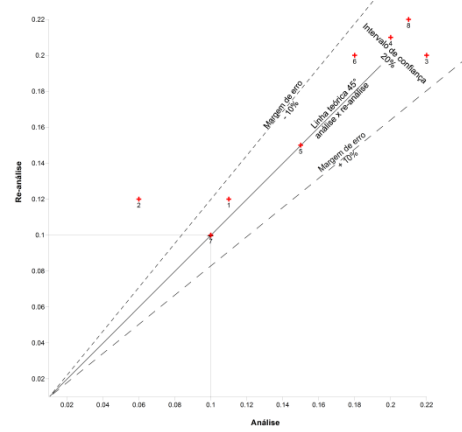


(f)

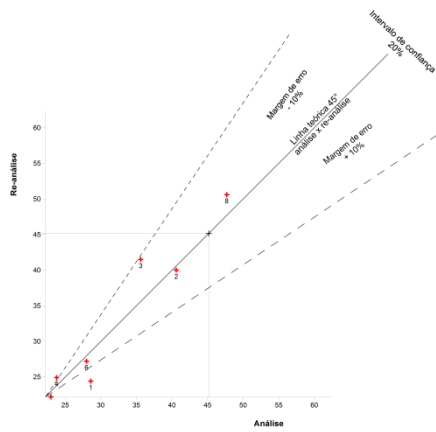
Figura 46: Gráficos de controle de qualidade de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d), Hf, (e) Hg e (f) Ho nas amostras compostas.



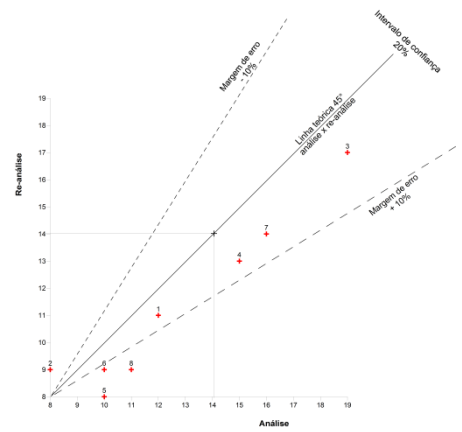
(a)



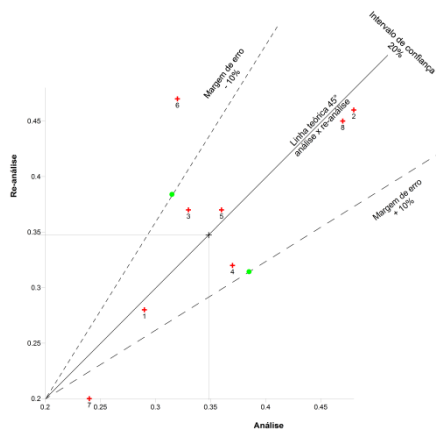
(b)



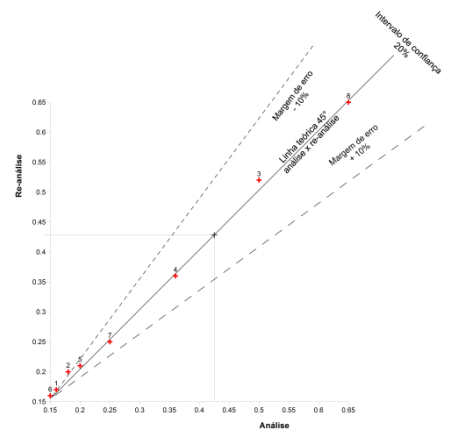
(c)



(d)

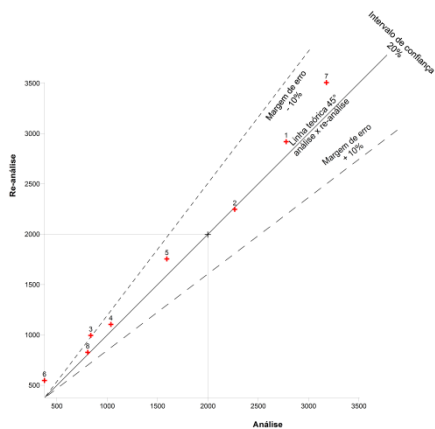


(e)

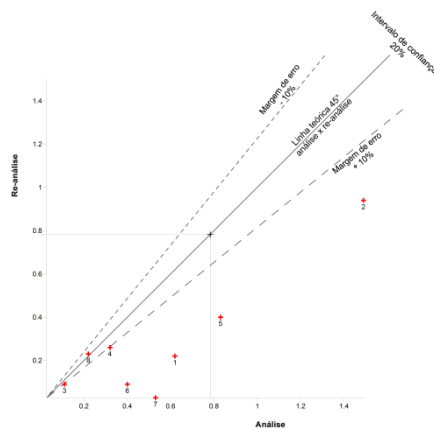


(f)

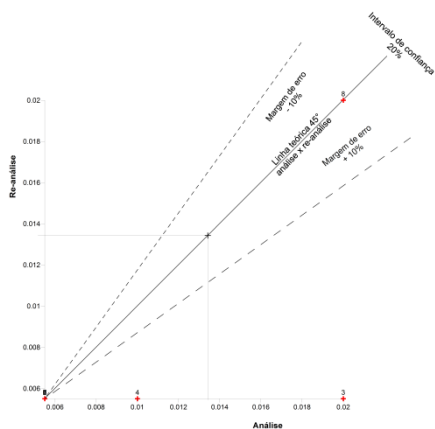
Figura 47: Gráficos de controle de qualidade de (a) In, (b) K, (c) La, (d) Li, (e) Lu e (f) Mg nas amostras compostas.



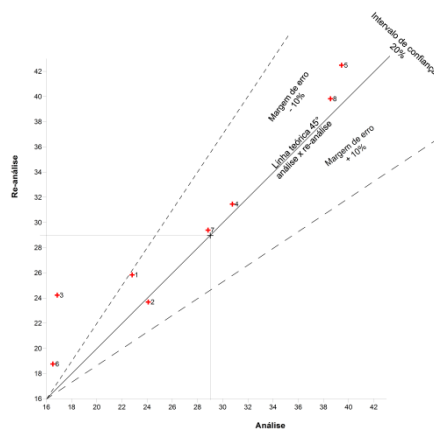
(a)



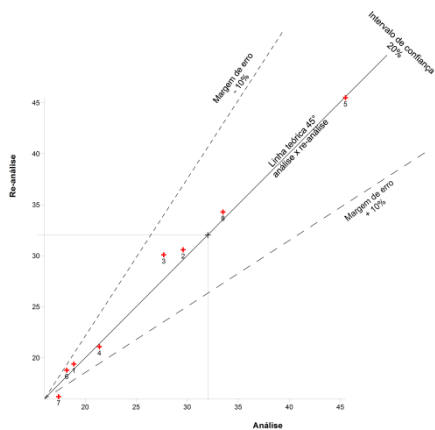
(b)



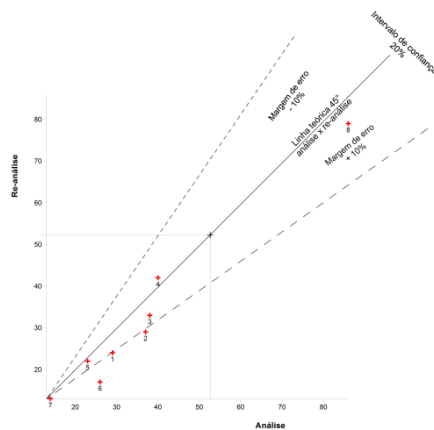
(c)



(d)

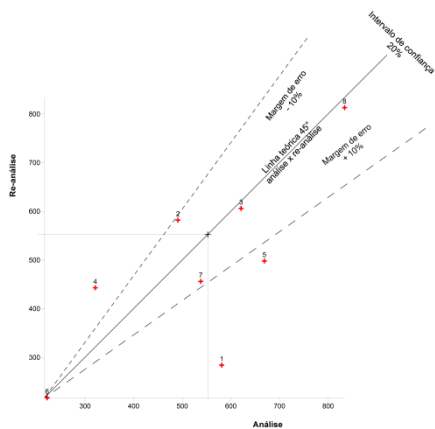


(e)

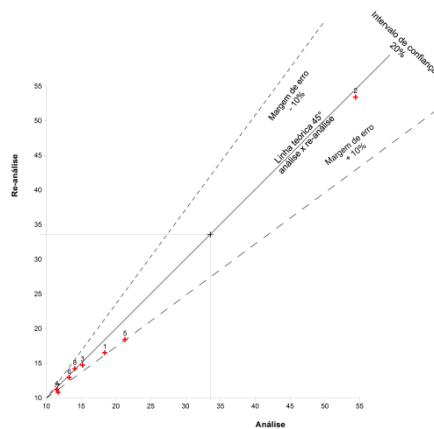


(f)

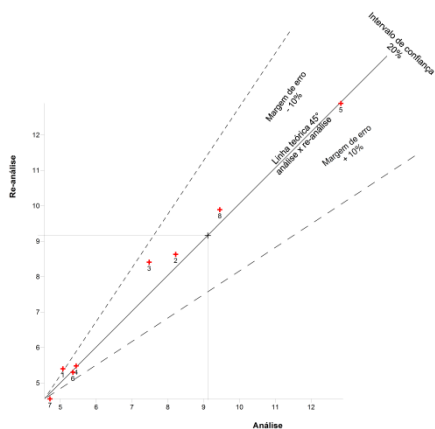
Figura 48: Gráficos de controle de qualidade de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d) Nb, (e) Nd e (f) Ni nas amostras compostas.



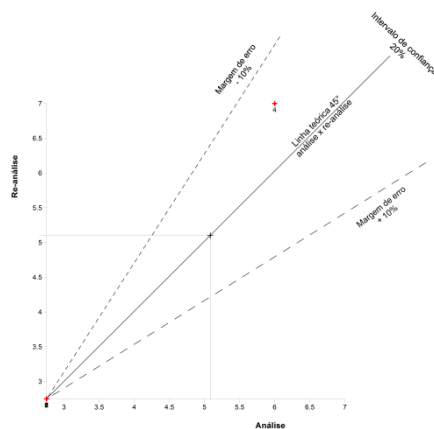
(a)



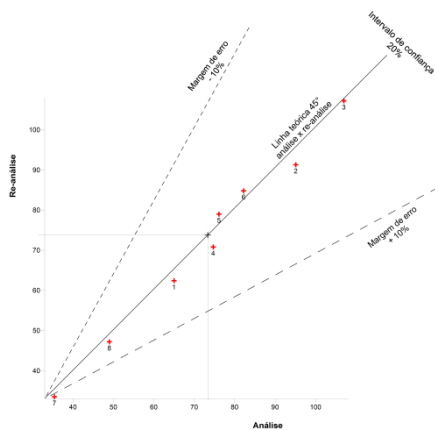
(b)



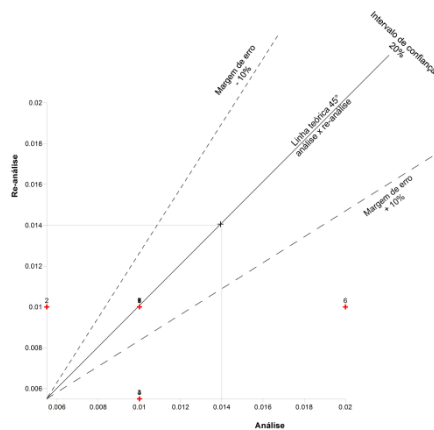
(c)



(d)

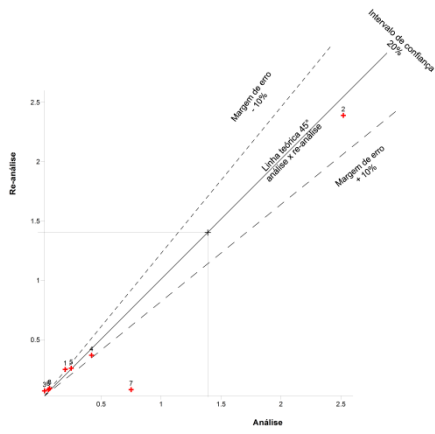


(e)

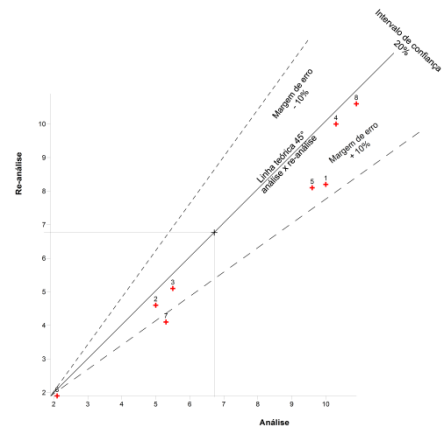


(f)

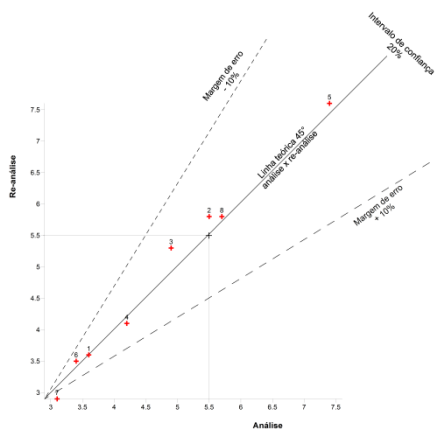
Figura 49: Gráficos de controle de qualidade de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d) Pt, (e) Rb e (f) S nas amostras compostas.



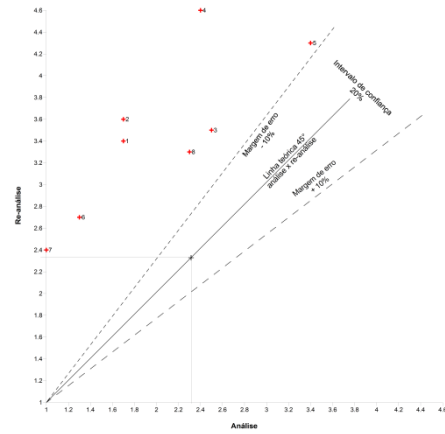
(a)



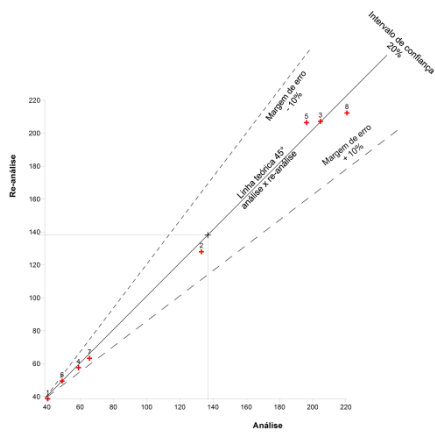
(b)



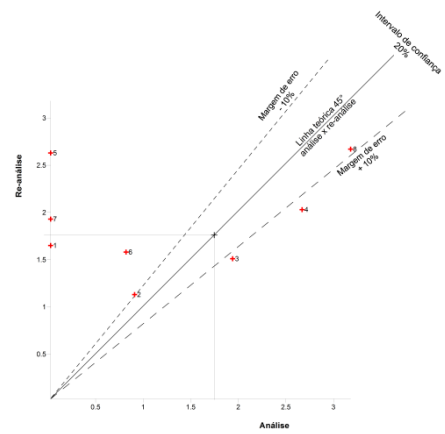
(c)



(d)

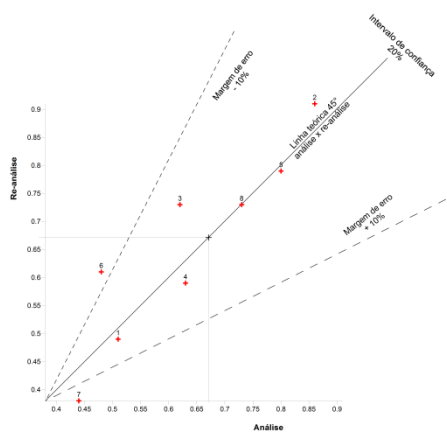


(e)

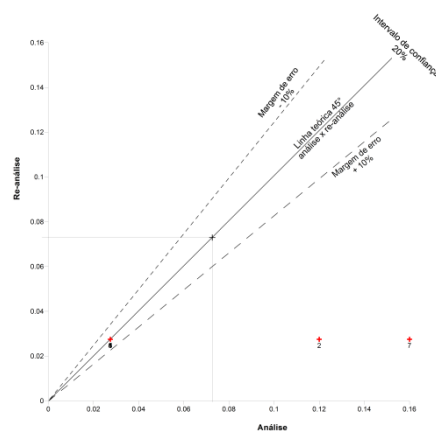


(f)

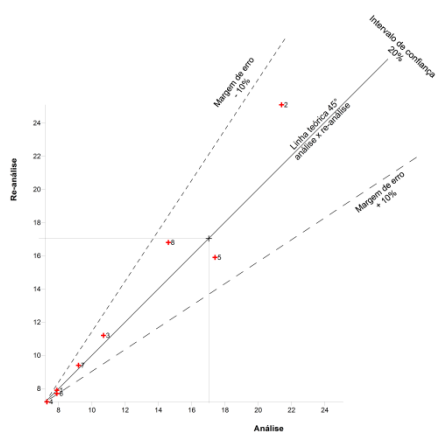
Figura 50: Gráficos de controle de qualidade de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm, (d) Sn, (e) Sr e (f) Ta nas amostras compostas.



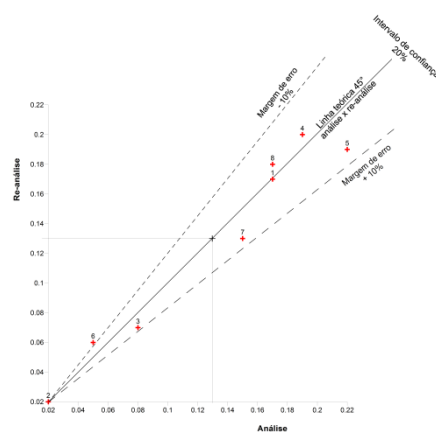
(a)



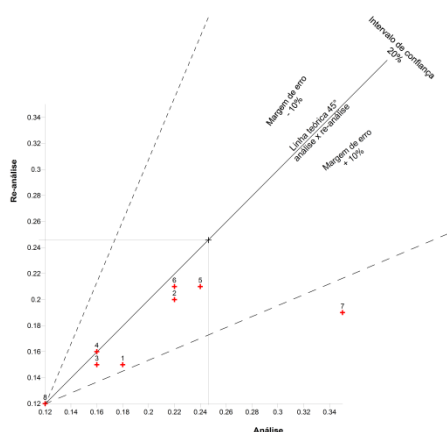
(b)



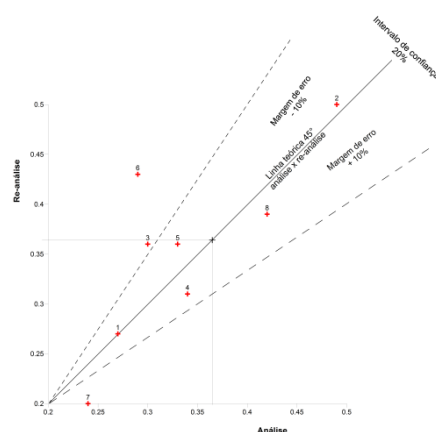
(c)



(d)

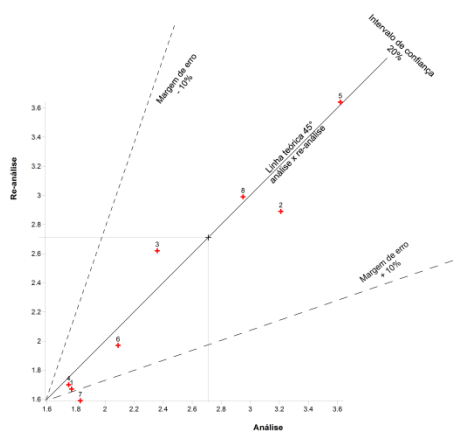


(e)

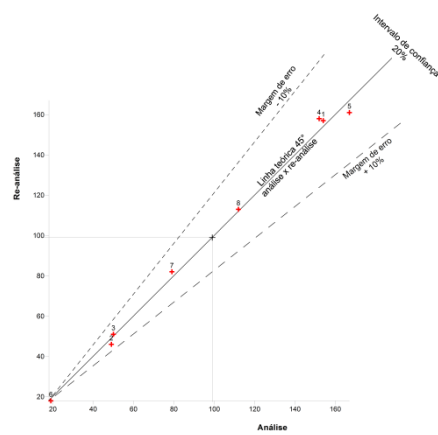


(f)

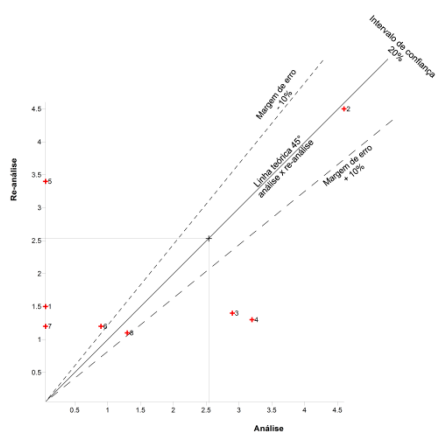
Figura 51: Gráficos de controle de qualidade de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d) Ti, (e) Tl e (f) Tm nas amostras compostas.



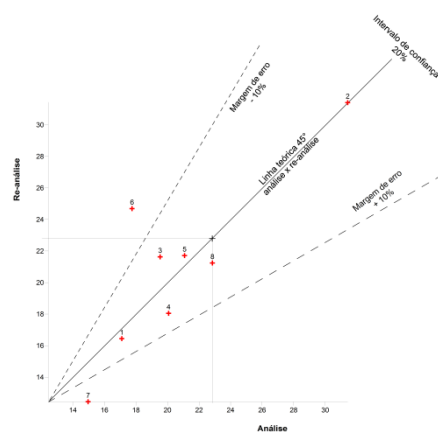
(a)



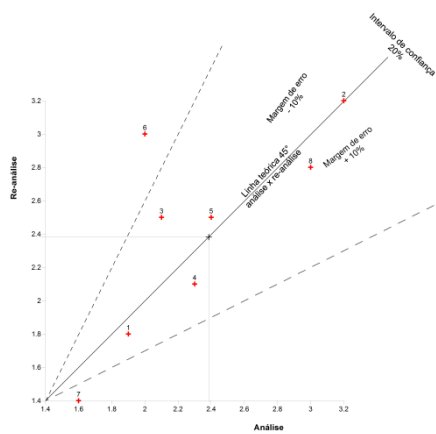
(b)



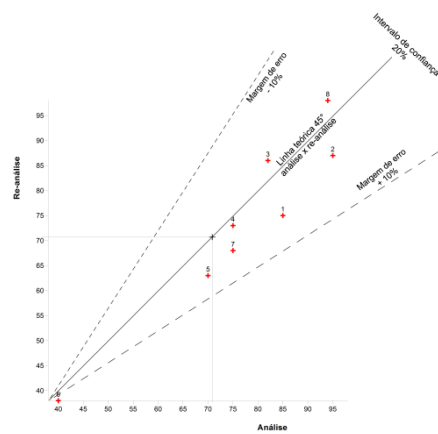
(c)



(d)

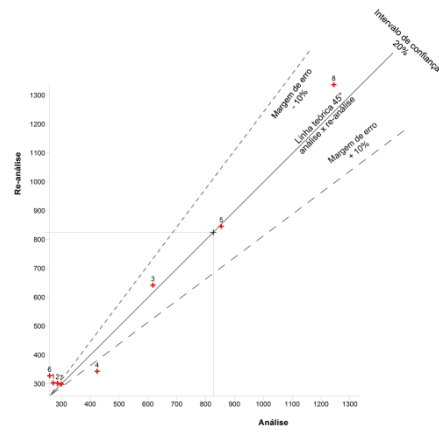


(e)



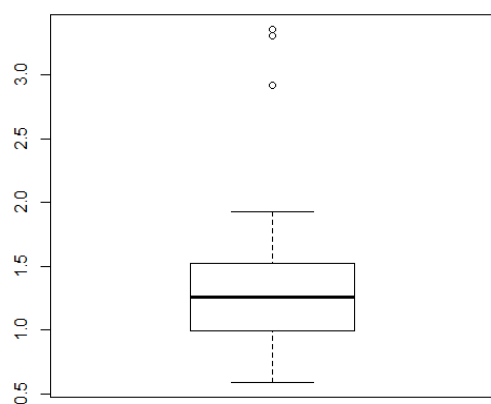
(f)

Figura 52: Gráficos de controle de qualidade de (a) U, (b) V, (c) W, (d) Y, (e) Yb e (f) Zn nas amostras compostas.

