

Universidade de São Paulo
Instituto de Geociências

**GEOQUÍMICA MULTIELEMENTAR DE SEDIMENTOS DE CORRENTE NO ESTADO DE
SÃO PAULO: ABORDAGEM ATRAVÉS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA**

Felipe Brito Mapa

Orientadora: Prof^a Dra. Sonia Maria Barros de Oliveira

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do
Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Mapa, Felipe Brito

Geoquímica multielementar de sedimentos de corrente no estado de São Paulo: abordagem através da análise estatística multivariada / Felipe Brito
Mapa. - São Paulo, 2015.

131 p.: il. + CD-ROM

Dissertação (Mestrado) : IGc/USP

Orient.: Oliveira, Sonia Maria Barros

1. Geoquímica de superfície 2. *Background* geoquímico 3. Análise estatística multivariada I.
Título

AGRADECIMENTOS

À orientadora Professora Dr^a Sonia Maria Barros de Oliveira pelos ensinamentos, paciência e disposição.

Ao Instituto de Geociências por me acolher e dar todo o suporte para o crescimento e evolução de um pesquisador.

Ao Serviço Geológico do Brasil por proporcionar toda estrutura e apoio para conclusão deste trabalho.

À toda equipe da SUREG-SP e departamentos da CPRM, pelo convívio e discussões diárias.

À toda equipe do projeto Cassio, Fernanda, Eduardo, Marmos, Melissa, Bruno, Enjolras, Edesio e todos que estão envolvidos na discussão para melhorar nosso futuro.

Aos amigos Clezio, Sergio, Roy, Wagner, Luis, Osni, Flaminga, Alargado, os irmãos Reinaldo e Rudson, Vinicius e Atahualpa, e todo pessoal que ajudou a efetivamente mergulhar nos rios desse imenso Brasil.

À minha família, amigos, amigas, primos, primas, tios, tias, irmão e irmã, pela amizade e irmandade.

Aos meus pais, Marcia e Antonio, Cláudia e Amauri que estão sempre me apoiando e me ajudando quando e aonde for necessário.

À Julia Reid, pelo amor e carinho de todos os dias.

RESUMO

Este trabalho apresenta resultados geoquímicos multielementares de sedimentos de corrente no estado de São Paulo, obtidos através do projeto institucional do Serviço Geológico do Brasil denominado "Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade no Brasil". Dados analíticos de 1422 amostras de sedimento de corrente obtidos por *ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)*, para 32 elementos químicos (Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr), foram processadas e abordadas através da análise estatística uni e multivariada. Os resultados do tratamento dos dados através de técnicas estatísticas univariadas forneceram os valores de *background* geoquímico (teor de fundo) dos 32 elementos para todo estado de São Paulo. A análise georreferenciada das distribuições geoquímicas unielementares evidenciaram a compartimentação geológica da área. As duas principais províncias geológicas do estado de São Paulo, Bacia do Paraná e Complexo Cristalino, se destacam claramente na maioria das distribuições geoquímicas. Unidades geológicas de maior expressão, como a Formação Serra Geral e o Grupo Bauru também foram claramente destacadas. Outras feições geoquímicas indicaram possíveis áreas contaminadas e unidades geológicas não cartografadas. Os resultados da aplicação de métodos estatísticos multivariados aos dados geoquímicos com 24 variáveis (Al, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr) permitiram definir as principais assinaturas e associações geoquímicas existentes em todo estado de São Paulo e correlacioná-las aos principais domínios litológicos. A análise de agrupamentos em modo Q forneceu oito grupos de amostras geoquimicamente correlacionáveis, que georreferenciadas reproduziram os principais compartimentos geológicos do estado: Complexo Cristalino, Grupos Itararé e Passa Dois, Formação Serra Geral e Grupos Bauru e Caiuá. A análise discriminante multigrupos comprovou, estatisticamente, a classificação dos grupos formados pela análise de agrupamentos e forneceu as principais variáveis discriminantes: Fe, Co, Sc, V e Cu. A análise de componentes principais, abordada em conjunto com a análise fatorial pelo método de rotação varimax, forneceram os principais fatores multivariados e suas respectivas associações elementares. O georreferenciamento dos valores de escores fatoriais multivariados delimitaram as áreas onde as associações elementares ocorrem e forneceram mapas multivariados para todo o estado. Por fim, conclui-se que os métodos estatísticos aplicados são indispensáveis no tratamento, apresentação e interpretação de dados geoquímicos. Ademais, com base em uma visão integrada dos resultados obtidos, este trabalho recomenda: (1) a execução dos levantamentos geoquímicos de baixa densidade em todo país em caráter de prioridade, pois são altamente eficazes na definição de *backgrounds* regionais e delimitação de províncias geoquímicas com interesse metalogenético e ambiental; (2) a execução do mapeamento geológico contínuo em escala adequada (maiores que 1:100.000) em áreas que apontam para possíveis existências de unidades não cartografadas nos mapas geológicos atuais.