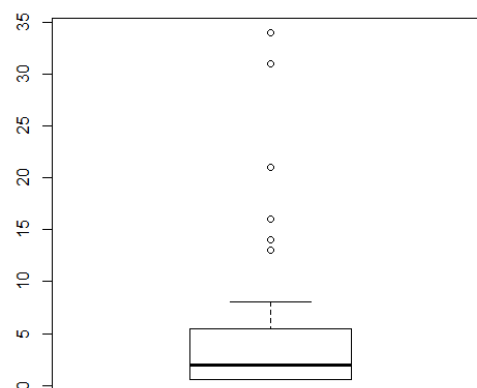


(a)

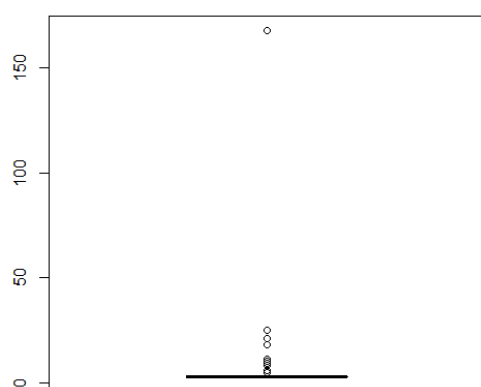
Figura 53: Gráficos de controle de qualidade de (a) Zr nas amostras compostas.

ANEXO E *Box-plots*

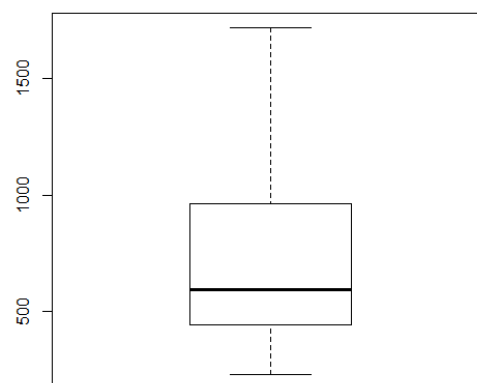
(a)



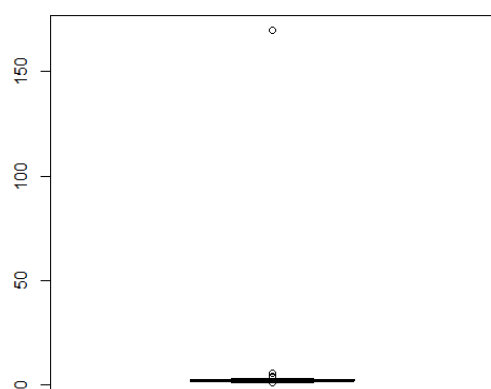
(b)



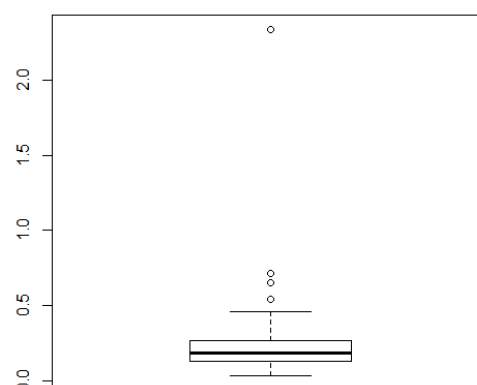
(c)



(d)

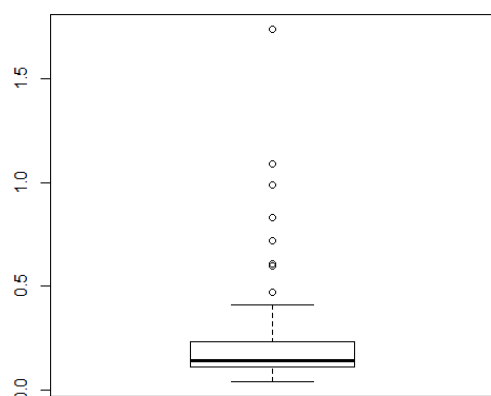


(e)

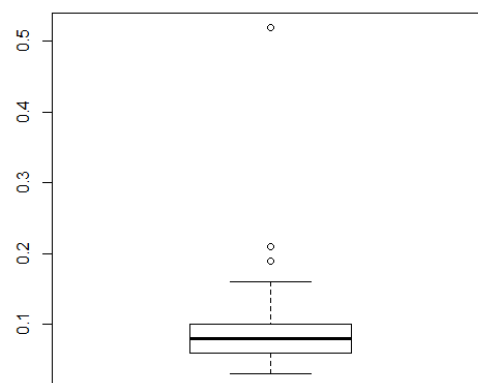


(f)

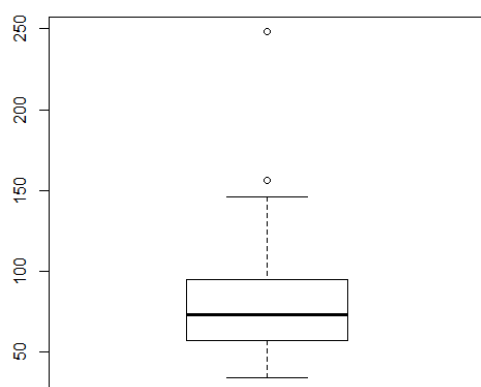
Figura 54: *Box-plots* de (a) Al, (b) As, (c) Au, (d) Ba, (e) Be e (f) Bi nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Al (%) e Au (ppb).



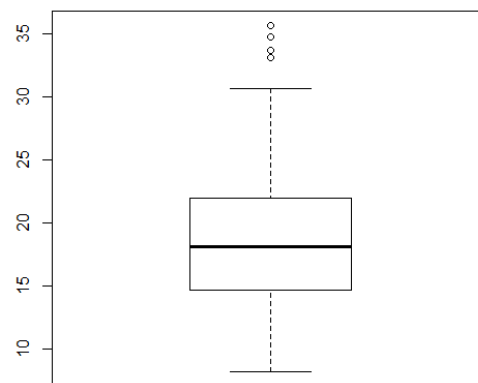
(a)



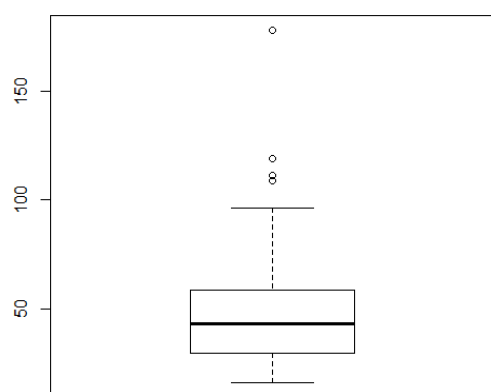
(b)



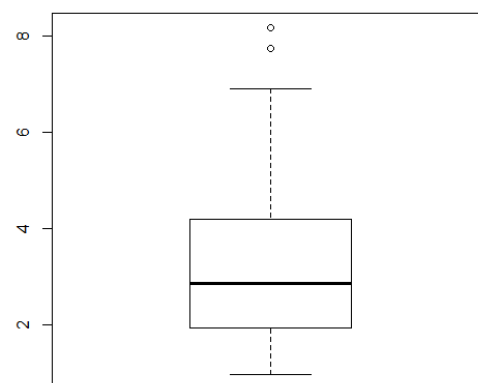
(c)



(d)

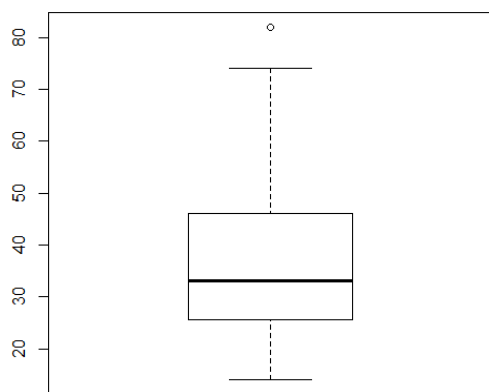


(e)

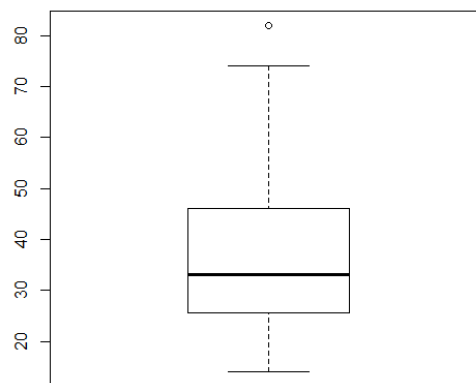


(f)

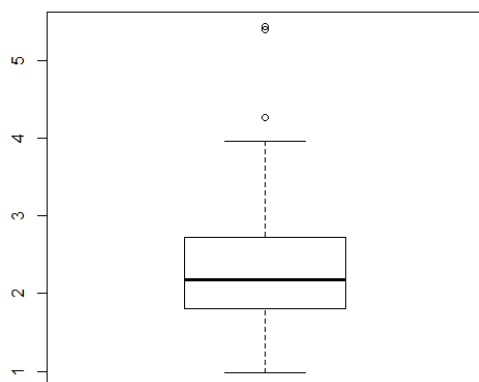
Figura 55: *Box-plots* de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d) Co, (e) Cr e (f) Cs nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Ca (%)



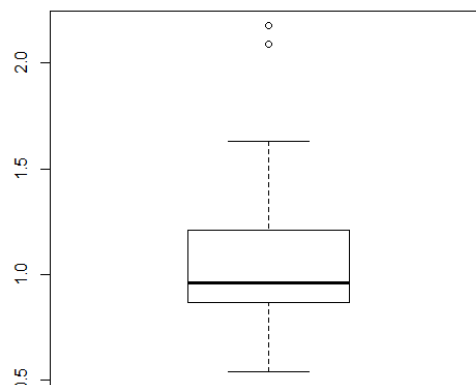
(a)



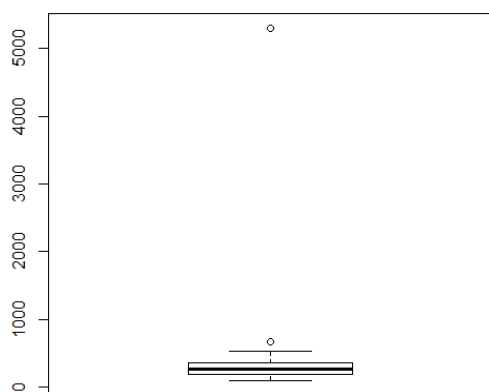
(b)



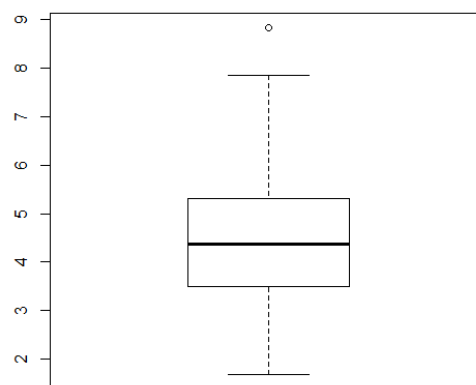
(c)



(d)

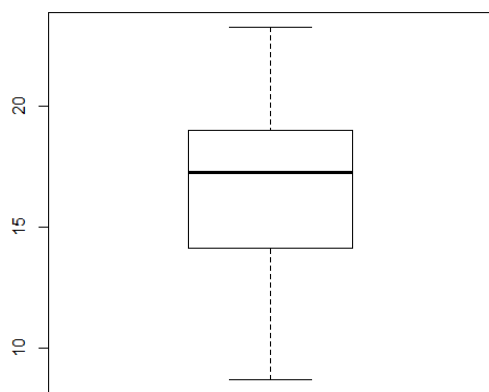


(e)

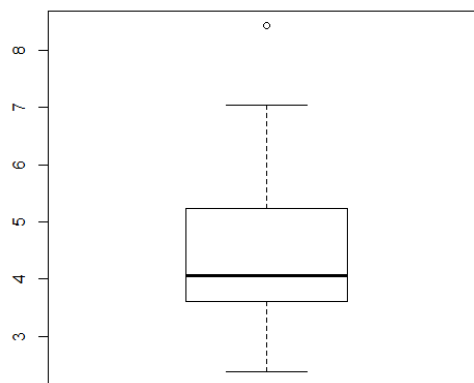


(f)

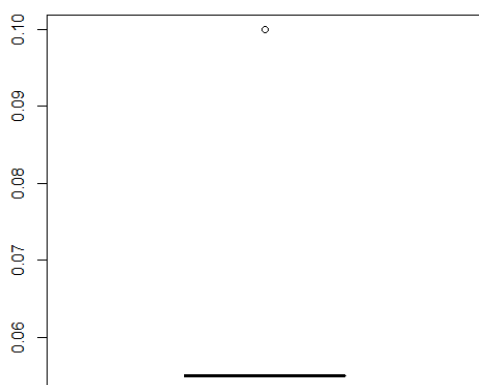
Figura 56: *Box-plots* de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d) Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Fe (%)



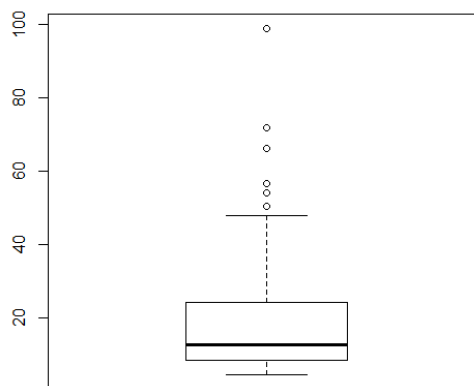
(a)



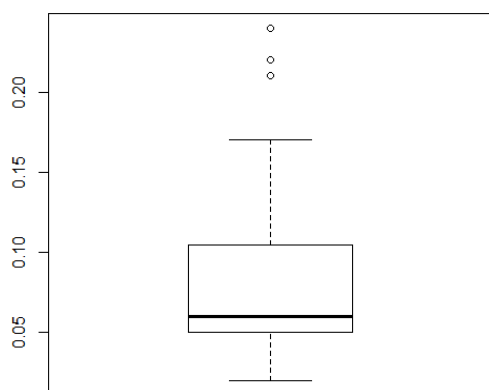
(b)



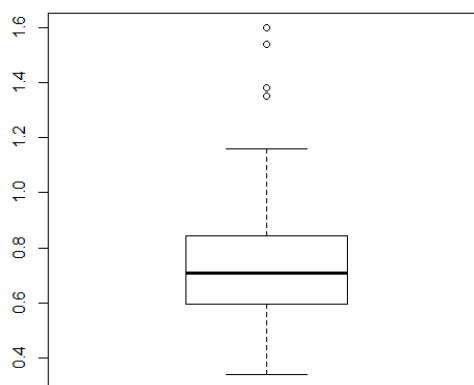
(c)



(d)

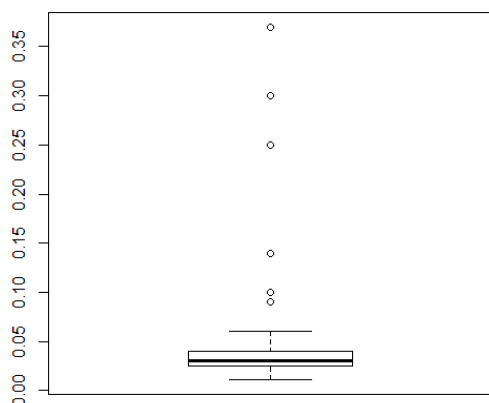


(e)

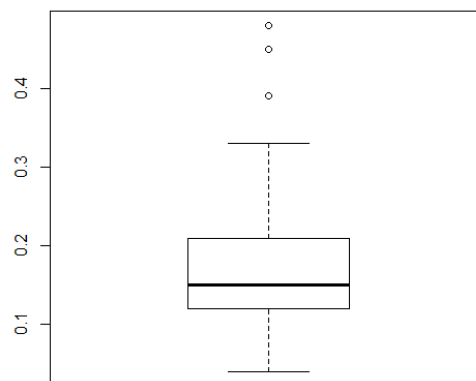


(f)

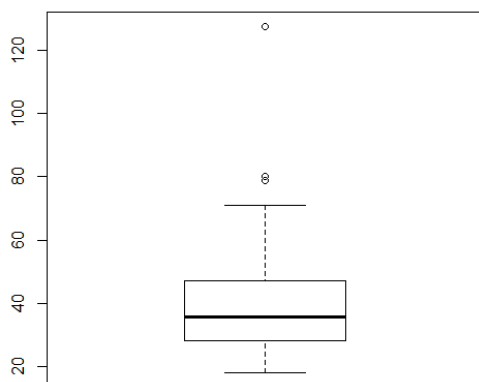
Figura 57: *Box-plots* de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d) Hf, (e) Hg e (f) Ho nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm.



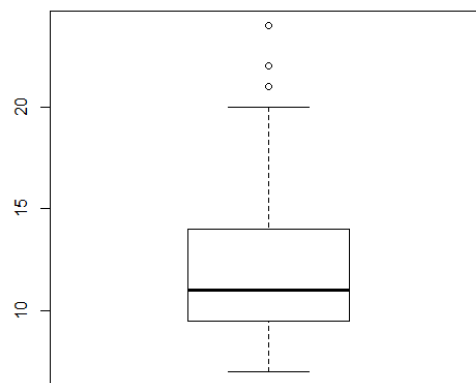
(a)



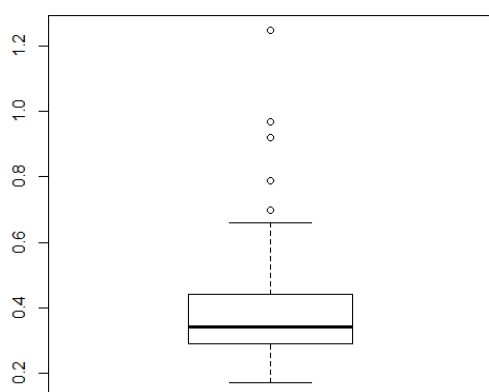
(b)



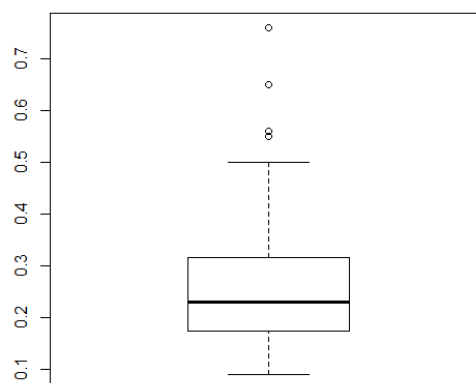
(c)



(d)

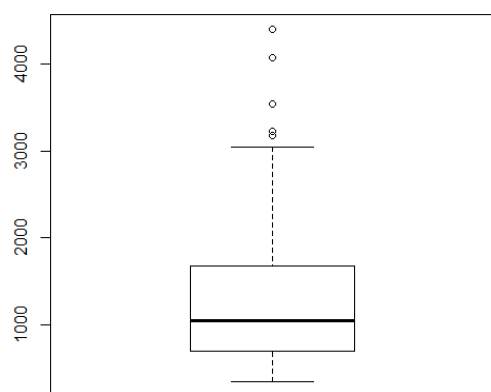


(e)

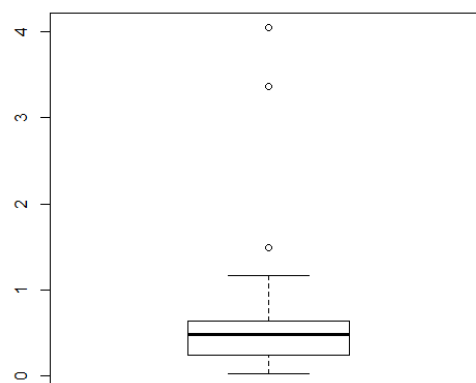


(f)

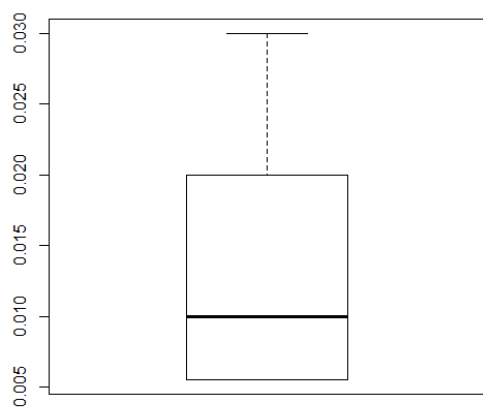
Figura 58: *Box-plots* de (a) In, (b) K, (c) La, (d) Li, (e) Lu e (f) Mg nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto K e Mg (%)



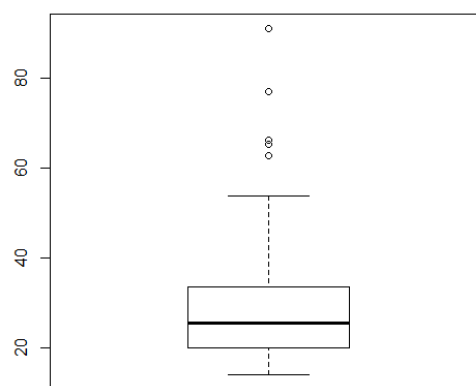
(a)



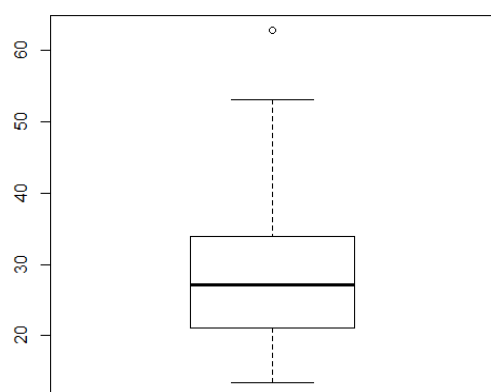
(b)



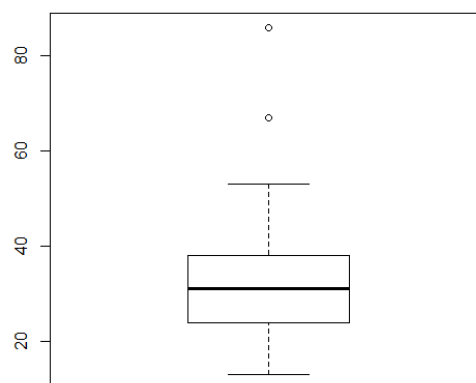
(c)



(d)

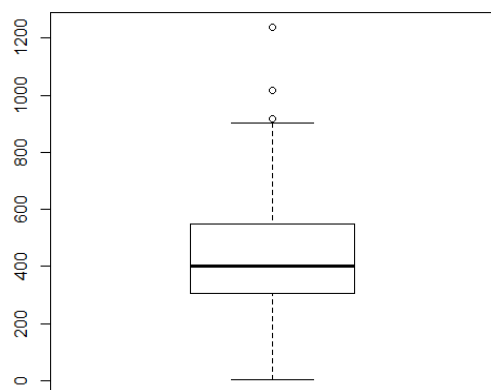


(e)

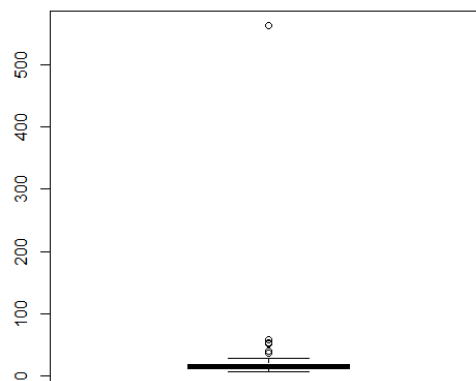


(f)

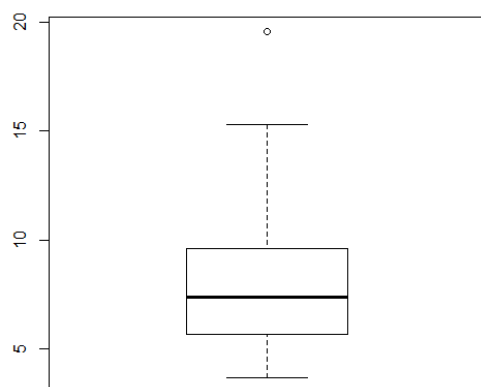
Figura 59: *Box-plots* de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d) Nb, (e) Nd e (f) Ni nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Na (%)



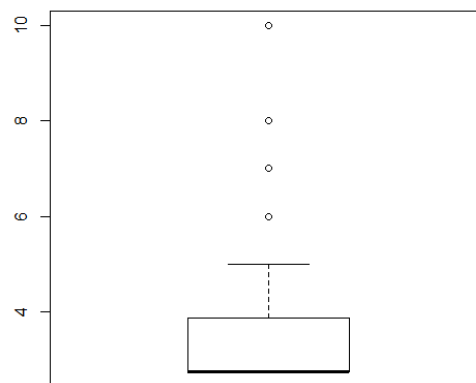
(a)



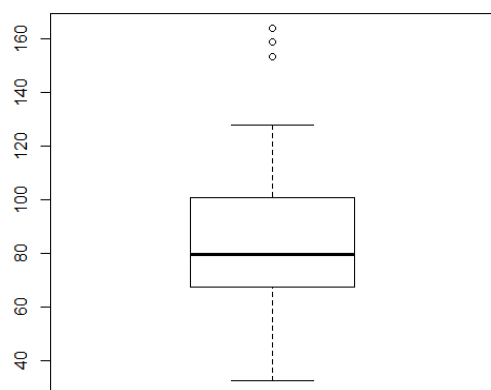
(b)



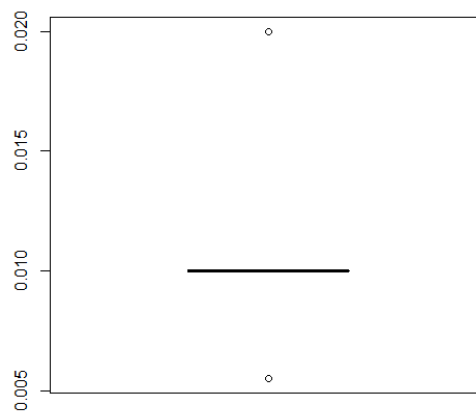
(c)



(d)

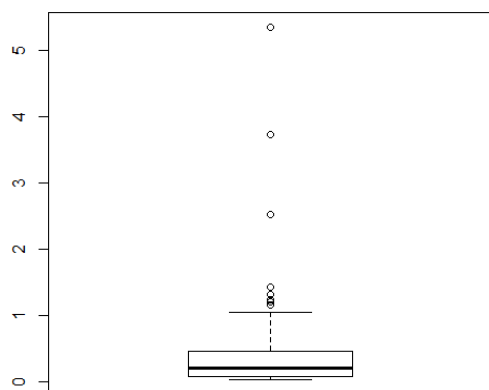


(e)

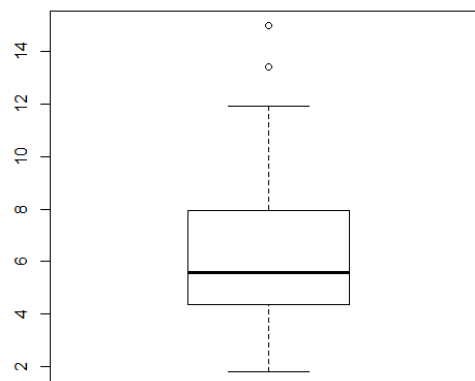


(f)

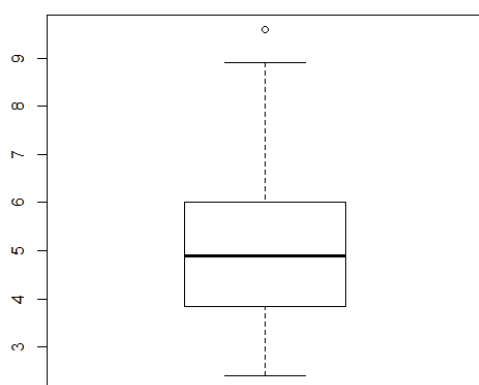
Figura 60: *Box-plots* de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d) Pt, (e) Rb e (f) S nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Pt (ppb) e S (%).



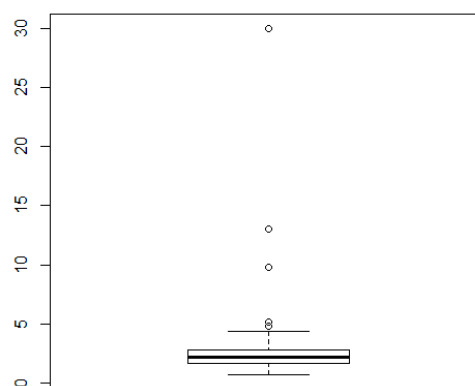
(a)



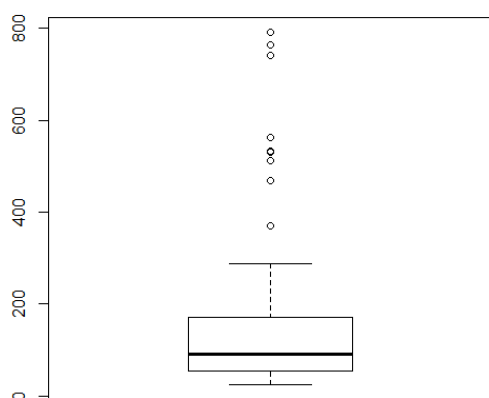
(b)



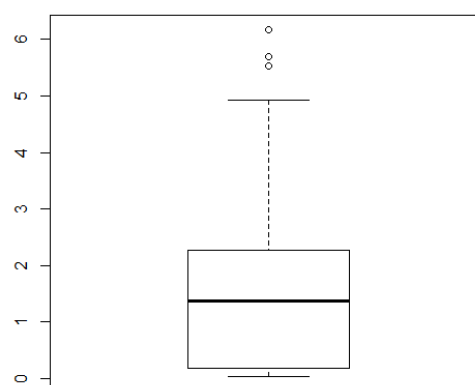
(c)



(d)

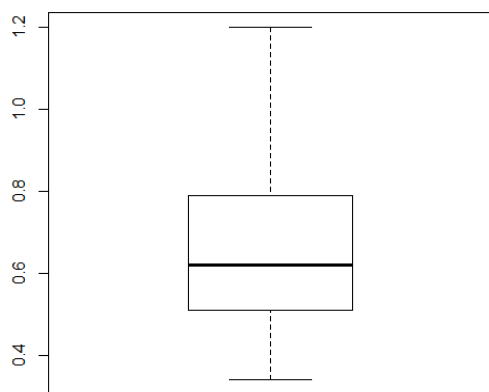


(e)

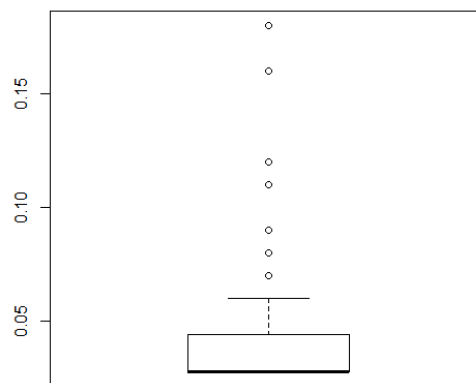


(f)

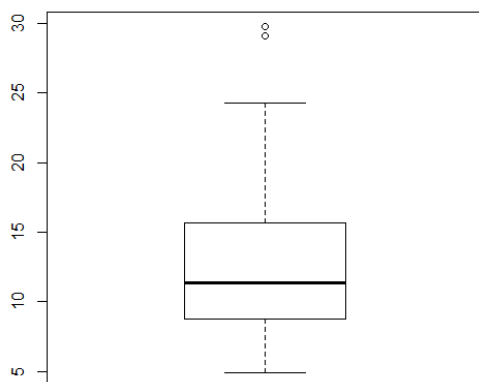
Figura 61: *Box-plots* de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm, (d) Sn, (e) Sr e (f) Ta nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm.



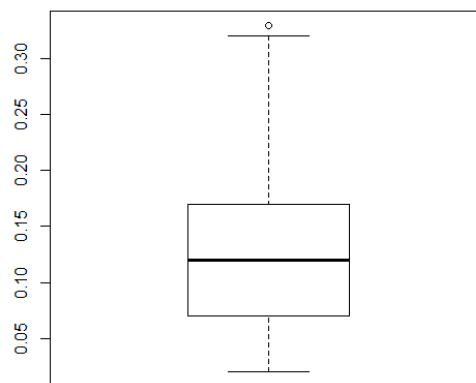
(a)



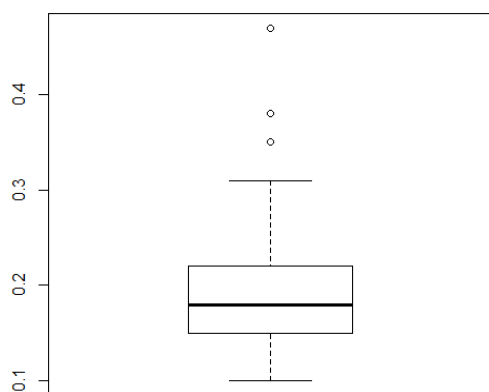
(b)



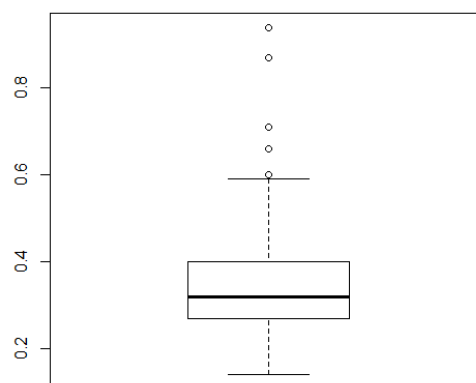
(c)



(d)

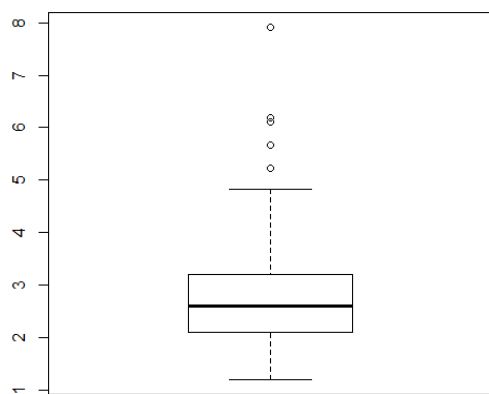


(e)

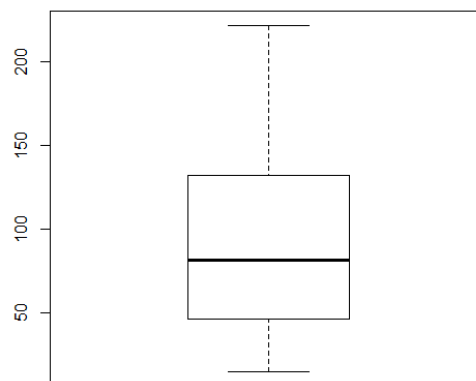


(f)

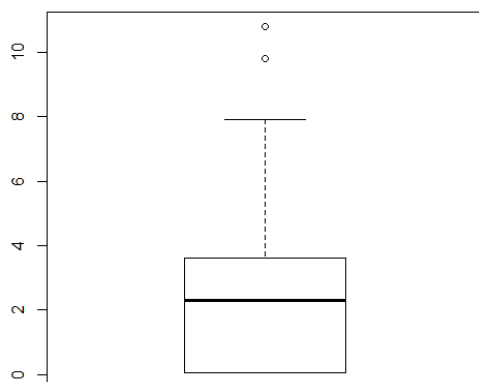
Figura 62: *Box-plots* de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d) Ti, (e) Tl e (f) Tm nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Ti (%)



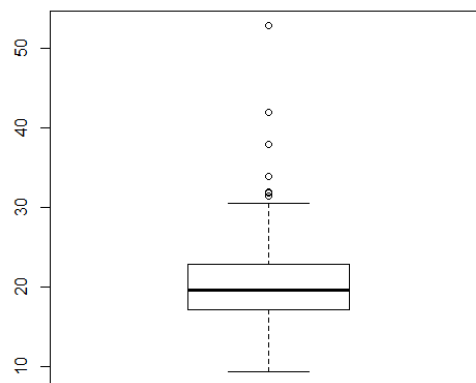
(a)



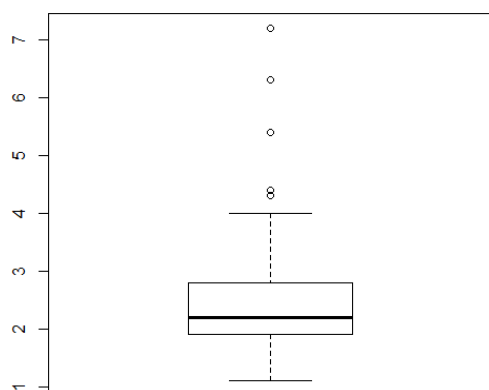
(b)



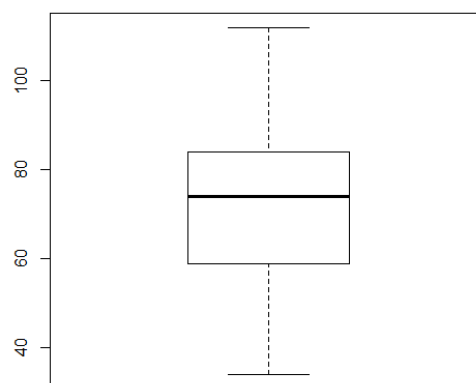
(c)



(d)

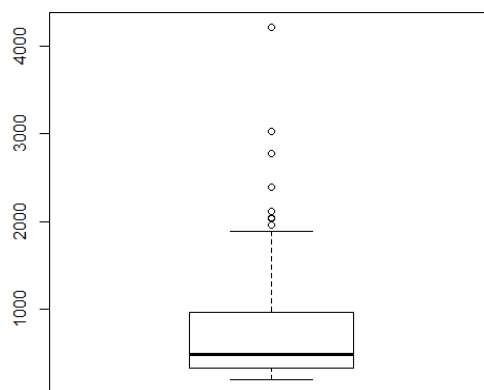


(e)



(f)

Figura 63: *Box-plots* de (a) U, (b) V, (c) W, (d) Y, (e) Yb e (f) Zn nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm.



(a)

Figura 64: *Box-plot* de (a) Zr em ppm, nas amostras compostas.

ANEXO F Histogramas

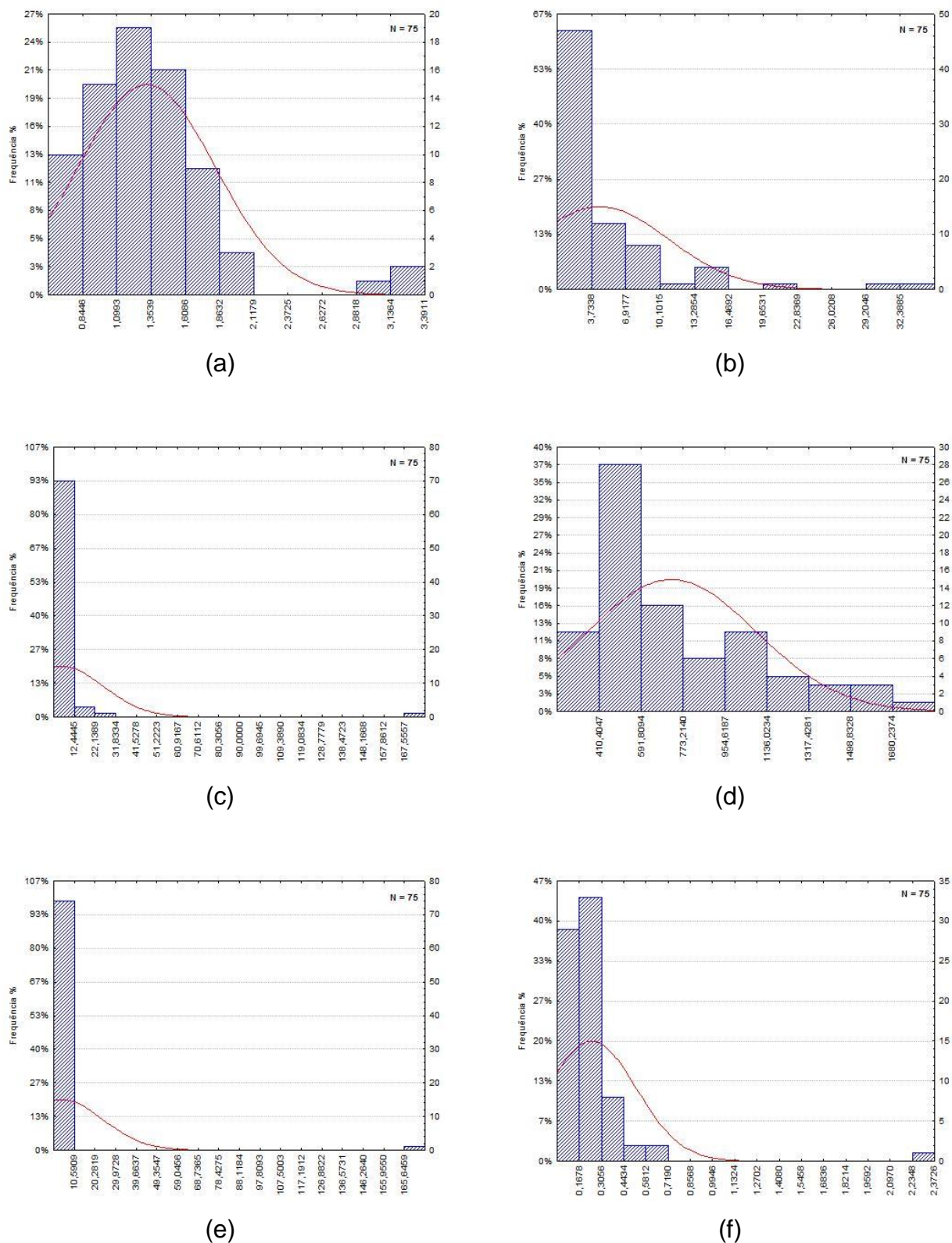


Figura 65: Histogramas de (a) Al, (b) As, (c) Au, (d) Ba, (e) Be e (f) Bi nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Al (%) e Au (ppb).

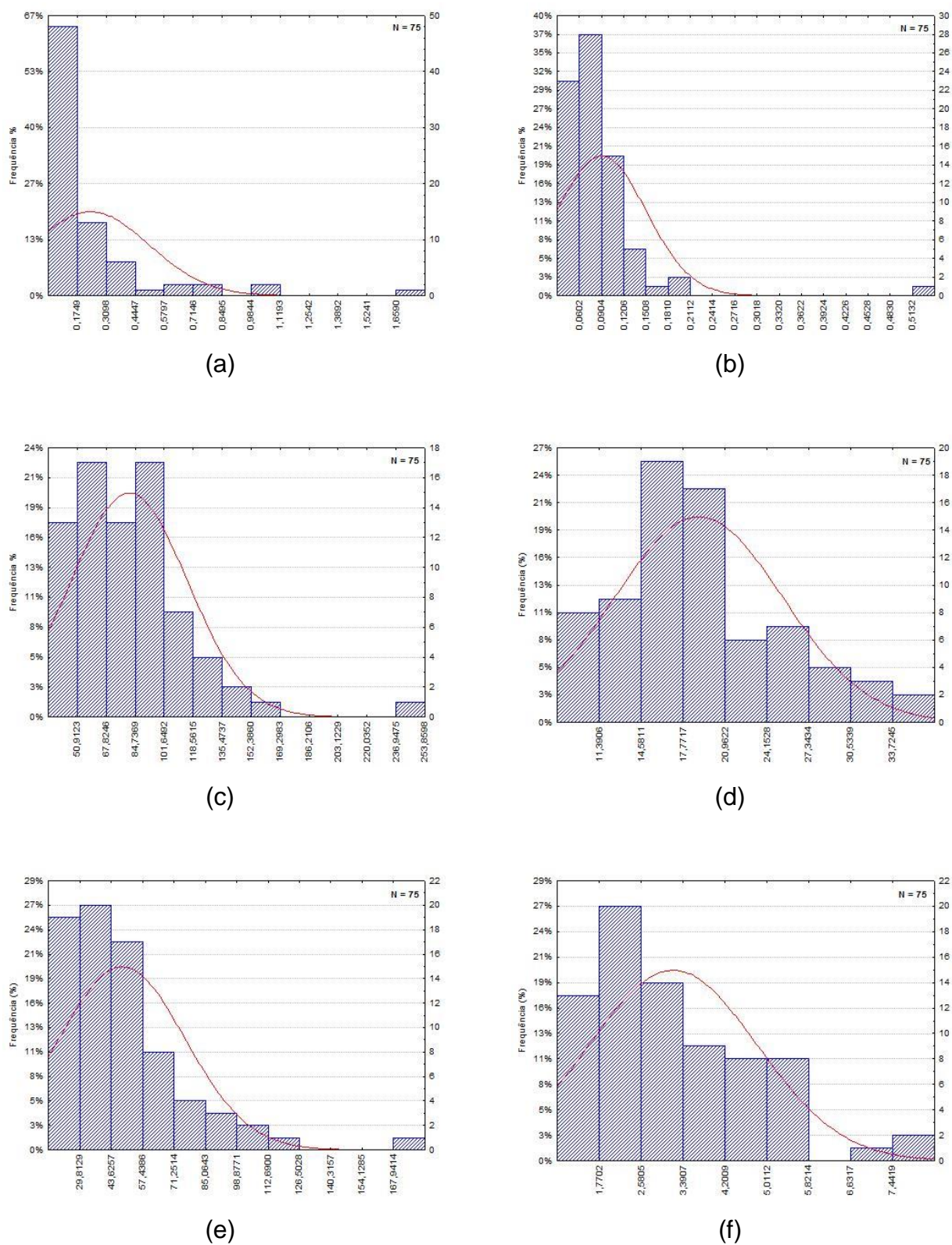


Figura 66: Histogramas de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d), Co, (e) Cr e (f) Cs nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Ca (%)