ABSTRACT

This research introduces multi-element geochemical results from stream sediments samples in São Paulo State, obtained from the institutional project entitled "Low Density Geochemical Mapping in Brazil." A total of 1422 stream sediment samples were collected and 32 chemical elements (Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn and Zr) determined by ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Uni-variate and multivariate statistic analysis were used to explore the data.

The uni-variate statistics results of processed data provided geochemical background values of the 32 elements for São Paulo State. The geo-referenced analysis of uni-element geochemical distributions showed the geological domains of the area. The two main geological provinces of São Paulo, Paraná Basin and Crystalline Basement, stood out clearly at most of the geochemical distributions. Geological units of larger extension, such as Serra Geral Formation and the Bauru Group were also clearly highlighted. Other geochemical features indicated possible contaminated areas and uncharted geological units.

Geochemical multivariate analysis for 24 variables (Al, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn and Zr) allowed to define the main signatures and existing geochemical associations at São Paulo State and its correlation to the main lithological domains. Q mode cluster analysis provided eight groups of geochemically correlated samples, which reproduced the main geo-referenced geological domains from the State: Crystalline Basement, Passa Dois and Itararé Groups, Serra Geral Formation and Bauru and Caiuá Group. The multi-groups discriminant analysis, statistically attested the classification of groups formed by cluster analysis, and determined Fe, Co, Sc, V e Cu as the main discriminant variables. The principal component analysis, discussed along with the factor analysis by varimax rotation method, provided the main multivariate factors and their elemental associations. The geo-referencing of the factorial values of multivariate scores delimited areas where the elementary associations occur and provided multivariate maps for the state.

At last, it was concluded that applied statistical methods are crucial at the treatment, presentation and interpretation of geochemical data. Furthermore, based on an integrated outlook of the results obtained, this study recommends: (1) the application of low density geochemical surveys in the country as a matter of priority, as these surveys are highly effective in defining regional backgrounds and geochemical provinces delineation with metallogenic and environmental interest, and (2) the continuous geological mapping implementation at an adequate scale (greater than 1: 100,000), for areas that indicate possible units not yet mapped in the current geological maps.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 APRESENTAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.3 LOCALIZAÇÃO.....	3
2. MATERIAIS E MÉTODOS	4
2.1 FASE 1 - COLETA DE DADOS GEOQUÍMICOS	4
2.1.1 Planejamento e logística.....	4
2.1.2 Trabalhos de campo	6
2.1.3 Análises laboratoriais.....	6
2.2 FASE 2 - TRATAMENTO DE DADOS GEOQUÍMICOS	7
2.2.1 Controle de qualidade e seleção de variáveis	7
2.2.2 Tratamento estatístico univariado	7
2.2.3 Tratamento estatístico multivariado	8
2.2.4 Integração dos resultados.....	8
3. CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOQUÍMICO	9
3.1 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL	9
3.1.1 Complexo Cristalino.....	11
3.1.2 Bacia do Paraná.....	17
3.2 EXPLORAÇÃO GEOQUÍMICA REGIONAL.....	24
3.3 CONCEITOS BÁSICOS DE GEOQUÍMICA.....	27
4. CONCEITOS DE ESTATÍSTICA APLICADA À PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA.....	29
4.1 ESTATÍSTICA UNIVARIADA.....	29
4.2 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA	34
5. RESULTADOS	39
5.1 RESULTADOS DO CONTROLE DE QUALIDADE DOS DADOS ANALÍTICOS.....	41
5.1.1 Análise de variância das duplicatas de campo	41
5.1.2 Análise de precisão das replicatas de campo.....	42
5.1.3 Análise de gráficos de probabilidade.....	46
5.1.4 Conclusões (Análise Integrada Final).....	46
5.2 RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA UNIVARIADA	51
5.3 RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA	85
5.3.1 Análise de Agrupamentos.....	86
5.3.2 Análise Discriminante	89
5.3.3 Análise de Componentes Principais.....	95
5.3.4 Análise Fatorial.....	98
6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	108
6.1 Resultados univariados e as paisagens geoquímicas.....	108
6.2 Resultados multivariados e as províncias e associações geoquímicas.....	110
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
ANEXO - CD-ROM	