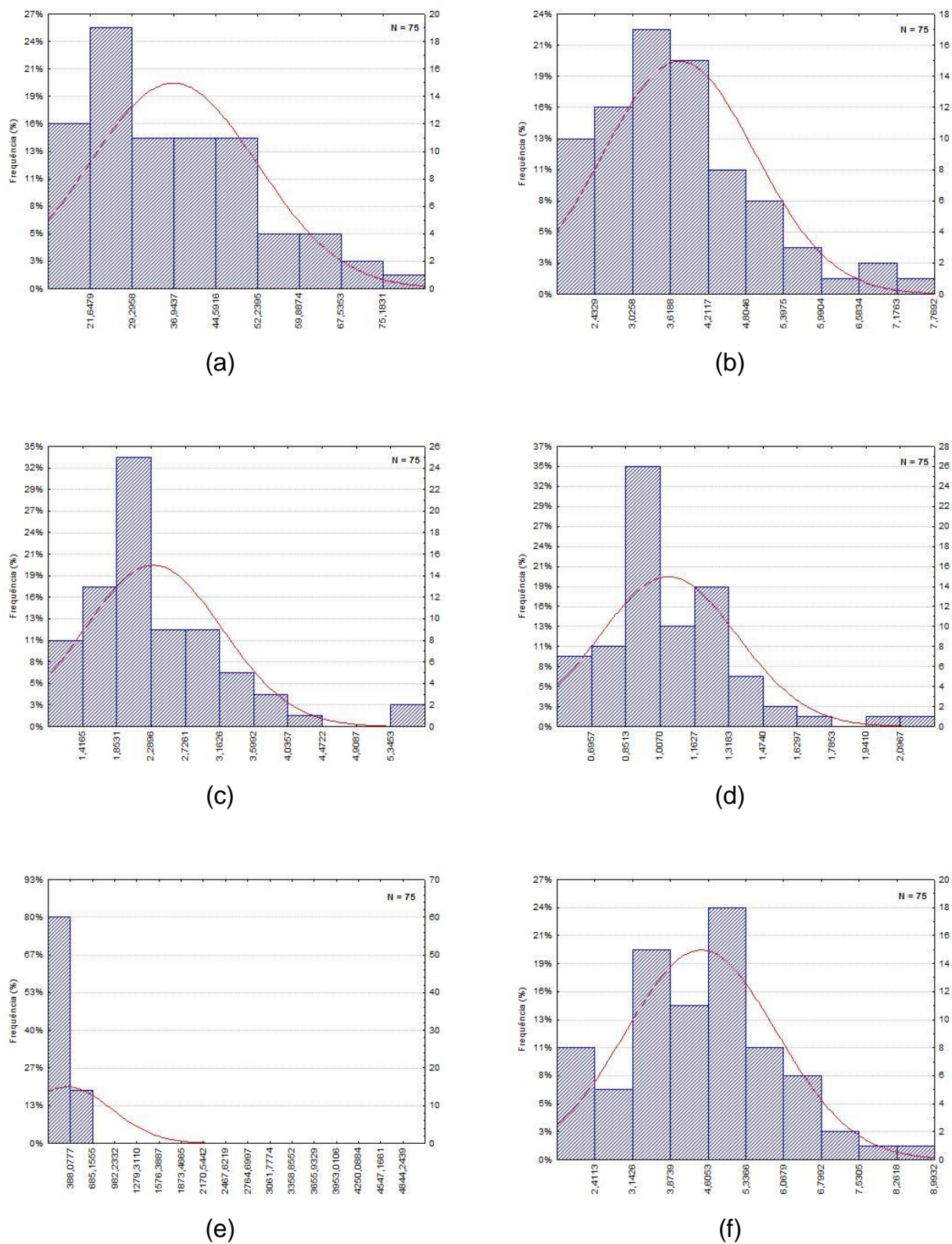
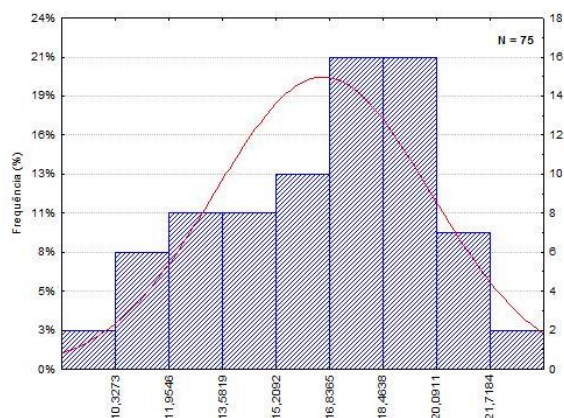
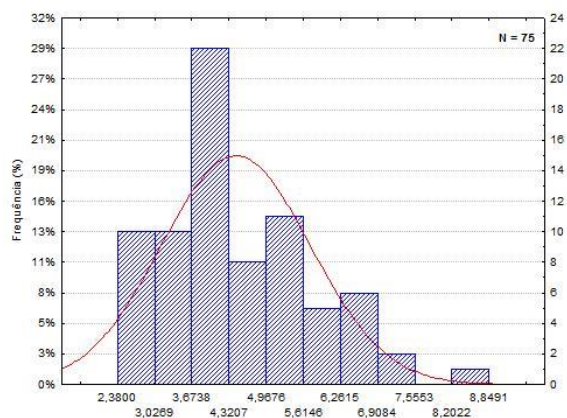


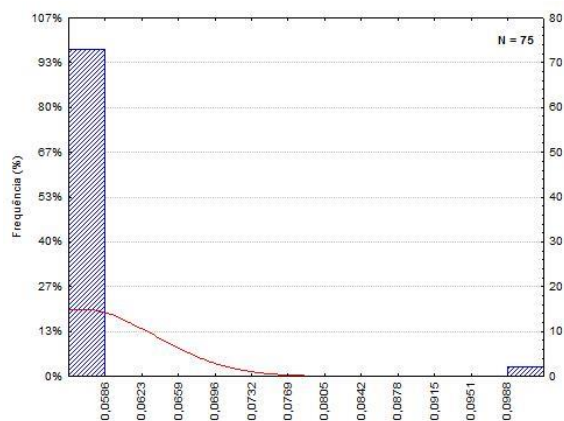
Figura 67: Histogramas de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d) Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Fe (%)



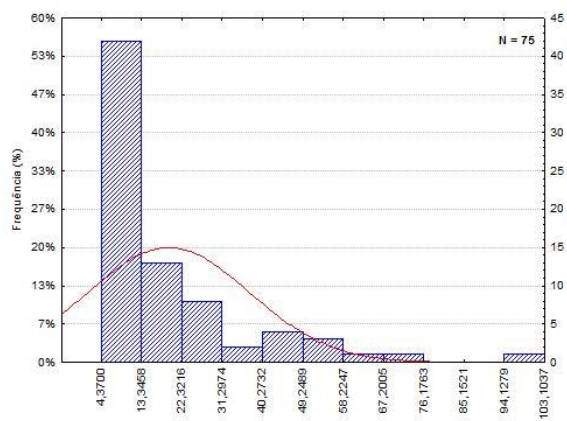
(a)



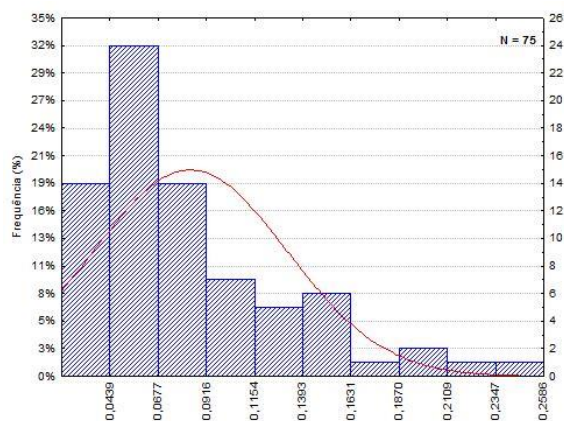
(b)



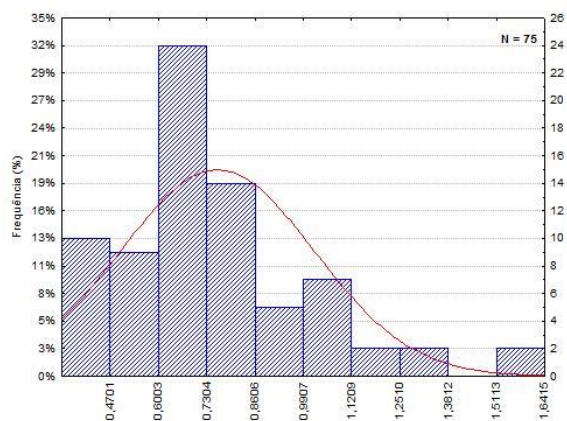
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 68: Histogramas de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d) Hf, (e) Hg e (f) Ho nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm.

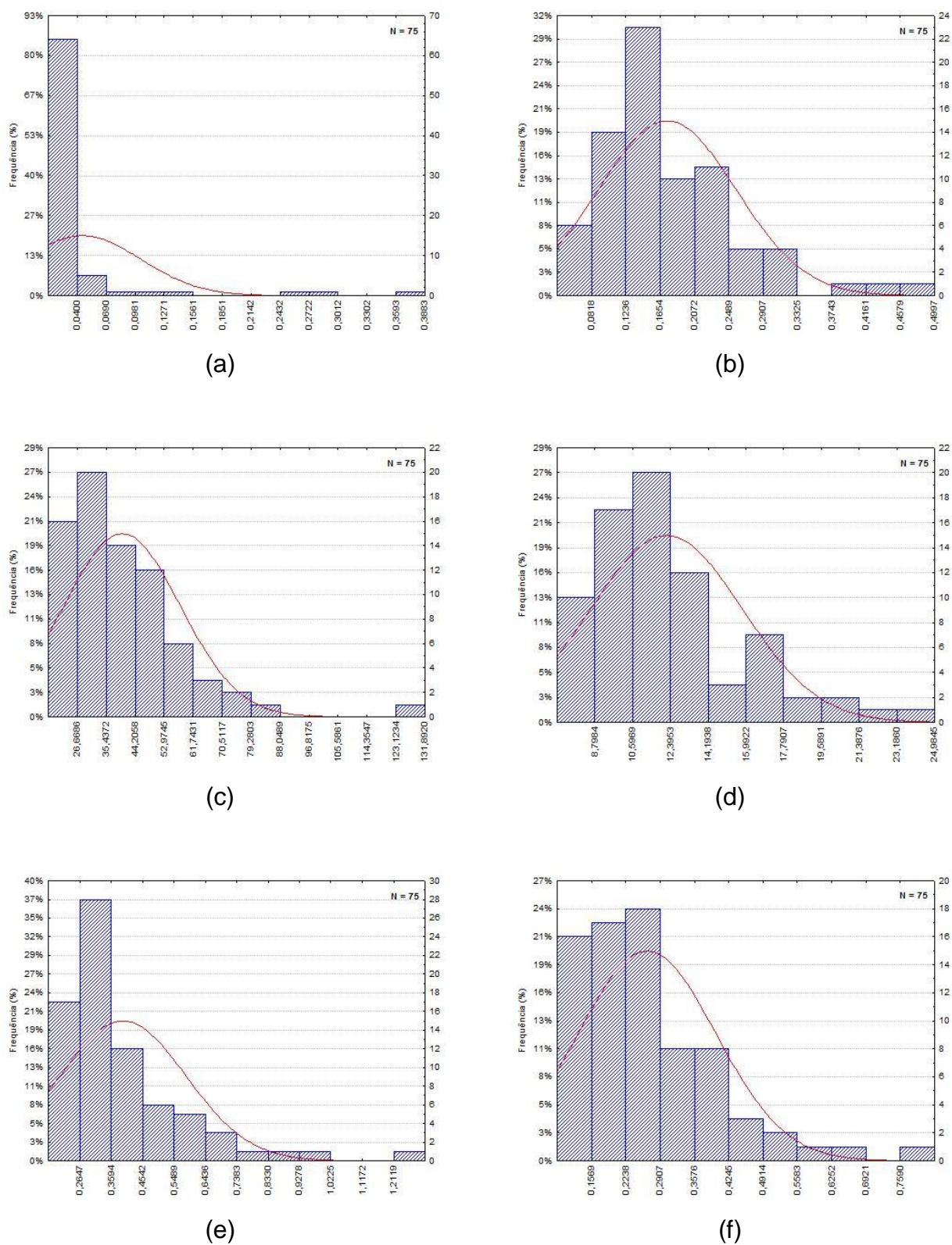


Figura 69: Histogramas de (a) In, (b) K, (c) La, (d) Li, (e) Lu e (f) Mg nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto K e Mg (%)

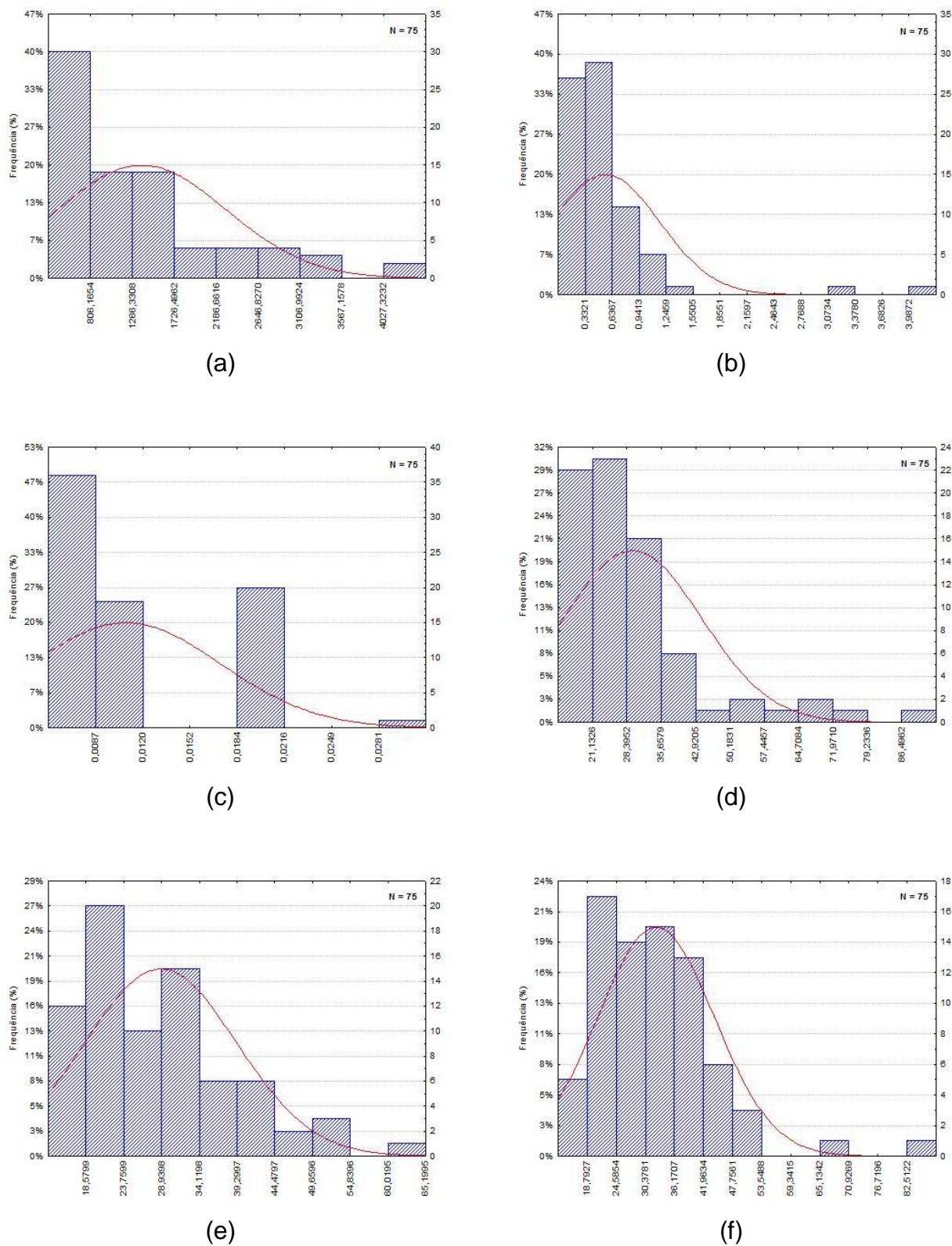


Figura 70: Histogramas de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d) Nb, (e) Nd e (f) Ni nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Na (%)

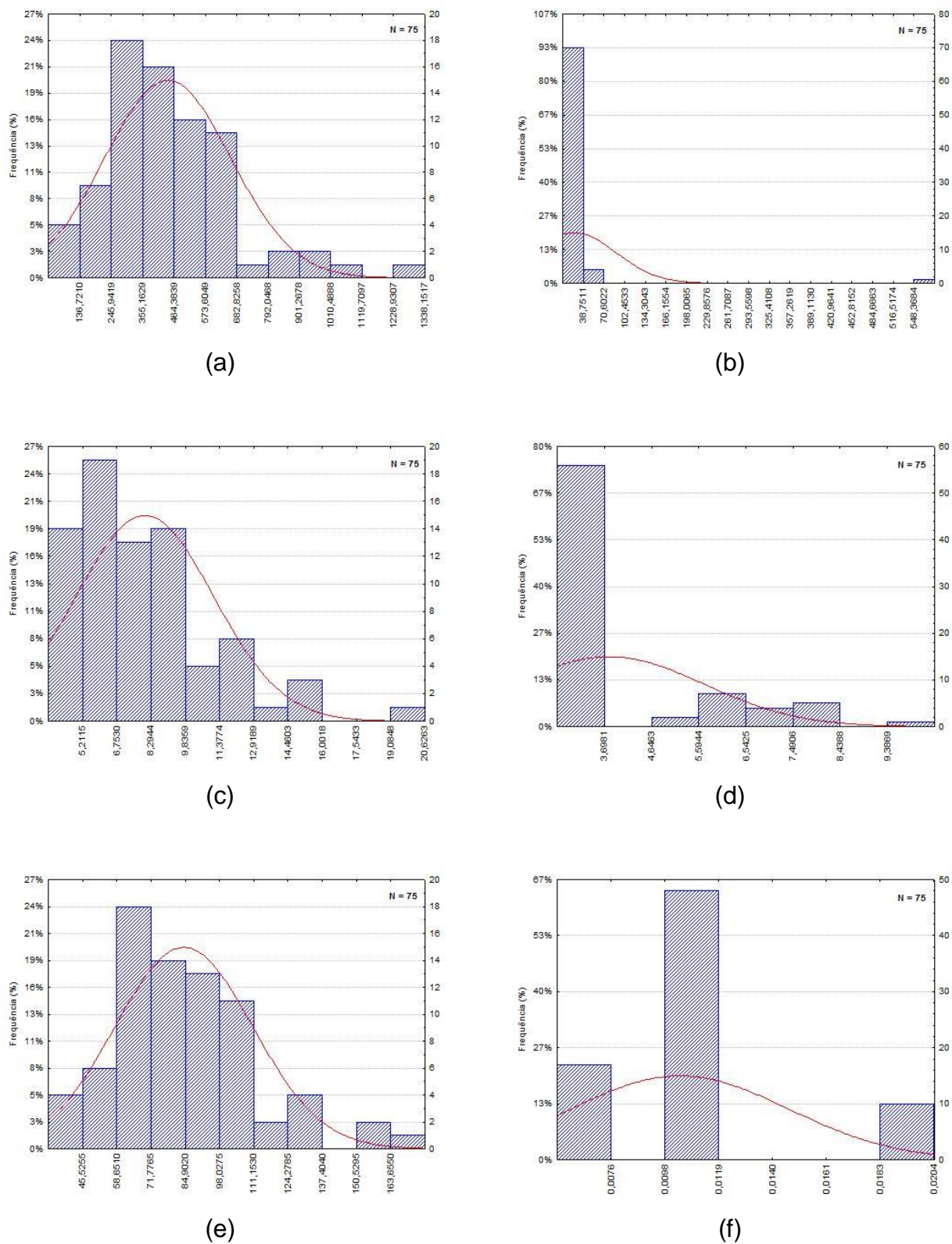


Figura 71: Histogramas de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d) Pt, (e) Rb e (f) S nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Pt (ppb) e S (%).

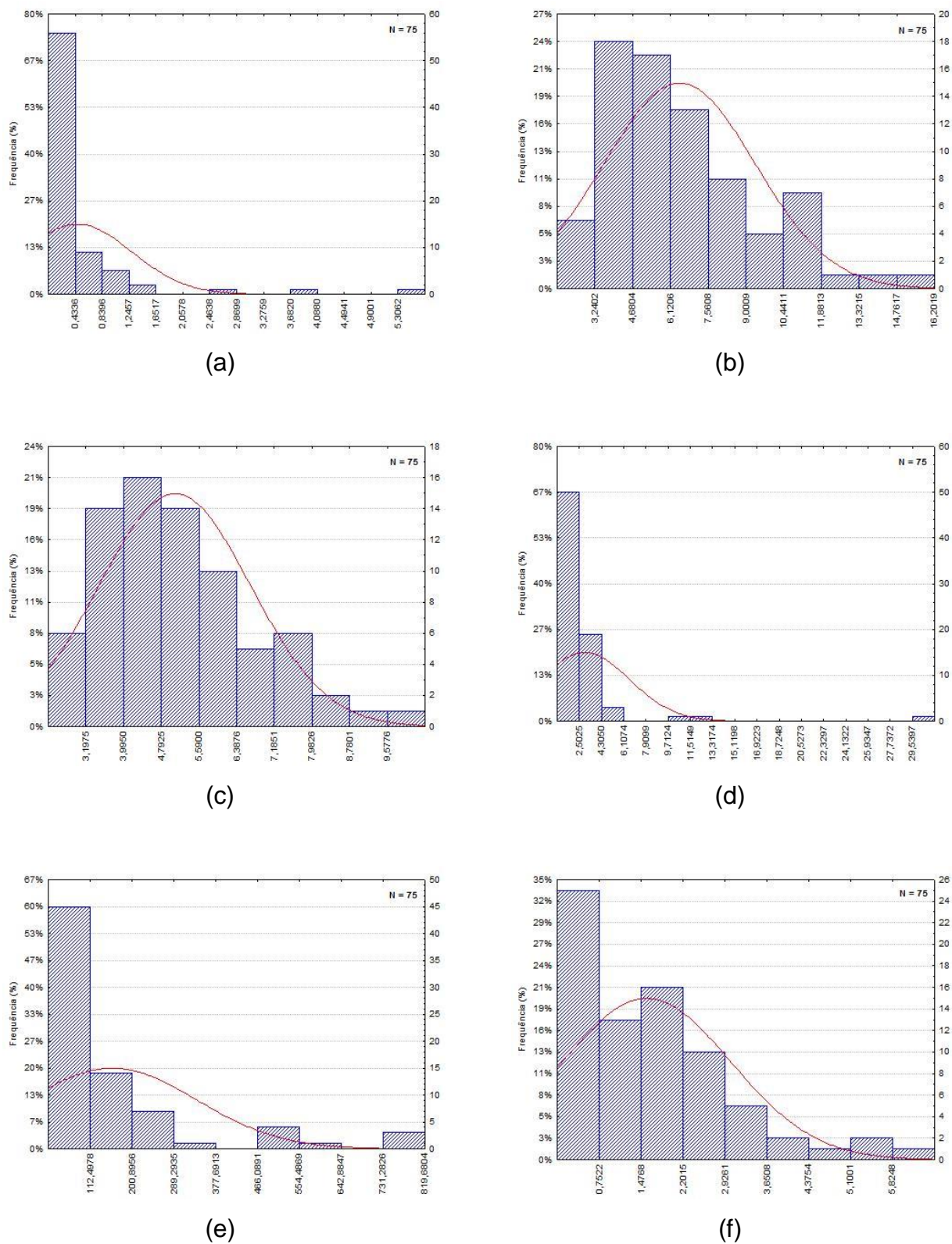


Figura 72: Histogramas de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm, (d) Sn, (e) Sr e (f) Ta nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm.