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Estações de amostragem do levantamento executado no Estado de São Paulo.....	5
Figura 3.1: Mapa tectônico geológico do Estado de São Paulo (modificado de Perrota <i>et al.</i> , 2005)	10
Figura 3.2: Mapa tectônico geológico da Província Mantiqueira (modificado de Campos Neto, <i>apud</i> Heilbron <i>et al.</i> ,2004)	11
Figura 3.3: Mapa geológico simplificado e coluna estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani, 2004)	12
Figura 3.4: Média e amplitudes dos teores dos principais elementos menores em rochas normais (Rose, Hawkes e Webb, 1979).....	28
Figura 4.1: Boxplot (Andriotti, 2010).....	31
Figura 4.2: Gráfico de precisão (Thompson & Howarth, 1978).....	33
Figura 5.0: Mapa tectônico geológico do estado de São Paulo e os principais domínios (modificado de Perrota <i>et. al.</i> , 2005).....	40
Figura 5.1a/b/c: Gráficos de precisão das replicatas de laboratório para 32 elementos analisados em sedimentos de corrente	43
Figura 5.1d/e/f/g: Gráficos Q-QPLOT da distribuição lognormal de 32 elementos analisados em sedimentos de corrente	47
Figura 5.2: Variação do <i>background</i> para 32 elementos no Estado de São Paulo (n=1422).....	52
Figura 5.3: Distribuição do Alumínio nos sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	53
Figura 5.4: Distribuição do Bário em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	54
Figura 5.5: Distribuição do Berílio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	55
Figura 5.6: Distribuição do Cálcio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	56
Figura 5.7: Distribuição do Cério em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	57
Figura 5.8: Distribuição do Cobalto em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	58
Figura 5.9: Distribuição do Cromo em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	59
Figura 5.10: Distribuição do Césio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	60
Figura 5.11: Distribuição do Cobre em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	61
Figura 5.12: Distribuição do Ferro em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	62
Figura 5.13: Distribuição do Gálio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	63
Figura 5.14: Distribuição do Háfnio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	64
Figura 5.15: Distribuição do Potássio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	65
Figura 5.16: Distribuição do Lantânio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	66
Figura 5.17: Distribuição do Magnésio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	67
Figura 5.18: Distribuição do Manganês em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	68
Figura 5.19: Distribuição do Molibdênio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	69
Figura 5.20: Distribuição do Nióbio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	70
Figura 5.21: Distribuição do Níquel em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	71
Figura 5.22: Distribuição do Fósforo em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	72
Figura 5.23: Distribuição do Chumbo em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	73
Figura 5.24: Distribuição do Rubídio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	74
Figura 5.25: Distribuição do Escândio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	75
Figura 5.26: Distribuição do Estanho em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	76
Figura 5.27: Distribuição do Estrôncio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	77
Figura 5.28: Distribuição do Tório em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	78
Figura 5.29: Distribuição do Titânio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	79
Figura 5.30: Distribuição do Urânio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	80
Figura 5.31: Distribuição do Vanádio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	81
Figura 5.32: Distribuição do Ítrio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	82
Figura 5.33: Distribuição do Zinco em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	83
Figura 5.34: Distribuição do Zircônio em sedimentos de corrente no Estado de São Paulo.....	84
Figura 5.35: Amostras de sedimento de corrente classificadas em função do ambiente geológico.....	85
Figura 5.36: Matriz de correlação (n=1422).....	86
Figura 5.37: Dendograma em modo R mostrando classificação de variáveis por correlação.....	87
Figura 5.38: Dendograma em modo Q mostrando classificação de amostras por similaridade (A/B- 6 e 8 Grupos).....	87
Figura 5.39: Distribuição dos grupos de amostras, classificados por análise de agrupamentos em modo Q.....	89
Figura 5.40: (A) Coordenadas das correlações das variáveis (B) Coordenadas dos centroides dos grupos.....	91
Figura 5.41: Análise discriminante multigrupos aplicada em grupos definidos por compartimento geológico.....	91
Figura 5.42: (A) Coordenadas das correlações das variáveis (B) Coordenadas dos centróides dos grupos.....	93