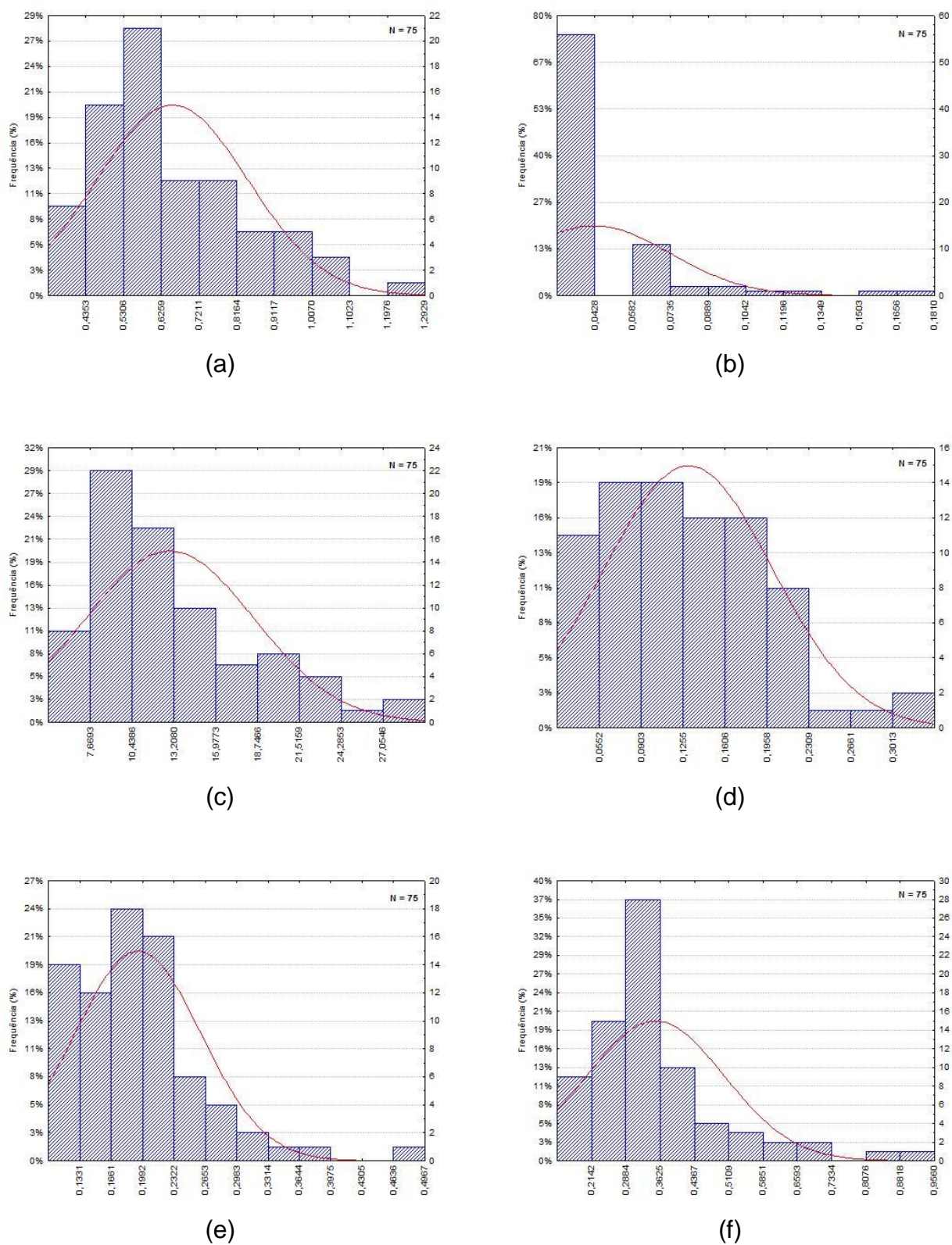
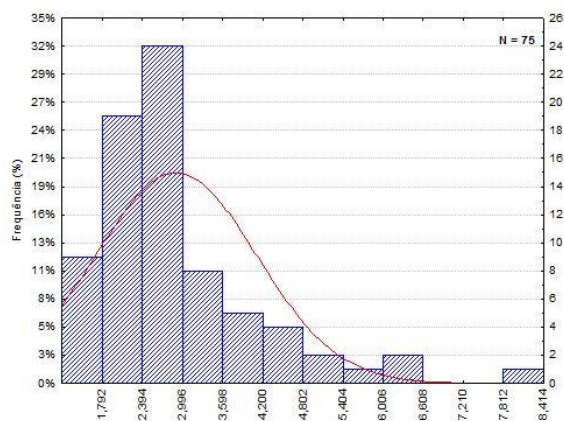
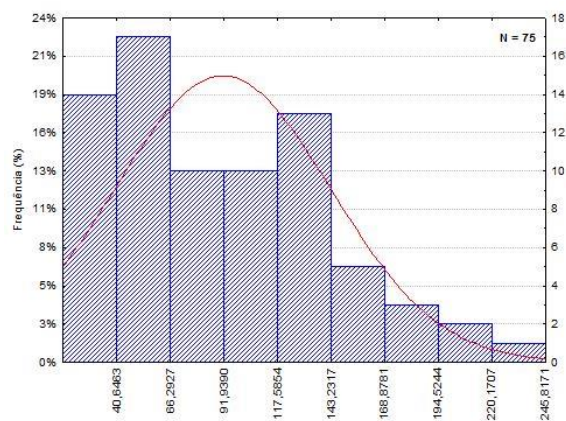


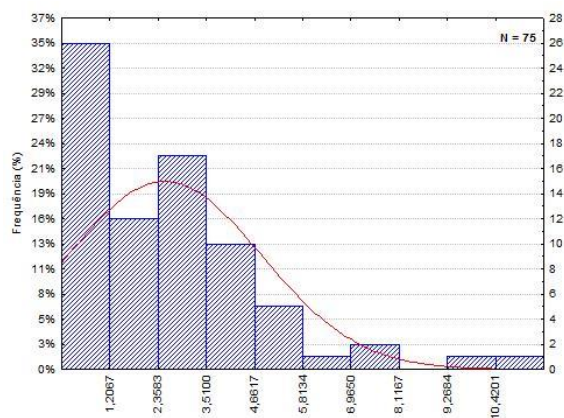
Figura 73: Histogramas de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d) Ti, (e) Tl e (f) Tm nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm, exceto Ti (%)



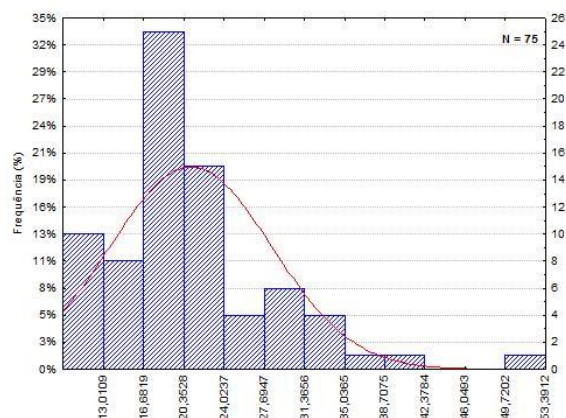
(a)



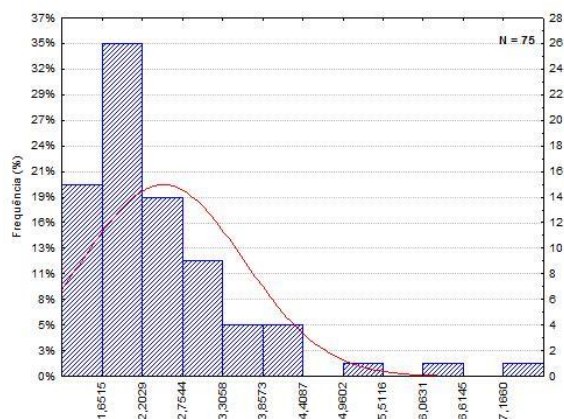
(b)



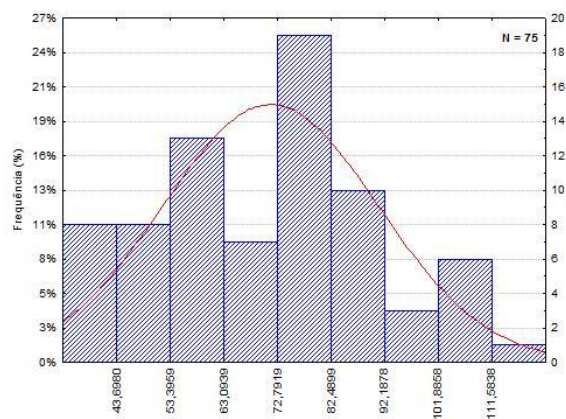
(c)



(d)

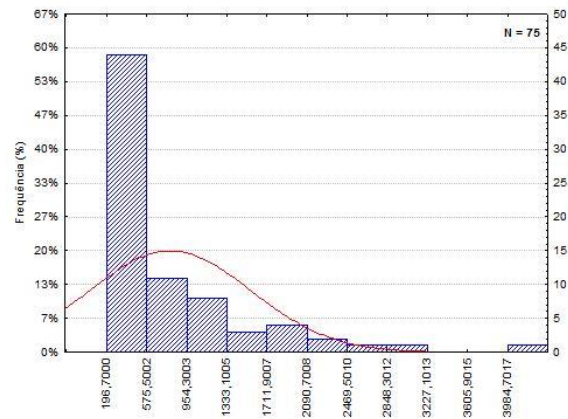


(e)



(f)

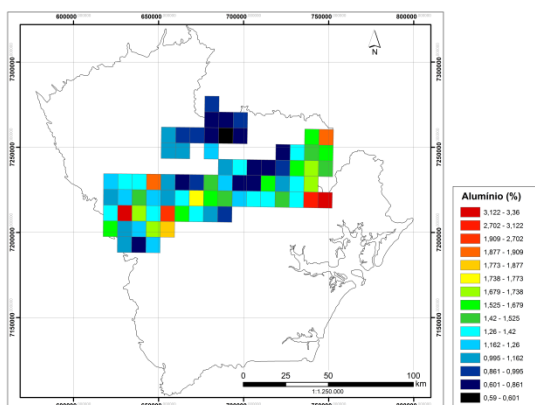
Figura 74: Histogramas de (a) U, (b) V, (c) W, (d) Y, (e) Yb e (f) Zn nas amostras compostas. Todos os elementos apresentam suas unidades em ppm.



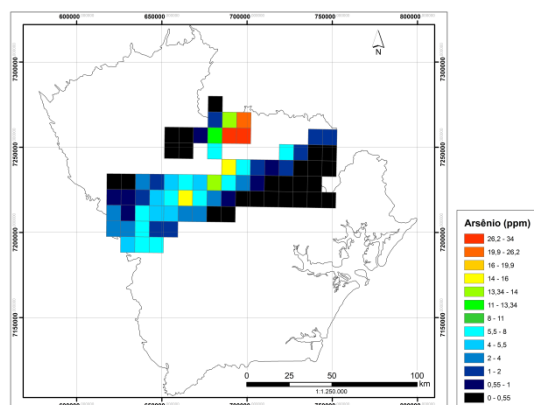
(a)

Figura 75: Histograma de (a) Zr em ppm, nas amostras compostas.

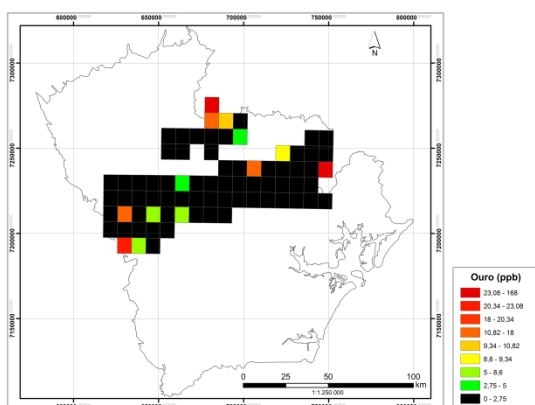
ANEXO H Mapas geoquímicos (células)



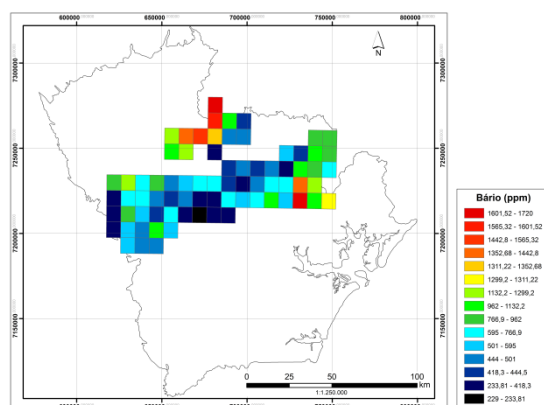
(a)



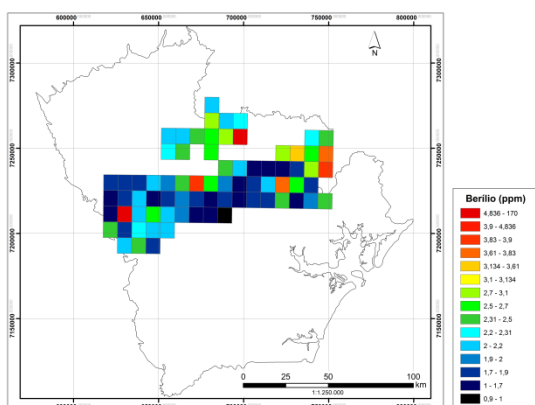
(b)



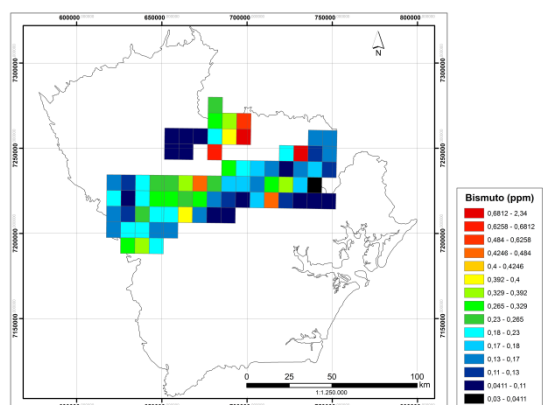
(c)



(d)

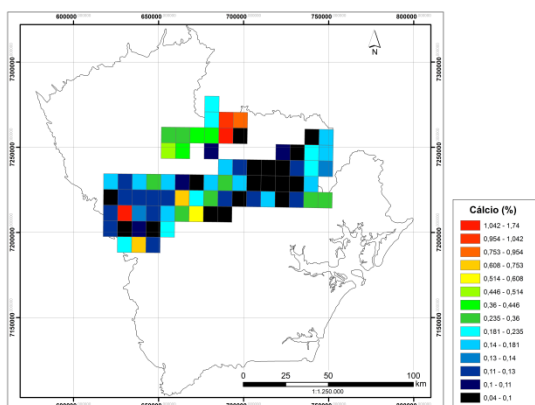


(e)

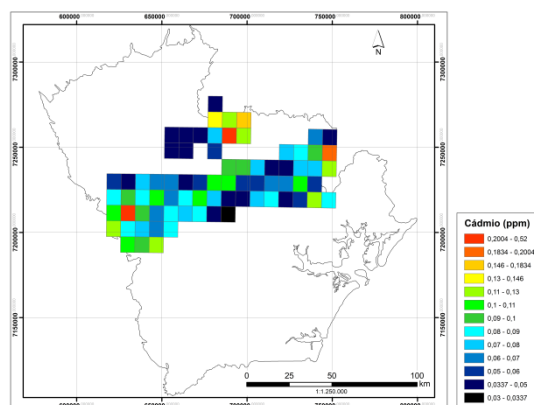


(f)

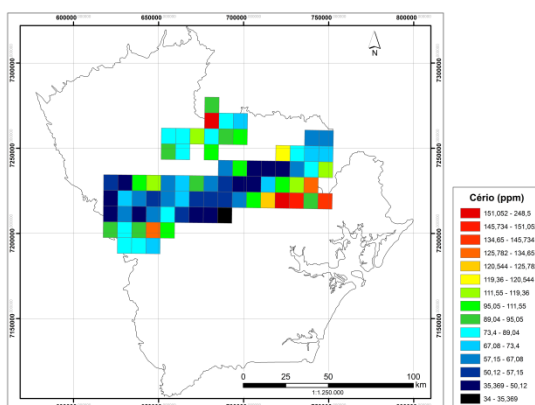
Figura 77: Mapas geoquímicos de (a) Al, (b) As, (c) Au, (d) Ba, (e) Be e (f) Bi nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



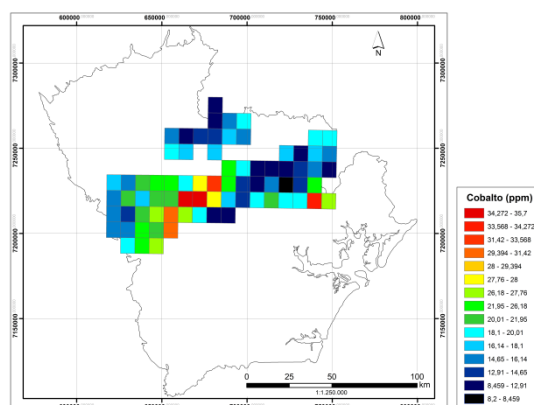
(a)



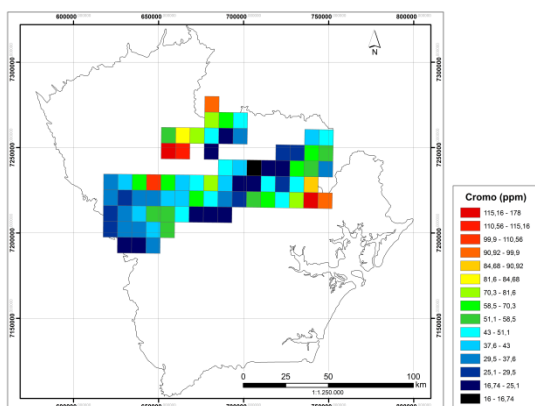
(b)



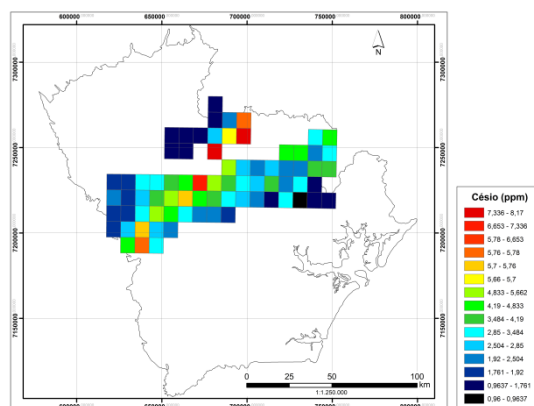
(c)



(d)

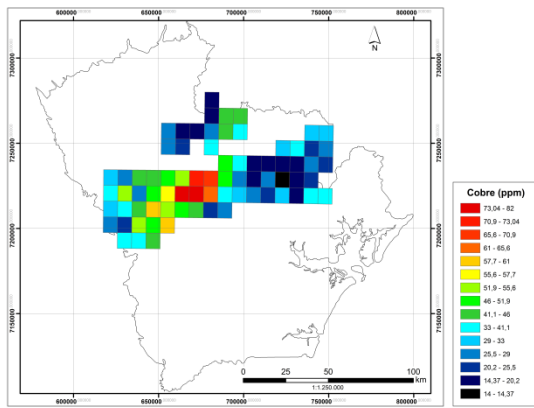


(e)

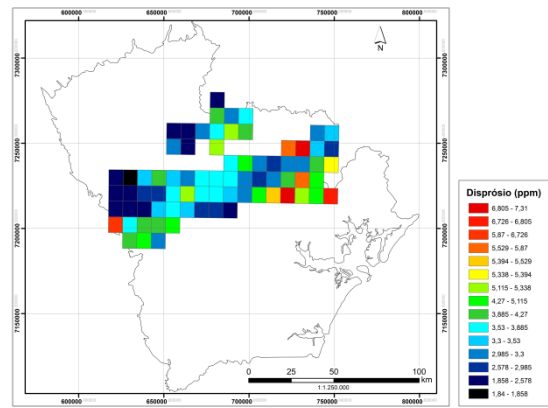


(f)

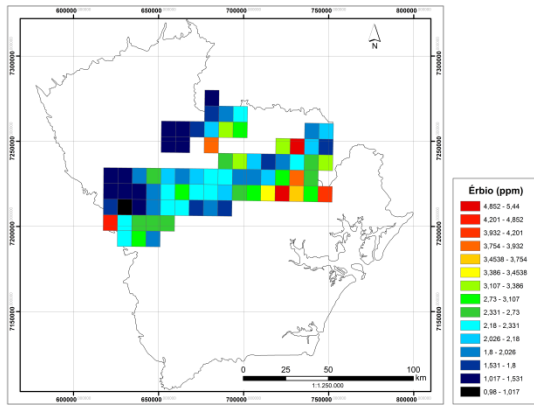
Figura 78: Mapas geoquímicos de (a) Ca, (b) Cd, (c) Ce, (d) Co, (e) Cr e (f) Cs nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



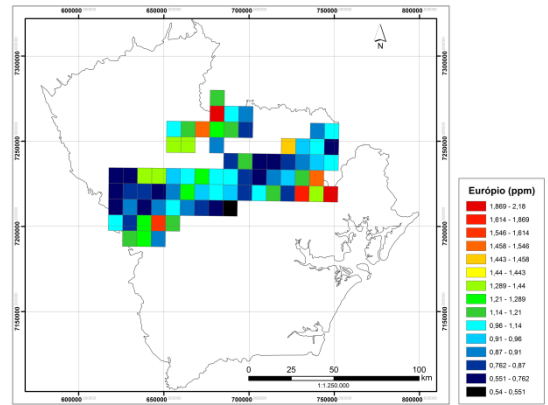
(a)



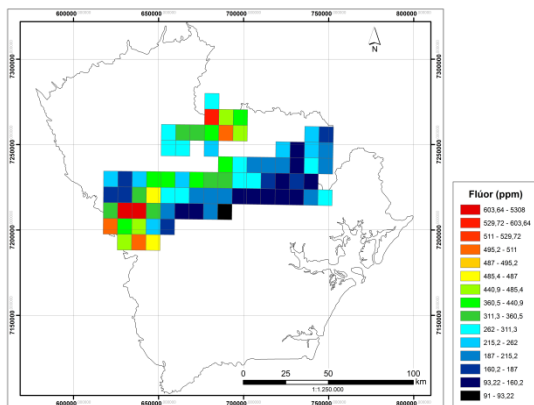
(b)



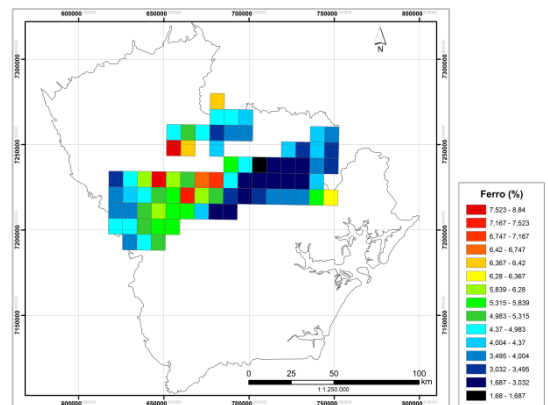
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 79: Mapas geoquímicos de (a) Cu, (b) Dy, (c) Er, (d) Eu, (e) F e (f) Fe nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