Figura 5.43: Análise discriminante multigrupos aplicada em grupos definidos por análise de agrupamentos (modo Q)	94
Figura 5.44: Coordenadas das variáveis no domínio CP1 x CP2	96
Figura 5.45: Coordenadas de amostras na análise de componentes principais em função de CP1 x CP2.....	96
Figura 5.46: Coordenadas das variáveis em função dos primeiro e segundo fatores.	99
Figura 5.47: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 1 para área do estado de São Paulo	100
Figura 5.48: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 2 para área do estado de São Paulo	100
Figura 5.49: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 3 para área do estado de São Paulo	101
Figura 5.50: Coordenadas das variáveis em função dos primeiro e segundo fatores.	102
Figura 5.51: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 1 para área da Bacia do Paraná.....	103
Figura 5.52: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 2 para área da Bacia do Paraná.....	103
Figura 5.53: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 3 para área da Bacia do Paraná.....	104
Figura 5.54: Coordenadas das variáveis em função dos primeiro e segundo fatores.	105
Figura 5.55: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 1 para área do Complexo Cristalino	106
Figura 5.56: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 2 para área do Complexo Cristalino	106
Figura 5.57: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 3 para área do Complexo Cristalino	107
Figura 5.58: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 4 para área do Complexo Cristalino	107
Figura 6.1a/b: Distribuição dos grupos obtidos pela análise de agrupamentos e suas relações com os compartimentos geológicos	111
Figura 6.2: Box Plot do Ferro para os grupos de amostras discriminados por análise de discriminante multigrupos	113
Figura 6.3: Box Plot comparativo do Al, Mn e Ti para os grupos 1, 2/3, 4 e 6.....	114
Figura 6.4: <i>Boxplot</i> comparativo do Al, Ti, Co, Nb, Cu, V, Cr, Zr para os grupos 1A, 1B, 4A e 4B	116
Figura 6.5: <i>Boxplot</i> comparativo do Pb, Rb, La, Th, U, Ce, Zn e Cs para os grupos 6, 1 e 4	117

1. INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A aplicação de métodos quantitativos na Geologia é antiga e remonta ao Sec. XVI, mas foi só a partir do Séc. XX que o enfoque quantitativo ganhou força, com a proposta de amostragem geológica em base probabilística de William C. Krumbein, que introduz os modelos "processo-resposta". A partir de 1940, com o entendimento das relações de causa e efeito para explicação dos processos geológicos, a geologia matemática avançou na área da geologia aplicada principalmente no ramo da pesquisa mineral de óleo e gás. Até então a geologia era considerada uma ciência baseada em interpretações qualitativas dos fenômenos geológicos (Landim, 2011).

A evolução tecnológica dos computadores e equipamentos de laboratório nas últimas décadas proporcionou a aquisição de enorme quantidade de dados quantitativos, tornando a geomatemática uma ferramenta fundamental e indispensável para o tratamento e interpretação dos dados adquiridos. Atualmente, a quantificação nas geociências envolve diversas aplicações, dentre as quais podemos citar: a estimativa de reservas minerais e níveis de contaminação em aquíferos e zonas urbanas; a determinação de *background* e zonas anômalas na exploração mineral; o estabelecimento de relações entre as variáveis disponíveis visando à simplificação dos problemas estudados e à diminuição dos custos de pesquisa; e estudos que envolvem aplicações de Sistemas de Informação Geográfica (Andriotti, 2003).

Importante área das ciências da Terra, a exploração geoquímica se ocupa da aquisição de dados químicos quantitativos em diferentes materiais da crosta terrestre. Em um levantamento geoquímico de superfície, a enorme massa de dados adquiridos necessita de tratamento matemático adequado, de modo que os métodos estatísticos se tornaram uma ferramenta indispensável para tratamento e interpretação dos dados. A determinação de valores anômalos, limiares (*threshold*) e teor de fundo (*background* geoquímico), indicadores básicos de uma distribuição geoquímica unielementar, são baseados na análise estatística univariada de distribuição dos dados, cujos resultados definem parâmetros estatísticos básicos tais como média, desvio padrão, variância, mediana, percentis, quartis e intervalos interquartis. Ao estudar o comportamento de apenas uma variável química, a manipulação dos dados é feita através de métodos estatísticos univariados.

Entretanto, é comum que dezenas de elementos químicos (variáveis) sejam analisadas em centenas a milhares de amostras geológicas, formando uma matriz de dados numéricos complexa, cujo entendimento só é possível através da aplicação de métodos estatísticos multivariados. Como os fenômenos geológicos resultam de diversos fatores condicionantes, o seu entendimento é facilitado quando os dados adquiridos são submetidos a um tratamento

quantitativo multidimensional. Neste caso, a análise estatística multivariada dos dados torna-se uma ferramenta importante para o entendimento desses processos. A estatística multivariada se ocupa da análise de conjuntos de dados de diversas medidas (variáveis) obtidas para uma mesma amostra, considerando, na sua solução, não apenas as características individuais de cada uma das variáveis, mas também as relações existentes entre as variáveis consideradas (Andriotti, 1999).

Davis (2002) ressaltou que os métodos multivariados permitem ao pesquisador manipular diversas variáveis simultaneamente, porém sua estrutura teórica e metodologia operacional são complexas, apresentando, por vezes, resultados sem significado real com o problema a ser verificado. De qualquer maneira, são métodos promissores para análise de dados geoquímicos, pois as situações geoquímicas envolvem um conjunto complexo de fatores atuando no sistema, sendo impossível isolá-los e estudá-los separadamente. Dentre as dezenas de técnicas multivariadas disponíveis, as técnicas mais comumente usadas na análise de dados geoquímicos são: análise de agrupamento, análise de componentes principais, análise fatorial e análise discriminante.

O Serviço Geológico do Brasil está executando em todo o território nacional o projeto Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade. Esse projeto avalia as composições químicas do substrato rochoso, solos, águas de superfície e subterrâneas, visando disponibilizar dados e informações para a pesquisa de novos depósitos minerais, fertilidade natural para a agricultura, e fontes de contaminações naturais e antropogênicas. Este levantamento segue o protocolo do projeto IGCP-259-360 da *UNESCO-IUGS* (Darnley *et al.*, 1995). O levantamento foi executado em todo estado de São Paulo entre 2010 e 2013 e compreendeu a fase de coleta de campo e análises laboratorial. Foram amostradas e analisadas para diversos parâmetros químicos e físico-químicos 1469 estações de sedimento de corrente e água superficial de drenagem e 376 estações de solo.

Este trabalho apresenta os resultados geoquímicos de 1422 amostras de sedimento de corrente do levantamento executado em todo estado de São Paulo. Para a interpretação dos resultados e compreensão adequada da distribuição geoquímica, os resultados analíticos serão tratados pelos métodos estatísticos multivariados que tradicionalmente fazem parte da manipulação e tratamento de dados geoquímicos, tais como análise de agrupamentos, discriminante, componentes principais e fatorial. Os resultados da análise multivariada serão confrontados com o conhecimento dos processos geológicos da área, a fim de estabelecer províncias, associações e assinaturas geoquímicas consistentes e, conseqüentemente, áreas favoráveis à pesquisa mineral e ambiental para todo estado de São Paulo.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos desse trabalho são:

- Apresentação da distribuição geoquímica unielementar de sedimentos de corrente e definição dos valores de *background* geoquímico para todo Estado de São Paulo.
- Aplicação da análise estatística multivariada aos dados geoquímicos de sedimento de corrente e interpretação dos resultados obtidos com base no ambiente geológico-geotectônico do estado de São Paulo.
- Definição de províncias geoquímicas, suas associações e assinaturas geoquímicas e áreas de interesse para pesquisa mineral e ambiental no estado de São Paulo, em escala 1:1.000.000.

1.3 LOCALIZAÇÃO

A área de estudo desse trabalho compreende todo estado de São Paulo. Ele está situado na região Sudeste do Brasil e faz fronteira com os estados de Minas Gerais a norte, Paraná a sul, Rio de Janeiro a nordeste e Mato Grosso do Sul a oeste, além do Oceano Atlântico a leste (**Figura 1.1**). Sua área é de 248.222,362 km², equivalente a 2,9% da superfície do Brasil (IBGE, 2014). É o estado com a maior população do Brasil: são mais de 40 milhões de habitantes distribuídos em 645 municípios.



Figura 1.1: Mapa de localização da área de estudo

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi executado em duas etapas: (1) etapa de coleta dos dados geoquímicos, na qual foram executados o levantamento de campo e as análises laboratoriais; (2) etapa de tratamento dos dados, no qual foi executada manipulação e tratamento estatístico dos dados e a interpretação e discussão dos resultados. A fase dois é o enfoque deste trabalho, porém será feita uma introdução geral do projeto.

2.1 FASE 1 - COLETA DE DADOS GEOQUÍMICOS

Os dados geoquímicos de sedimento de corrente utilizados nesse estudo são provenientes do projeto institucional do Serviço Geológico do Brasil (CPRM). A seguir serão apresentados os materiais e métodos utilizados durante esta fase.

2.1.1 Planejamento e logística

O projeto no estado de São Paulo foi executado no âmbito do Departamento de Gestão Territorial (DEGET) e da Gerência de Geologia e Recursos Minerais (GEREMI), ambos domínios da Superintendência Regional de São Paulo (SUREG-SP). O projeto teve início em dezembro de 2009, com a fase de campo terminando em janeiro de 2013 e a fase analítica terminando em julho de 2013. O projeto contou com recursos financeiros do Plano de Aceleração do Crescimento (PAC) do Governo Federal, na ação Levantamento Geoquímicos. Foram fornecidos todos os materiais necessários para a fase de campo e laboratório, tais como caminhonetes, computadores, GPS (*Global Positioning System*), equipamentos de segurança e outros materiais diversos, além de recursos humanos qualificados, tais como geólogo, técnico de mineração, estagiário estudante de geologia e auxiliar de campo. Durante o período de coleta de amostras, a fase de campo foi precedida pela fase de preparação para o campo, onde era feito o planejamento das estações de amostragem e a logística de amostragem. O planejamento das amostras de materiais de drenagens (sedimento de corrente de leito ativo) foi feito de modo que representasse uma área de captação entre 100 e 200 km². A logística de amostragem foi executada por macro bacia hidrográfica (ex: Bacias do Tietê, Paranapanema, Paraíba do Sul). Foram amostradas 1422 bacias de captação, visualizadas na **Figura 2.1**.