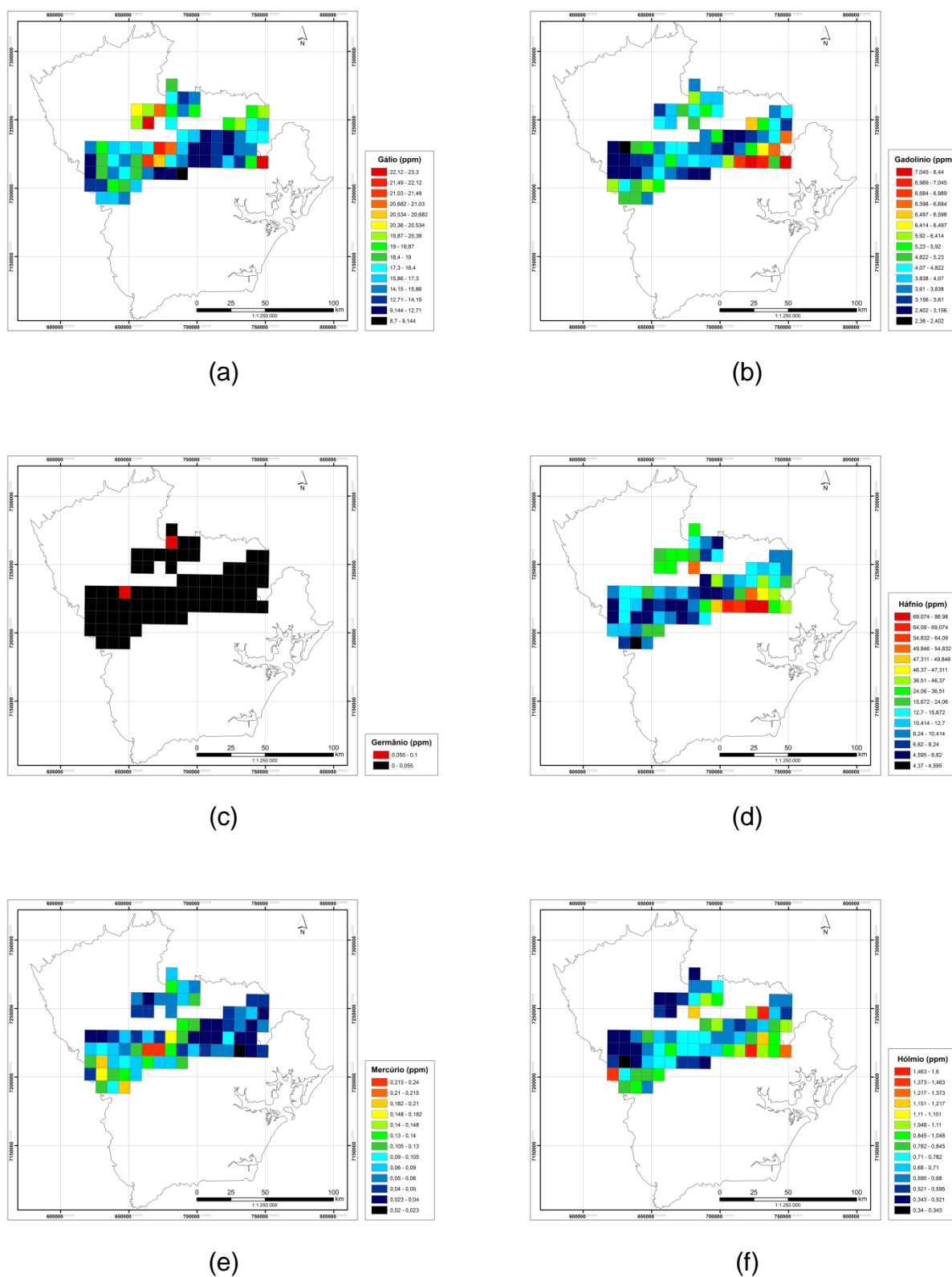
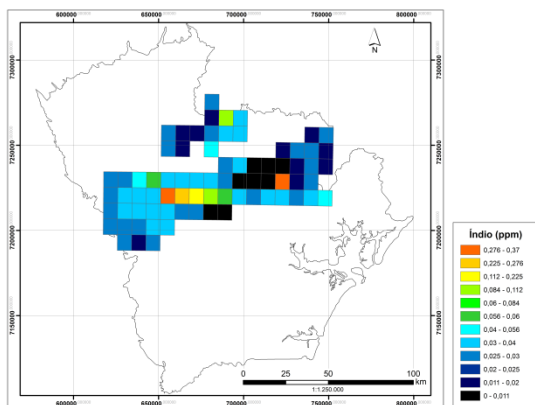
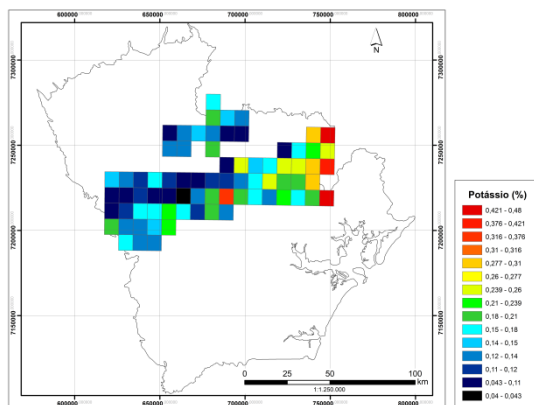


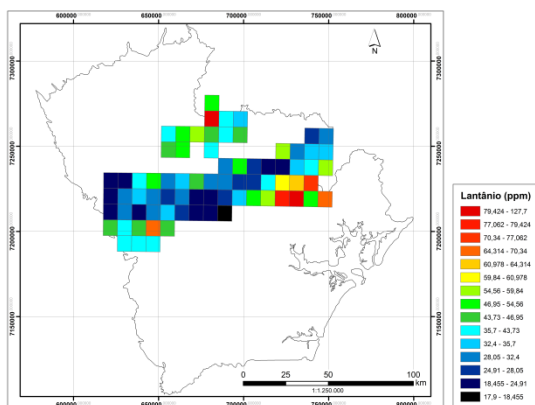
Figura 80: Mapas geoquímicos de (a) Ga, (b) Gd, (c) Ge, (d) Hf, (e) Hg e (f) Ho nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



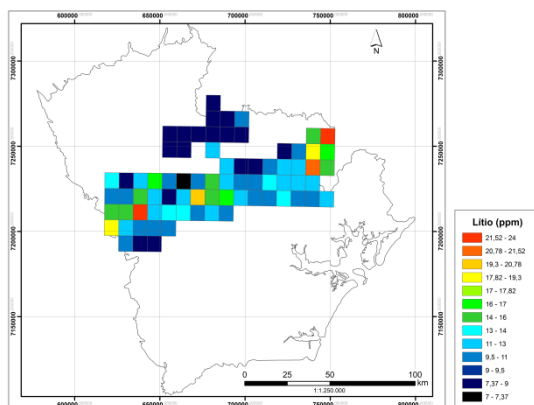
(a)



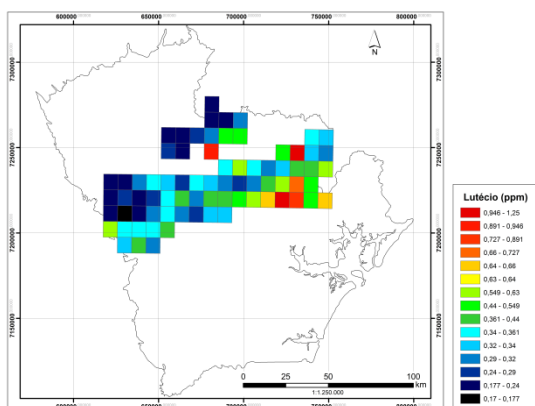
(b)



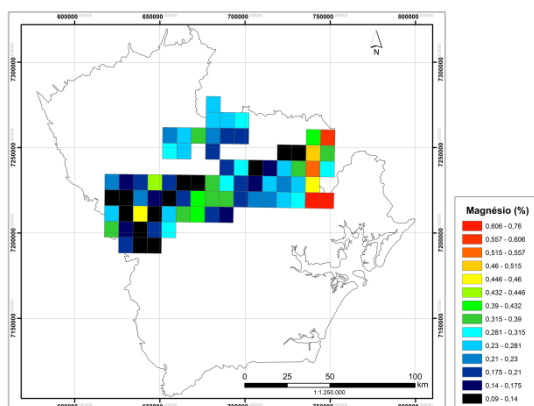
(c)



(d)

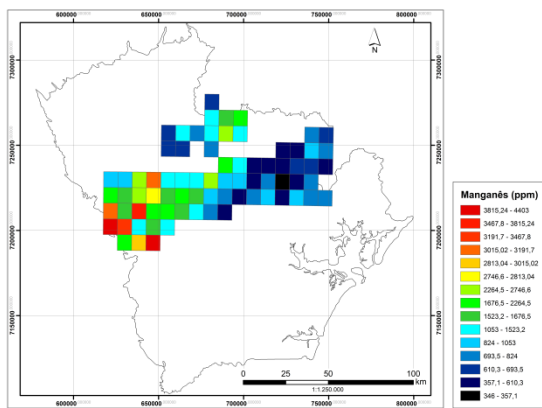


(e)

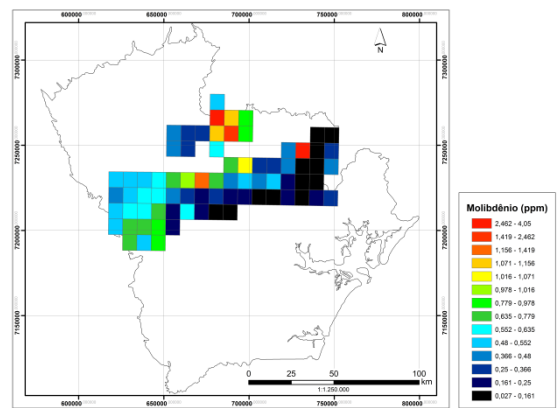


(f)

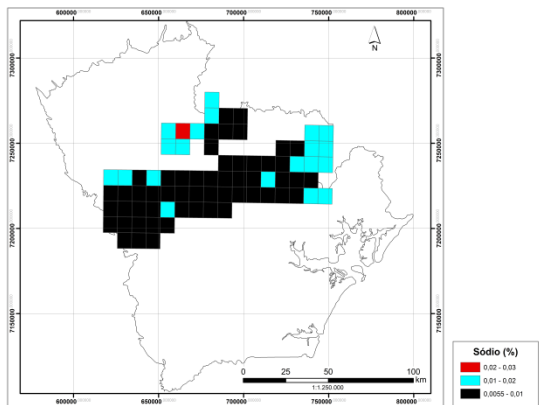
Figura 81: Mapas geoquímicos de (a) In, (b) K, (c) La, (d) Li, (e) Lu e (f) Mg nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



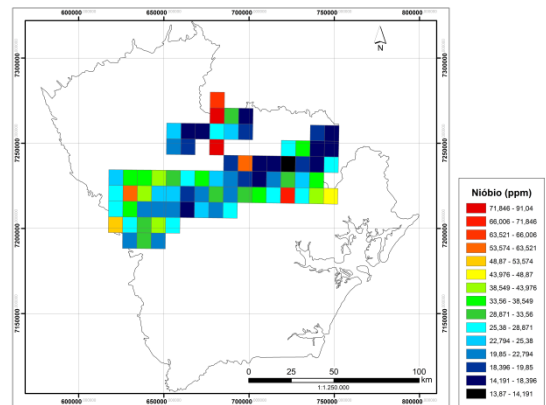
(a)



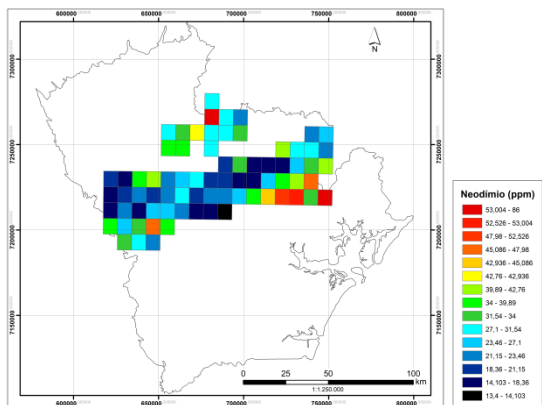
(b)



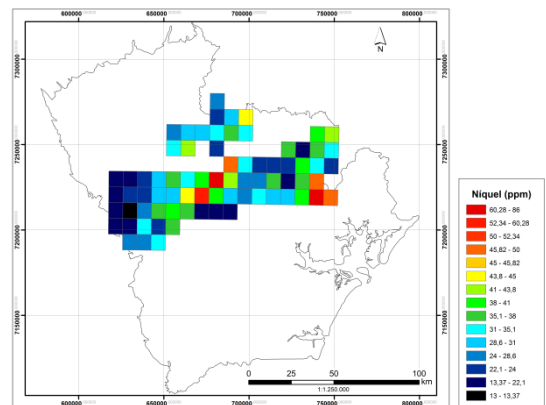
(c)



(d)

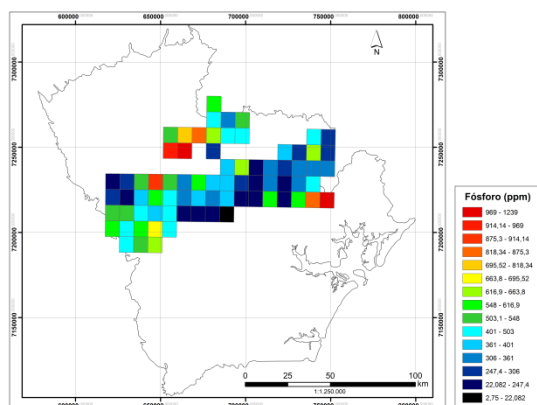


(e)

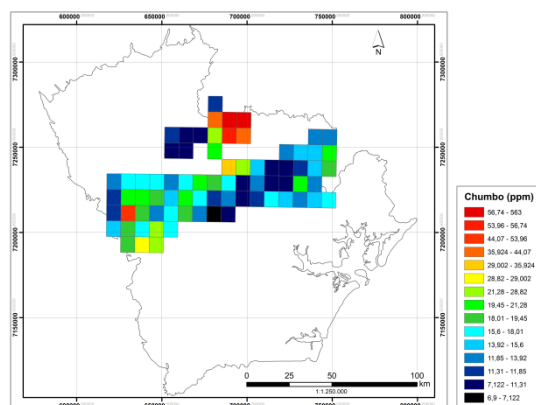


(f)

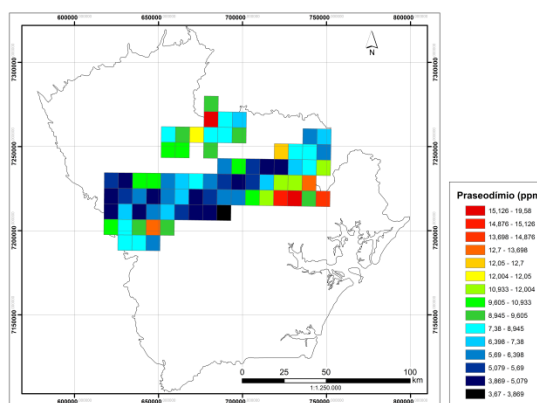
Figura 82: Mapas geoquímicos de (a) Mn, (b) Mo, (c) Na, (d) Nb, (e) Nd e (f) Ni nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



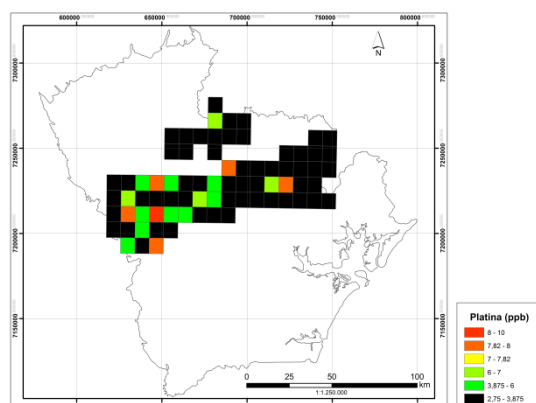
(a)



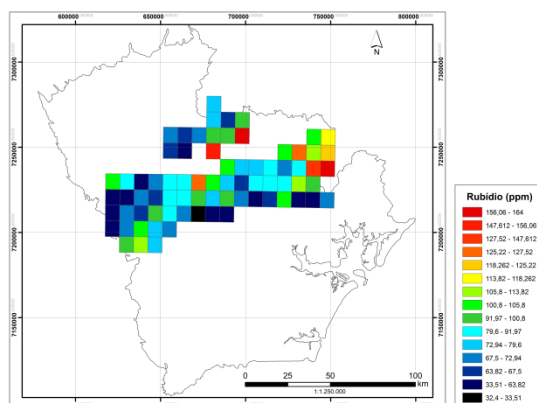
(b)



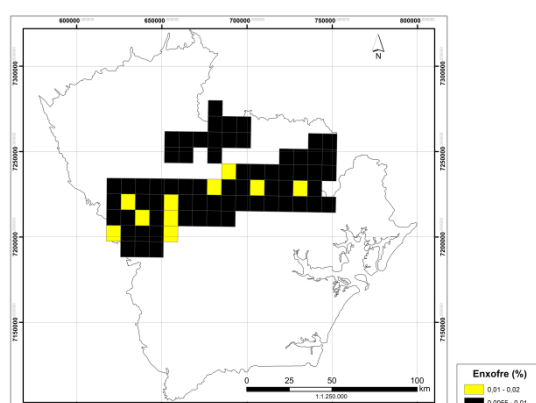
(c)



(d)

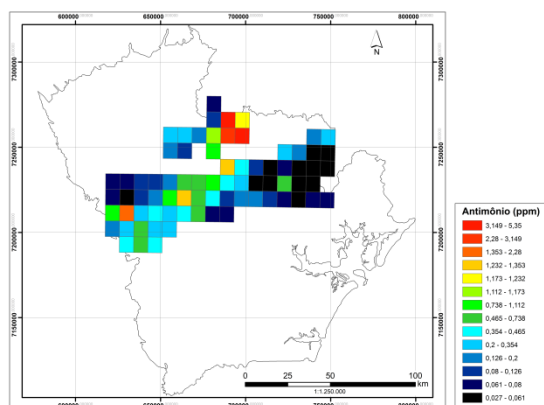


(e)

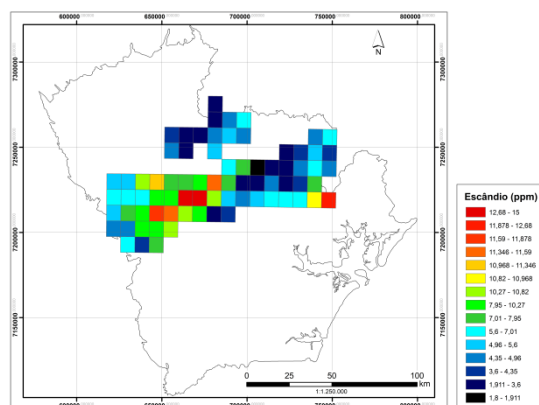


(f)

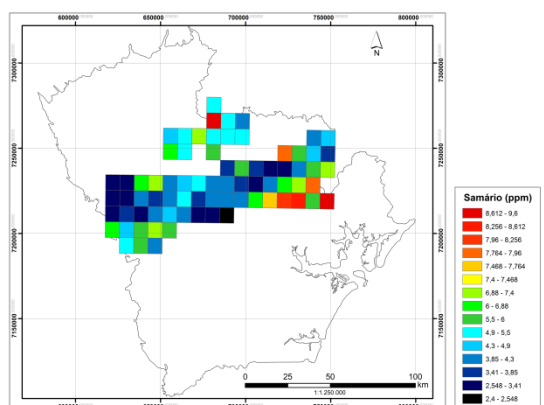
Figura 83: Mapas geoquímicos de (a) P, (b) Pb, (c) Pr, (d) Pt, (e) Rb e (f) S nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



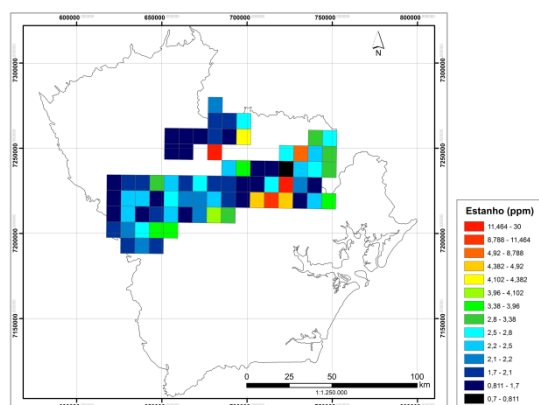
(a)



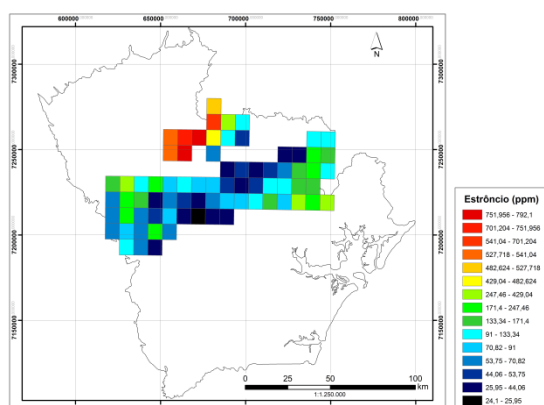
(b)



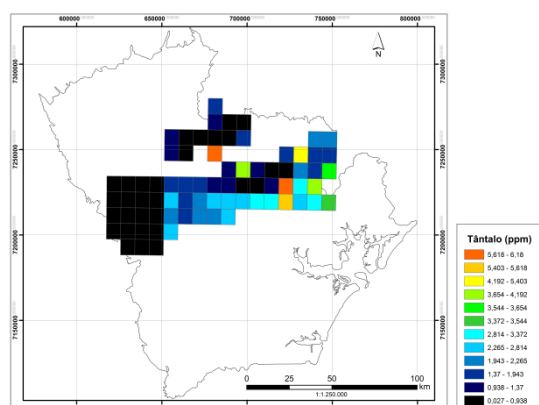
(c)



(d)

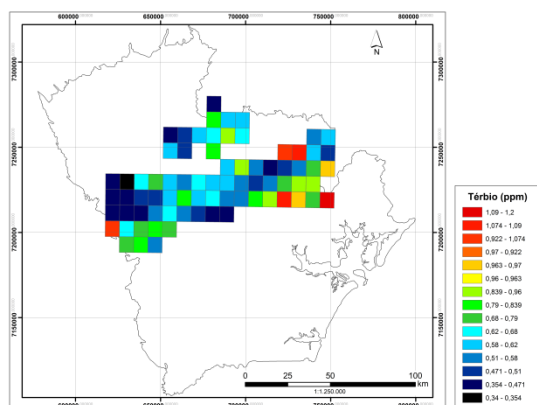


(e)

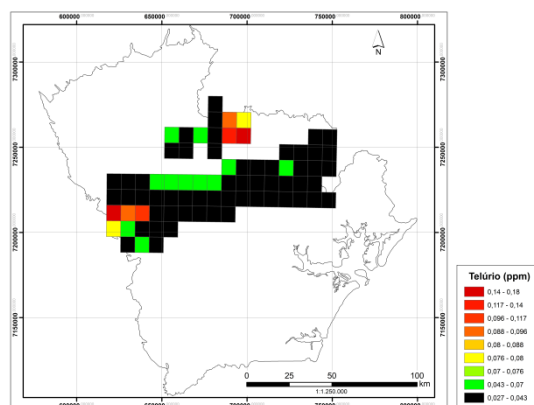


(f)

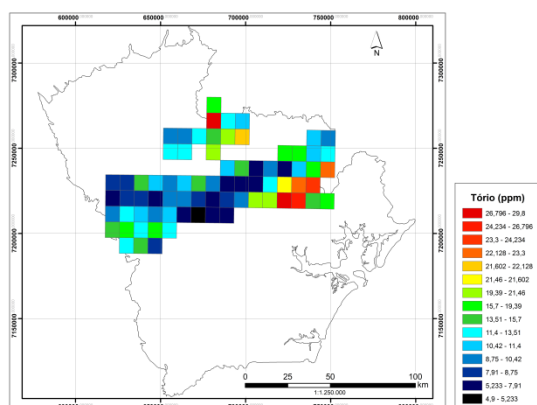
Figura 84: Mapas geoquímicos de (a) Sb, (b) Sc, (c) Sm, (d) Sn, (e) Sr e (f) Ta nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



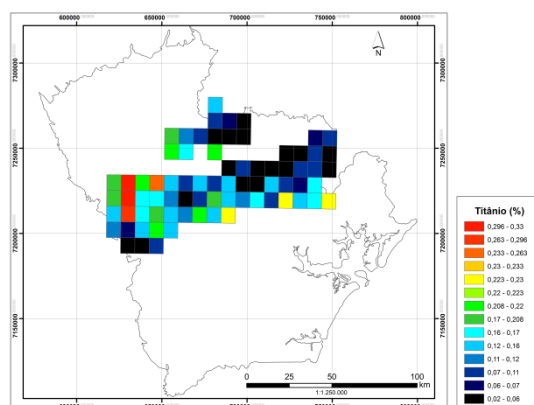
(a)