Projeto Geoquímica de Baixa Densidade do Estado de São Paulo
Sedimento de Corrente - Bacias Amostradas (n=1422)

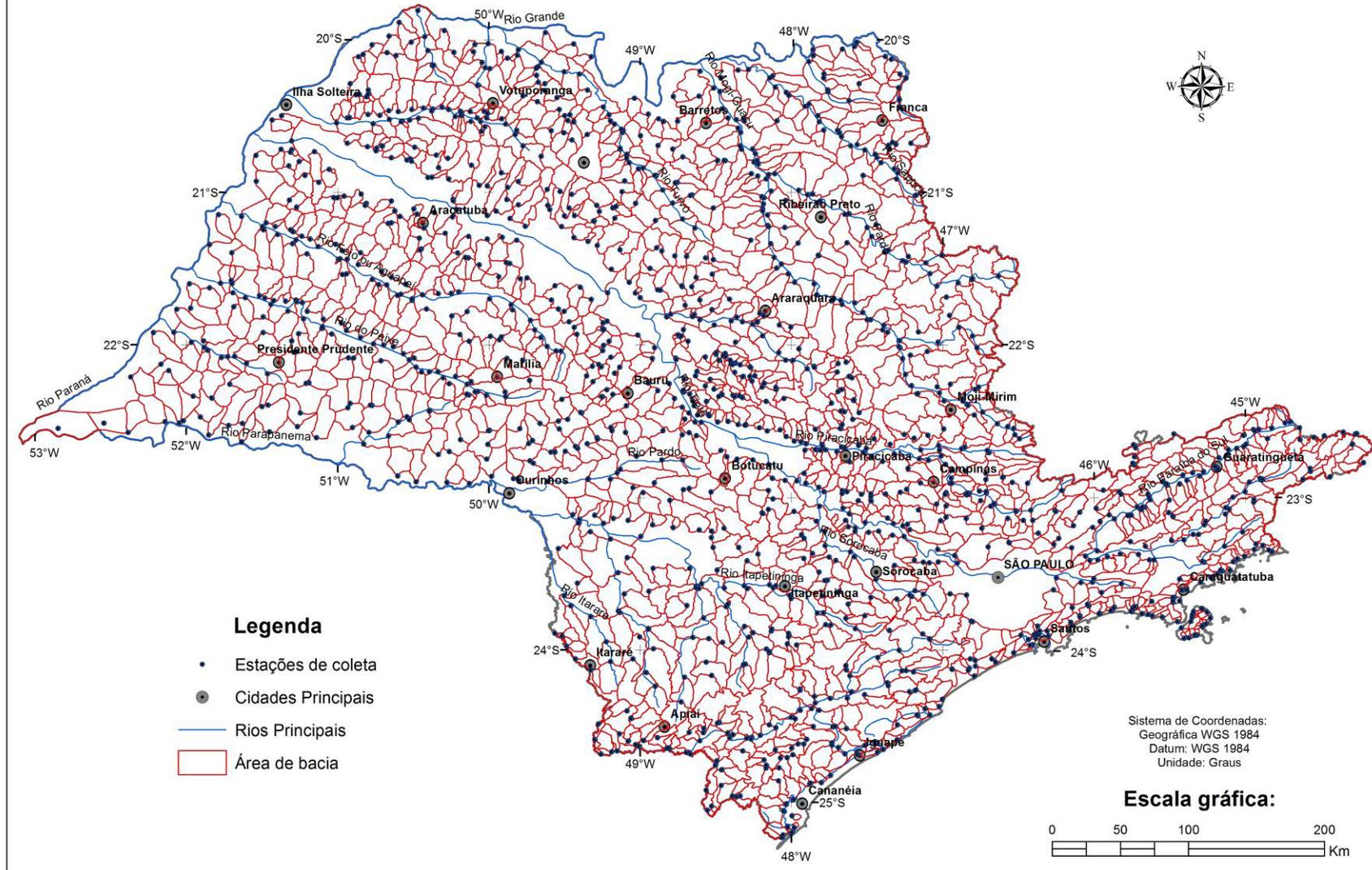


Figura 2.1: Estações de amostragem do levantamento executado no Estado de São Paulo

2.1.2 Trabalhos de campo

O trabalho de campo inicia-se com a visita as estações de amostragem previamente planejadas. Em cada estação visitada são tomadas as medidas das coordenadas geográficas através do GPS e preenchidas cadernetas de campo com informações sobre as características do local e da amostra. Em sequência, é executada a amostragem dos materiais de drenagem. O procedimento de coleta de sedimento de corrente é feito em canal ativo da drenagem, abaixo do nível de água (drenagens com água corrente), preferencialmente nos trechos retilíneos, ou em trechos de turbidez moderada em que se acumule a fração fina, em quantidade suficiente para as análises planejadas (aproximadamente dois quilogramas). Para melhor homogeneização, a amostra é composta, ou seja, o material é coletado em pontos distintos da drenagem, preferencialmente numa faixa em torno de cem metros ao longo da drenagem, a montante do acesso. A coleta é executada com a mão ou com auxílio de canecas de plástico, sendo, peneiradas, *in loco*, em peneiras de *nylon* comerciais com trama de 1mm para redução da quantidade de material grosso. O material fino peneirado úmido é disposto em bacia plástica convencional e posteriormente são acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificados. O material grosso é descartado. Para o posterior controle de qualidade, em 10% das estações de amostragem coletadas, são coletadas amostras duplicatas, ou seja, é executado um novo procedimento de amostragem e coletada uma nova amostra, a montante da amostra original. As amostras são armazenadas em caixas e transportadas até o laboratório.

2.1.3 Análises laboratoriais

Após o retorno da etapa de campo, 1422 amostras foram encaminhadas ao laboratório SGS-GEOSOL, onde foram preparadas com secagem em estufa a 50°C e peneiramento a 80 *mesh* após homogeneização. Depois, foram pulverizadas a 150 *mesh* e digeridas com água régia a quente. Posteriormente foram analisadas por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma (ICP-AES) e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para 53 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, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pd, Pb, Pt, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Tl, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr).

2.2 FASE 2 - TRATAMENTO DE DADOS GEOQUÍMICOS

As 1422 análises químicas (amostras) analisadas para 53 elementos químicos (variáveis) foram organizadas em tabelas e processadas por métodos estatísticos. O tratamento estatístico foi feito com os softwares Microsoft Excel 2010, StatSoft Statistica 10 e Addinsoft XLSTAT 2015.

Os mapas geoquímicos foram elaborados com o software ESRI ArcGIS 10, através da interpolação dos dados pelo método IDW (*Inverse Distance Weighted*). A interpolação por IDW determina os valores dos pontos usando uma combinação linear ponderada dos pontos amostrados. O peso de cada ponto é o inverso de uma função da distância. O IDW é uma das técnicas de interpolação mais usadas para pontos espalhados espacialmente. Por ser um método computacional de execução rápida, a definição dos pesos para a ponderação linear é feito de uma maneira simplista (Marcuzzo *et al*, 2011). Isso resulta em curvas de tendência mais realistas. A quantidade de pontos próximos utilizados na interpolação foi doze e o parâmetro de potência foi dois.

2.2.1 Controle de qualidade e seleção de variáveis

Para a aplicação das técnicas estatísticas, foi feito rigoroso controle de qualidade (análise crítica) dos dados analíticos. Foram extraídos dos boletins analíticos 120 pares de duplicatas de campo e 76 pares de replicatas de laboratório. O tratamento abordou a análise de variância entre amostras duplicatas e suas originais, a análise gráfica de controle de qualidade (gráfico de precisão) entre as replicatas de laboratório e sua original e, por fim, análise de gráficos de probabilidade *Q-QPLOT*. Os resultados desse controle permitiram selecionar os elementos que possuem maior confiabilidade dos resultados. Foram descartados 21 elementos para os estudos univariados e 29 para os multivariados. Os resultados desse controle e os diferentes critérios adotados para seleção das variáveis nos estudos uni e multivariados estão no Capítulo 5 (Resultados).

2.2.2 Tratamento estatístico univariado

Os métodos univariados foram processados com 1422 amostras e 32 variáveis (Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr). Os métodos empregados no tratamento foram: análise descritiva de estimadores estatísticos (média, desvio padrão, variância, mediana, quartis e intervalo interquartil), análise de gráficos *boxplot*, histogramas e tabela de percentis. Os cálculos foram efetuados com os dados brutos. Os conceitos e métodos utilizados estão descritos no Capítulo 4 e os respectivos resultados estão no Capítulo 5.