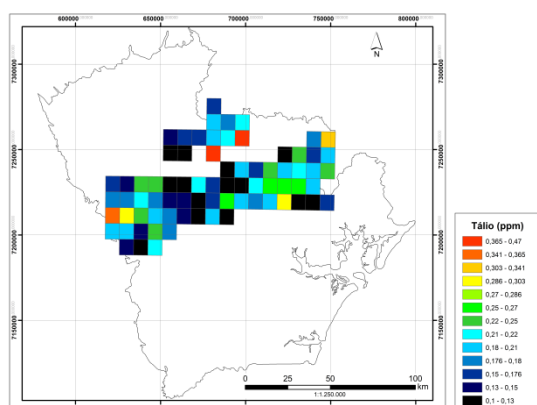
(b)



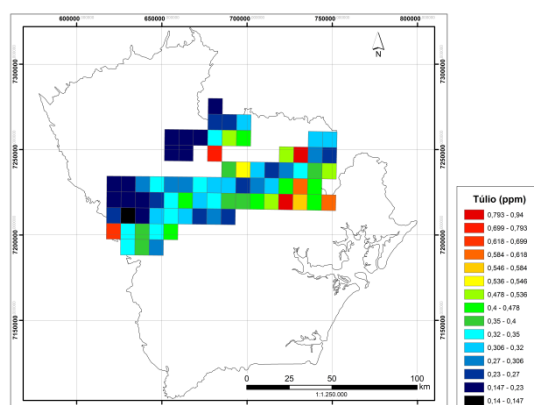
(c)



(d)

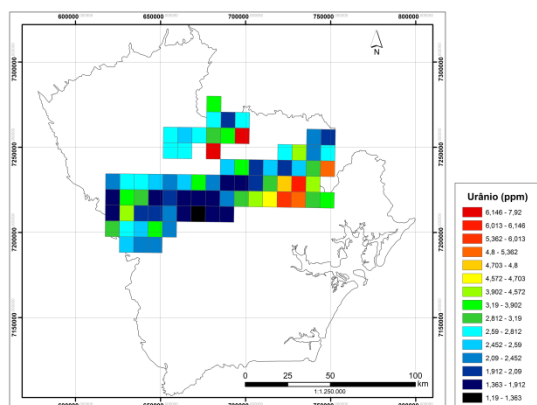


(e)

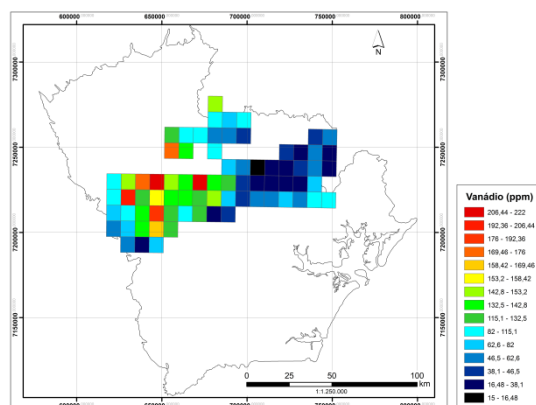


(f)

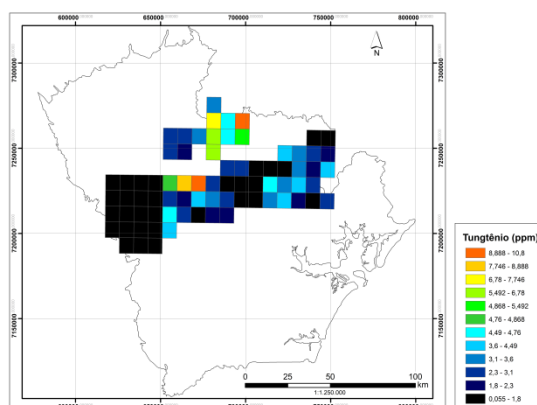
Figura 85: Mapas geoquímicos de (a) Tb, (b) Te, (c) Th, (d) Ti, (e) Ta e (f) Tm nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



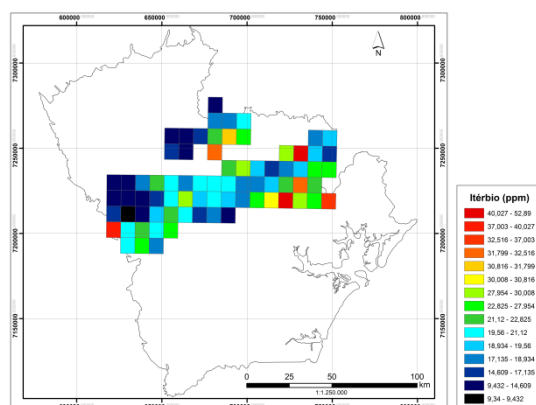
(a)



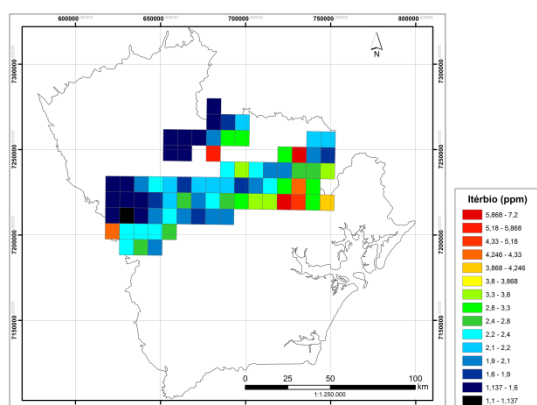
(b)



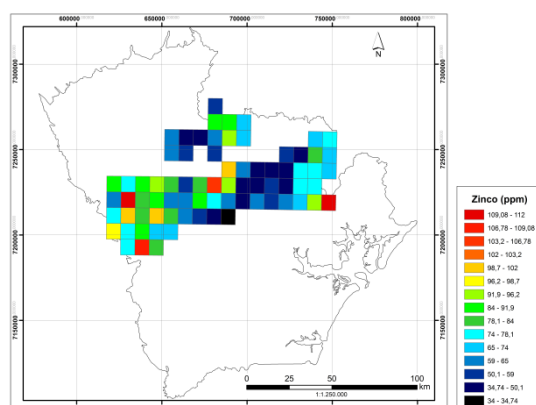
(c)



(d)

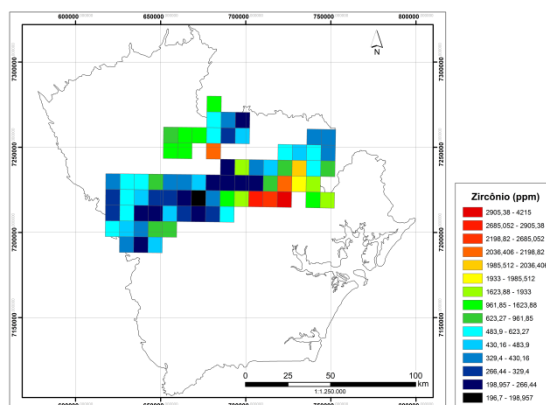


(e)



(f)

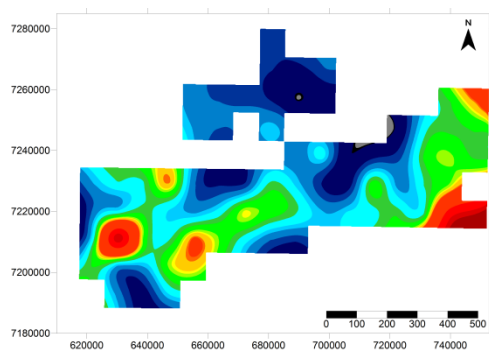
Figura 86: Mapas geoquímicos de (a) U, (b) V, (c) W, (d) Y, (e) Yb e (f) Zn nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



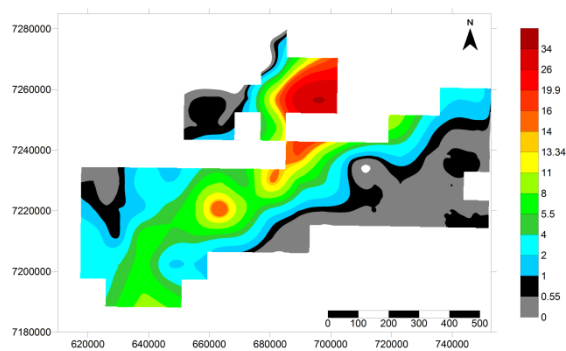
(a)

Figura 87: Mapa geoquímico de (a) Zr nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

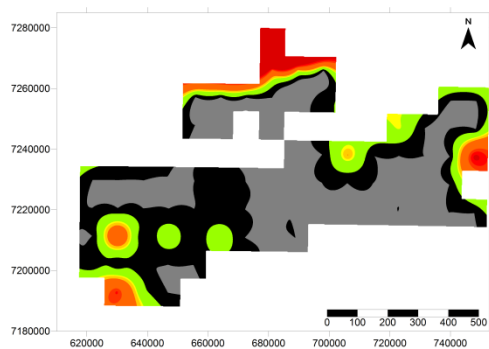
ANEXO I Mapas geoquímicos (isovalores)



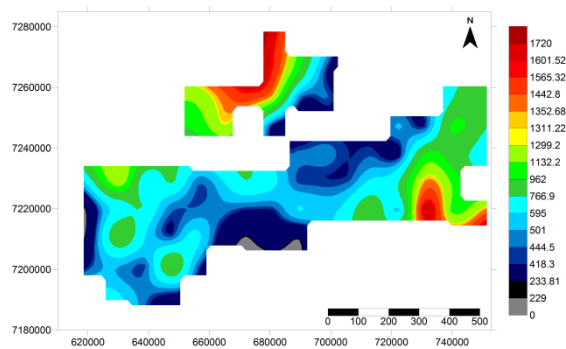
(1)



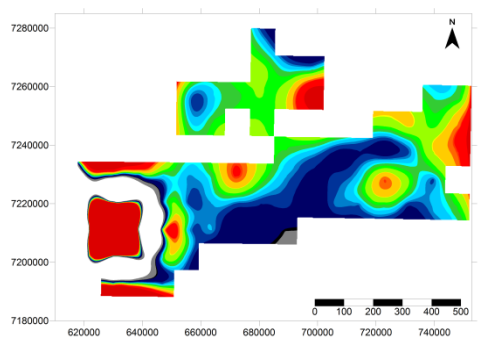
(b)



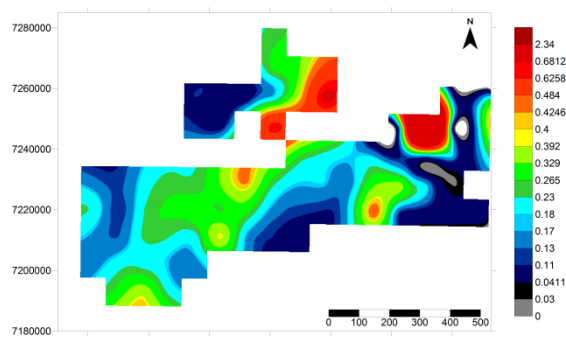
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 88: Mapas geoquímicos de (1) Al em %, (b) As em ppm, (c) Au em ppb, (d) Ba em ppm, (e) Be em ppm e (f) Bi em ppm, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

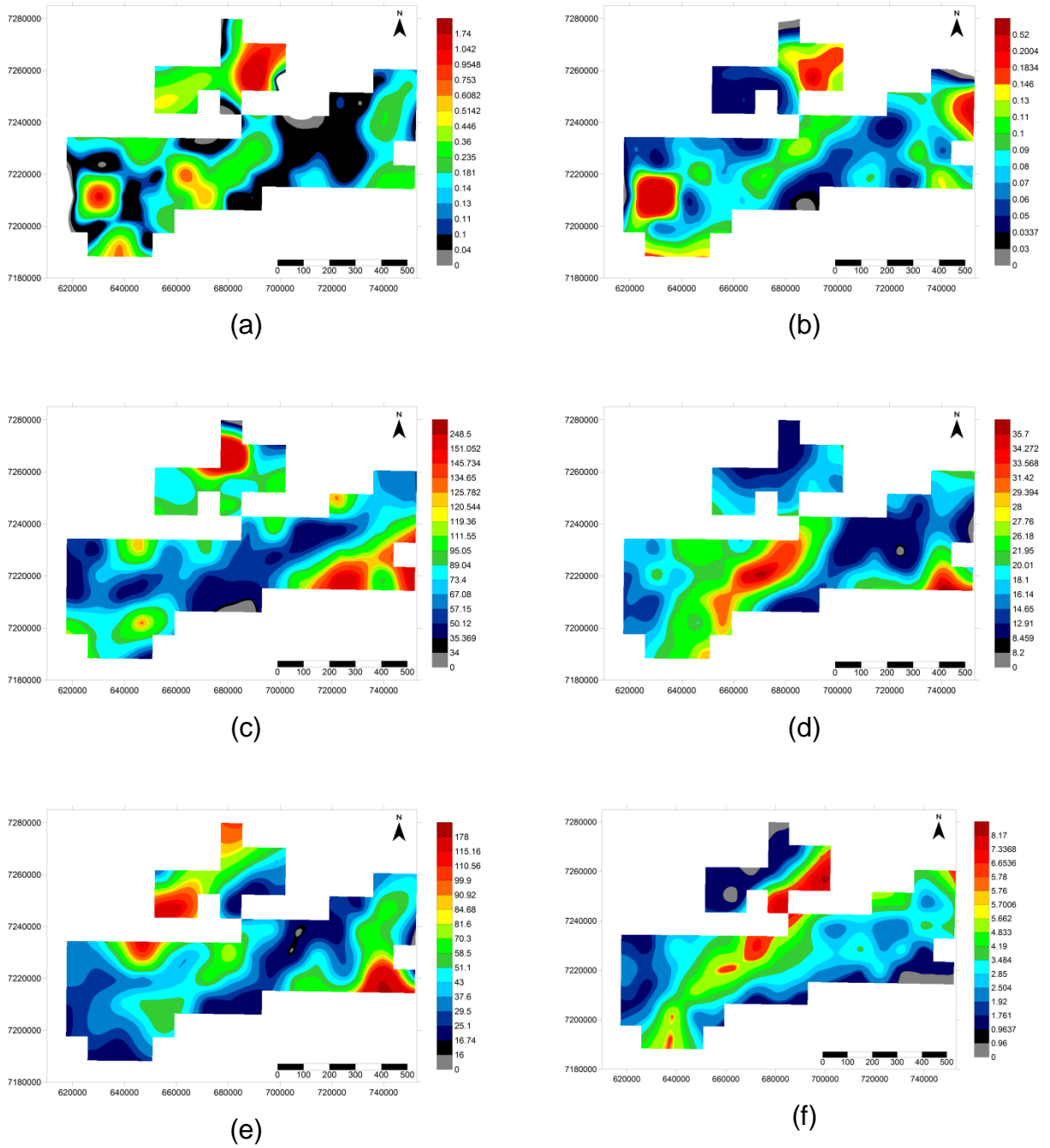


Figura 89: Mapas geoquímicos de (a) Ca em %, (b) Cd em ppm, (c) Ce em ppm, (d) Co em ppm, (e) Cr em ppm e (f) Cs em ppm, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

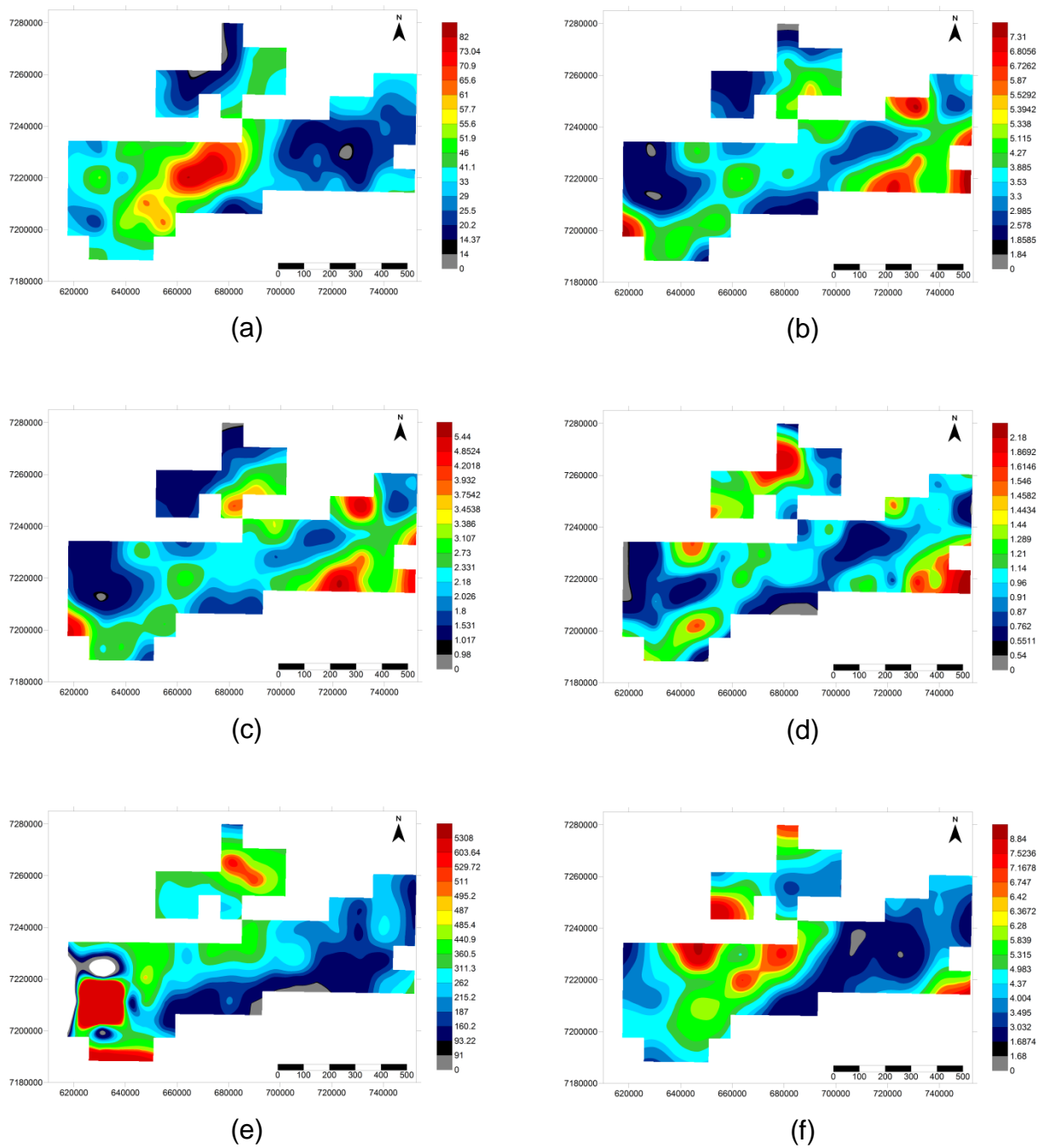
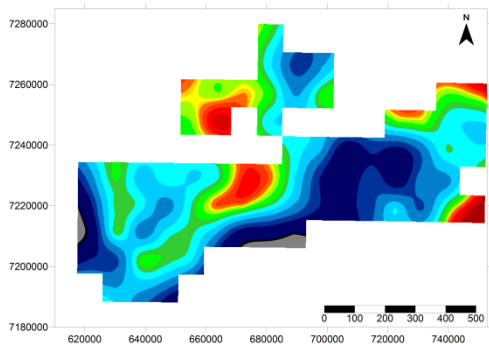
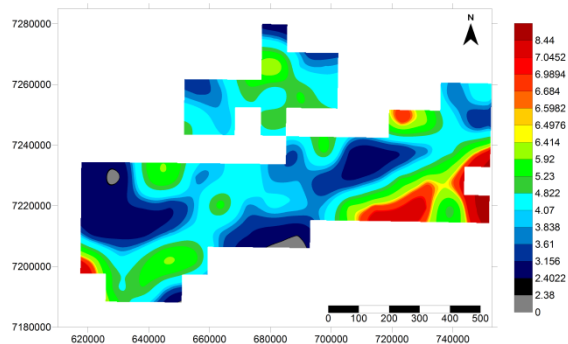


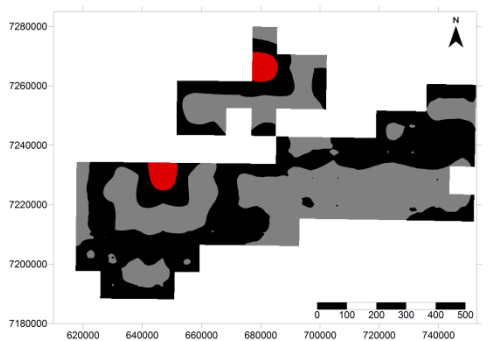
Figura 90: Mapas geoquímicos de (a) Cu em ppm, (b) Dy em ppm, (c) Er em ppm, (d) Eu em ppm, (e) F em ppm e (f) Fe em % nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



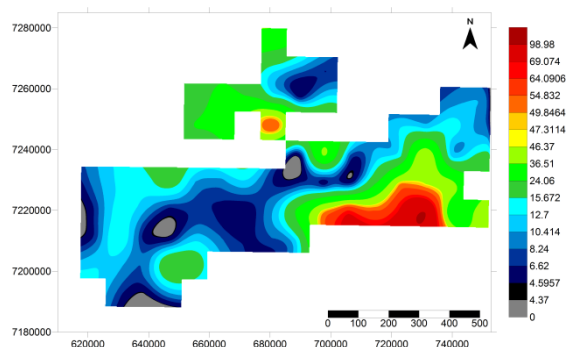
(a)



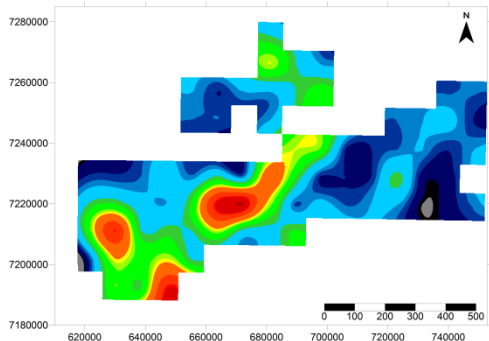
(b)



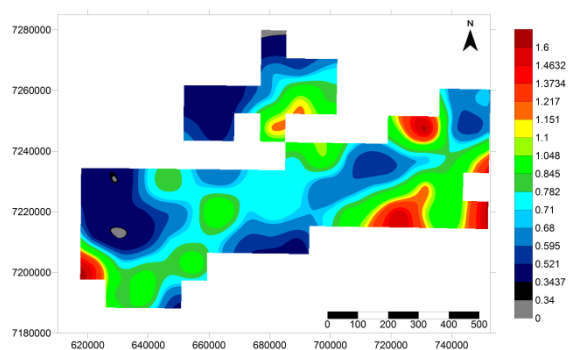
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 91: Mapas geoquímicos de (a) Ga em ppm, (b) Gd em ppm, (c) Ge em ppm, (d) Hf em ppm, (e) Hg em ppm e (f) Ho em ppm, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

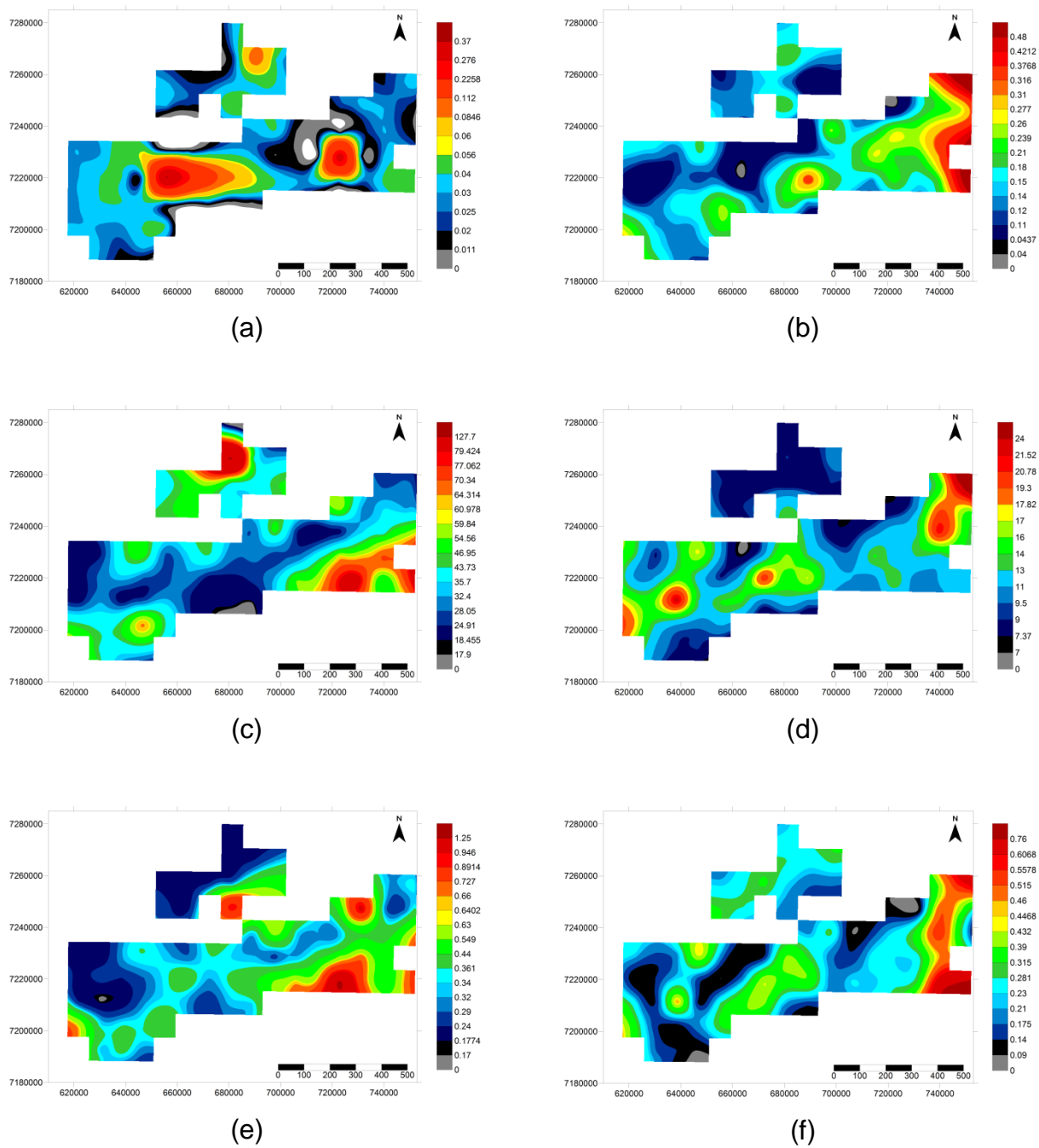


Figura 92: Mapas geoquímicos de (a) In em ppm, (b) K em %, (c) La em ppm, (d) Li em ppm, (e) Lu em ppm e (f) Mg em %, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

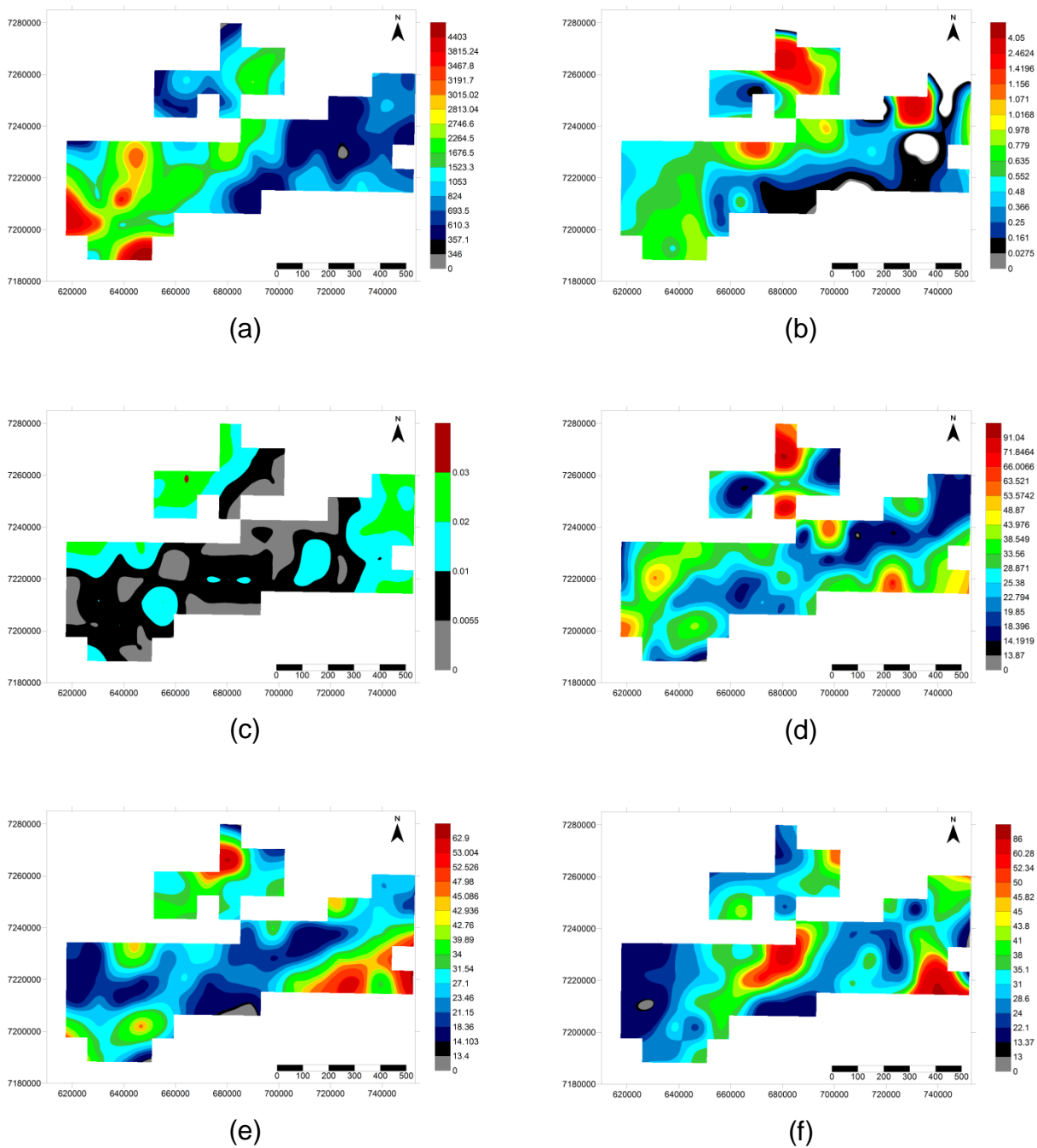


Figura 93: Mapas geoquímicos de (a) Mn em ppm, (b) Mo em ppm, (c) Na em %, (d) Nb em ppm, (e) Nd em ppm e (f) Ni em ppm, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

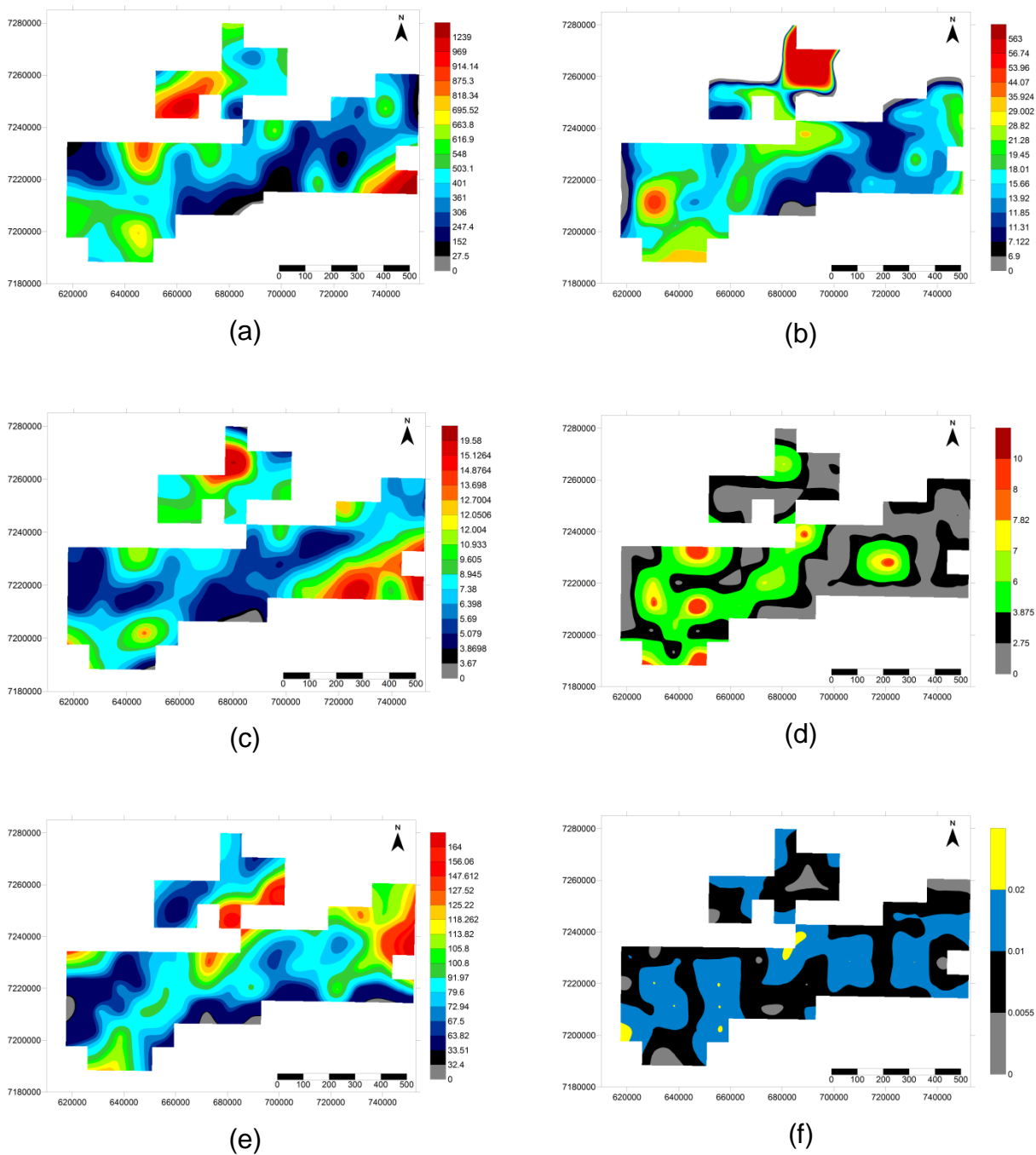


Figura 94: Mapas geoquímicos de (a) P em ppm, (b) Pb em ppm, (c) Pr em ppm, (d) Pt em ppb, (e) Rb em ppm e (f) S em %, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

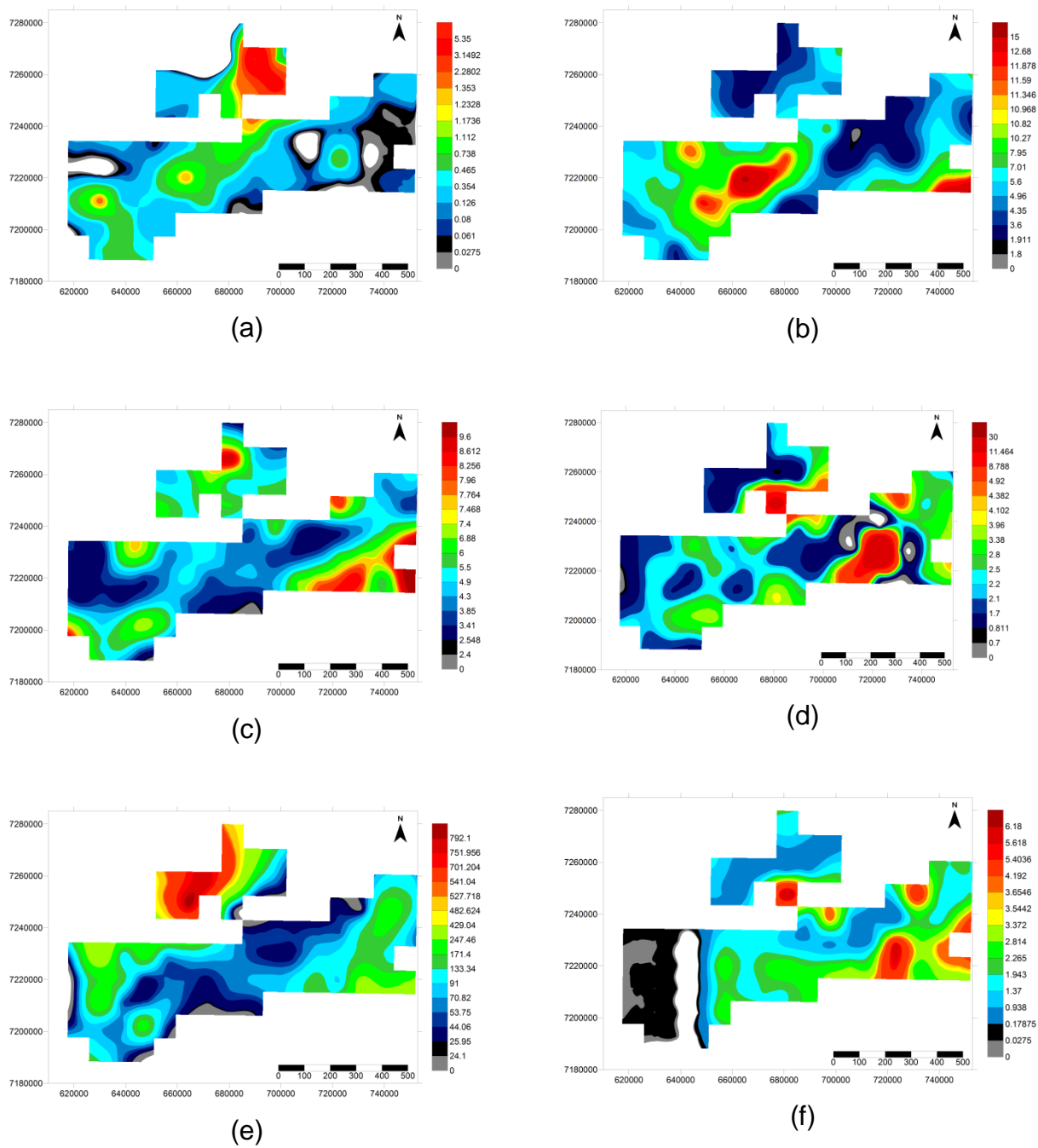


Figura 95: Mapas geoquímicos de (a) Sb em ppm, (b) Sc em ppm, (c) Sm em ppm, (d) Sn em ppm, (e) Sr em ppm e (f) Ta em ppm, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

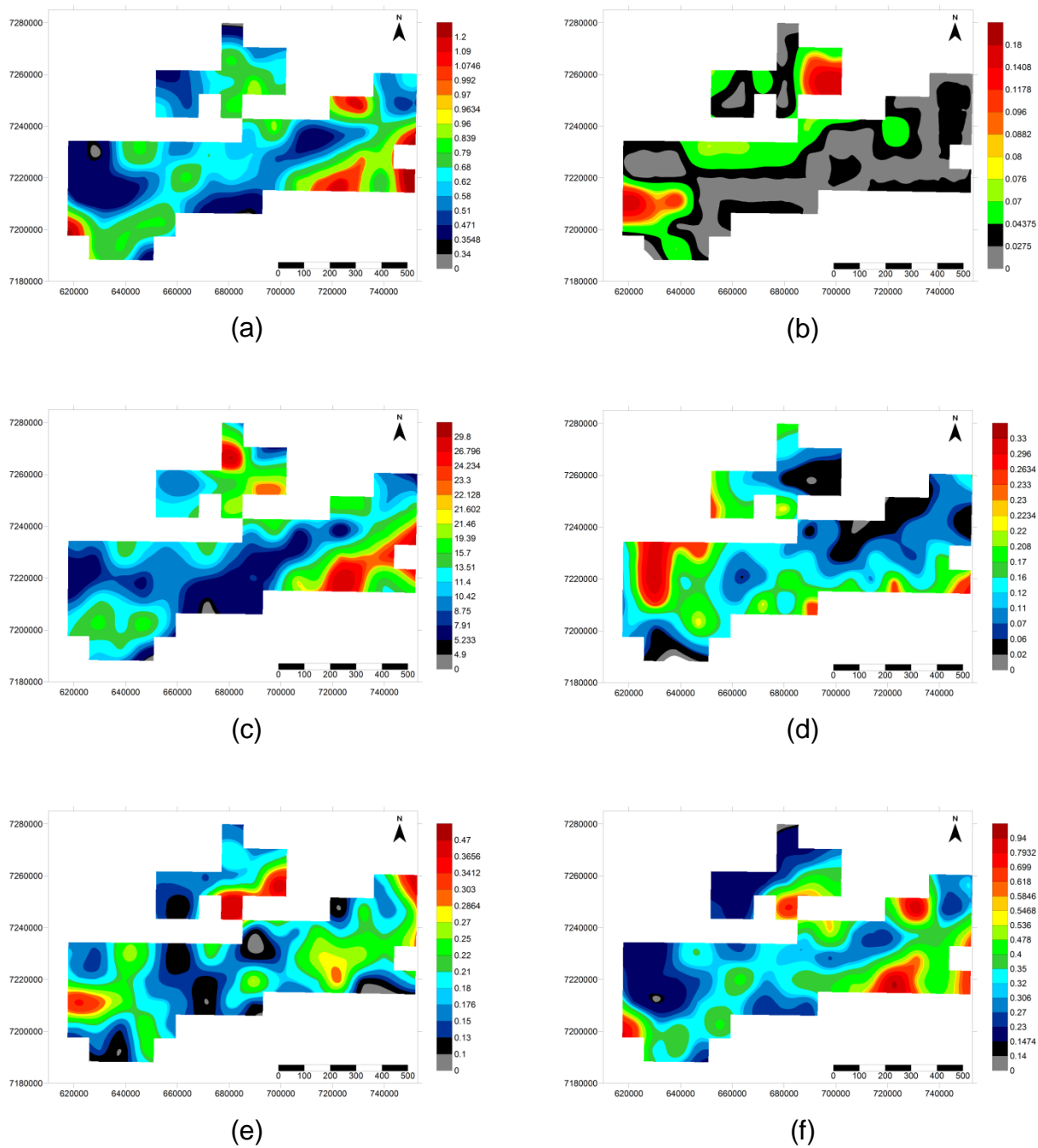


Figura 96: Mapas geoquímicos de (a) Tb em ppm, (b) Te em ppm, (c) Th em ppm, (d) Ti em %, (e) Tl em ppm e (f) Tm em ppm, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.

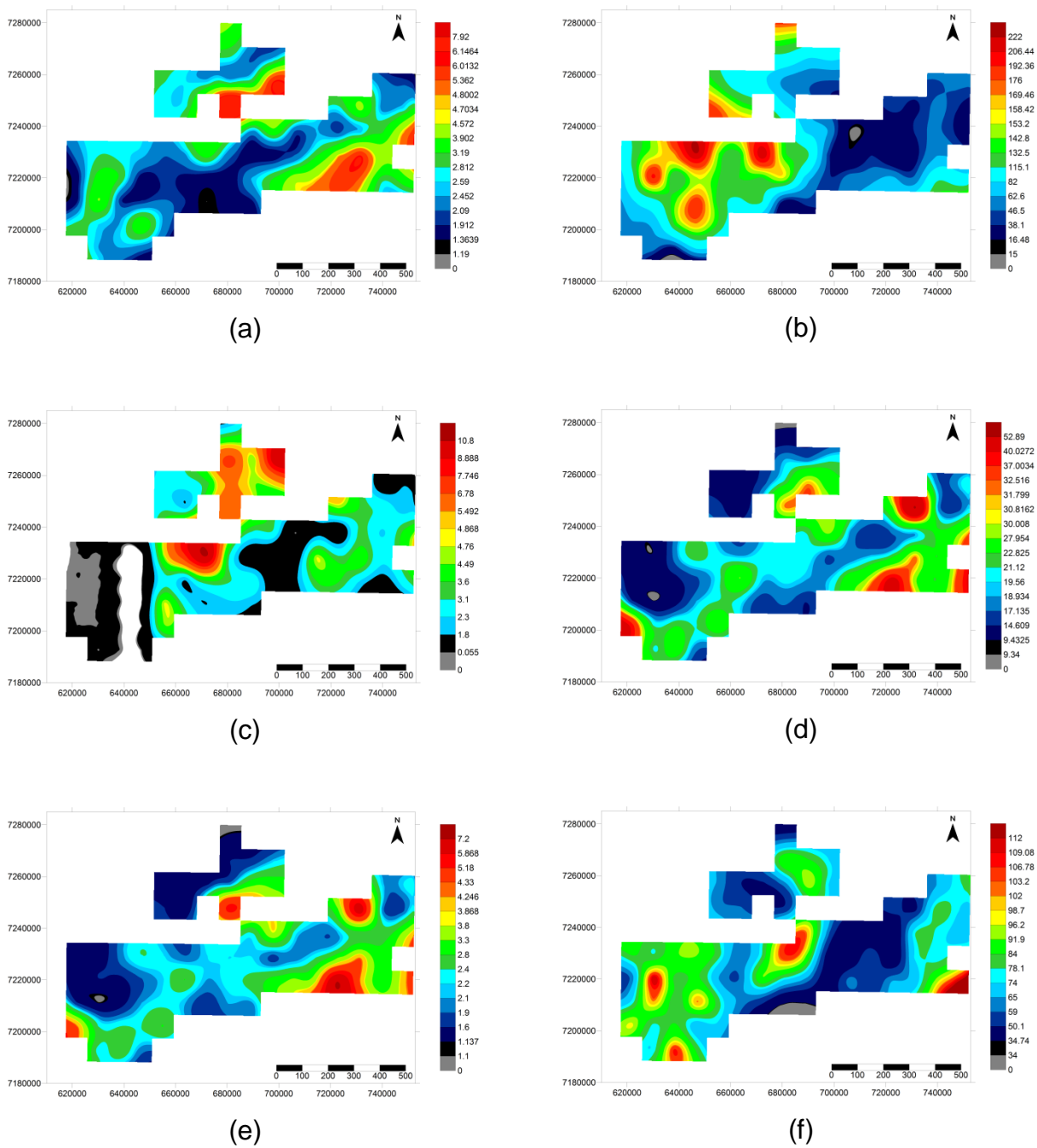
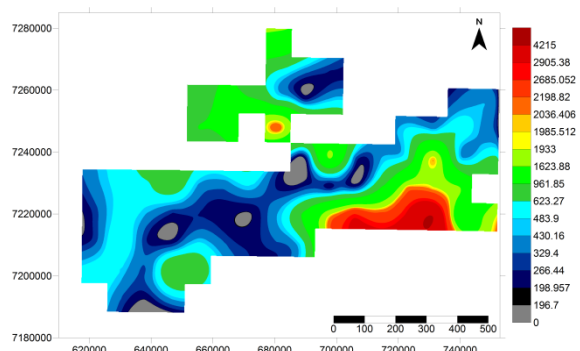


Figura 97: Mapas geoquímicos de (a) U em ppm, (b) V em ppm, (c) W em ppm, (d) Y em ppm, (e) Yb em ppm e (f) Zn em ppm, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.



(a)

Figura 98: Mapa geoquímico de (a) Zr em ppm, nas amostras compostas. Coordenadas UTM, Fuso 22S, SAD69.