2.2.3 Tratamento estatístico multivariado

Os métodos multivariados foram processados com 1422 amostras e 24 variáveis (são excluídas da relação univariada os elementos Be, Ca, Hf, K, Mg, Mo, P e Sn). Os métodos multivariados empregados foram: análises de agrupamentos, discriminante, componentes principais e fatorial. Os cálculos foram efetuados com os dados brutos, exceto na análise fatorial, onde os dados foram transformados em logaritmo natural para obtenção de normalidade. Os conceitos e métodos utilizados estão descritos no Capítulo 4 e os respectivos resultados, no Capítulo 5.

2.2.4 Integração dos resultados

Os dados integrados estão dispostos em tabelas, gráficos e principalmente em mapas geoquímicos, apresentados no Capítulo 5 (Resultados). Os intervalos de classe dos mapas geoquímicos unielementares foram definidos pelos valores mínimo, primeiro quartil, mediana, terceiro quartil, limiar de anomalia e máximo (método do *boxplot*), de modo que 5 classes de valores brutos estão representadas nos mapas univariados.

Nos mapas geoquímicos multielementares (mapas de escores fatoriais), os limites de classe foram definidos pelos valores de escores mínimo, percentil 10, 25, 35, 50, 65, 75, 90, 92, 98 e máximo, de modo que 12 classes de escores fatoriais estão representadas nos mapas multivariados. Os valores de *background* foram definidos pelo intervalo interquartil, com o valor médio representado pela mediana.

Os procedimentos e diagramas estatísticos utilizados para o tratamento, apresentação, integração e interpretação dos dados seguem abordagem de Grunsky (2010). Os valores de "CONAMA 2004", "QRT NOAA 2008" e "CLARKE NA CROSTA", utilizados nas tabelas de estatísticas descritivas dos mapas geoquímicos unielementares são extraídas de BRASIL (2004), Buchman (2008) e Wedepohl (1995), respectivamente.

3. CONTEXTO GEOLÓGICO E GEOQUÍMICO

3.1 CONTEXTO GEOLÓGICO REGIONAL

O território do estado de São Paulo está inserido dentro da plataforma sul-americana e as rochas que o compõem retratam um tempo geológico bastante amplo e descontínuo, do Arqueano ao Holoceno (Bistrichi *et al.*, 1981). Basicamente, a área do estado está dividida em duas grandes unidades geotectônicas da plataforma (**Figura 3.1**):

- A. a leste, o Complexo Cristalino pré-cambriano que representa o embasamento da plataforma, composto predominantemente por rochas metamórficas e ígneas de origem e evolução complexa.
- B. a oeste, a Bacia do Paraná paleo-mesozóica, que representa a cobertura da plataforma e é composta predominantemente por rochas sedimentares e rochas vulcânicas e sub-vulcânicas básicas a ácidas da Formação Serra Geral;

O Complexo Cristalino está inserido no segmento central da Província da Mantiqueira. Esta foi definida por Almeida *et al.* (1981) e sua extensão, com mais de 3.000 km de comprimento e paralela a costa brasileira, estende-se desde o paralelo 15° S, na Bahia, até o Uruguai. O segmento central da Província Mantiqueira (**Figura 3.2**), também denominado de Cinturão Ribeira, compreende um segmento crustal paralelo à linha costeira do sudeste brasileiro, entre o oceano atlântico e a borda leste da Bacia do Paraná, composto por terrenos ígneos e metamórficos diversos, que foram amalgamados, deformados e metamorizados durante a Orogenia Brasileiro-Pan-Africana (evento compreendido entre o Neoproterozoico e o início do Paleozoico).

A Bacia do Paraná constitui uma extensa região sedimentar da América do Sul, abrigando dentro de seus limites uma sucessão sedimentar-magmática com idades entre o Neo-Ordoviciano e o Neo-Cretáceo (Milani, 2004). Geograficamente, a bacia inclui porções territoriais do Brasil meridional, Paraguai oriental, nordeste da Argentina e norte do Uruguai, numa área que ultrapassa 1.500.000 km² (**Figura 3.3**). As unidades presentes no estado de São Paulo compreendem os Grupos Itararé, Guatá, Passa Dois, São Bento, Bauru e Caiuá.

Nesta seção serão apresentadas as principais unidades e litotipos que compõem o Embasamento pré-cambriano e a Bacia do Paraná no estado de São Paulo. A descrição das unidades tem como objetivo auxiliar a interpretação dos resultados geoquímicos de sedimento de corrente, uma vez que as respostas da geoquímica de superfície devem refletir as composições químicas e mineralógicas das rochas que são desagregadas e drenadas pelos rios atuais.

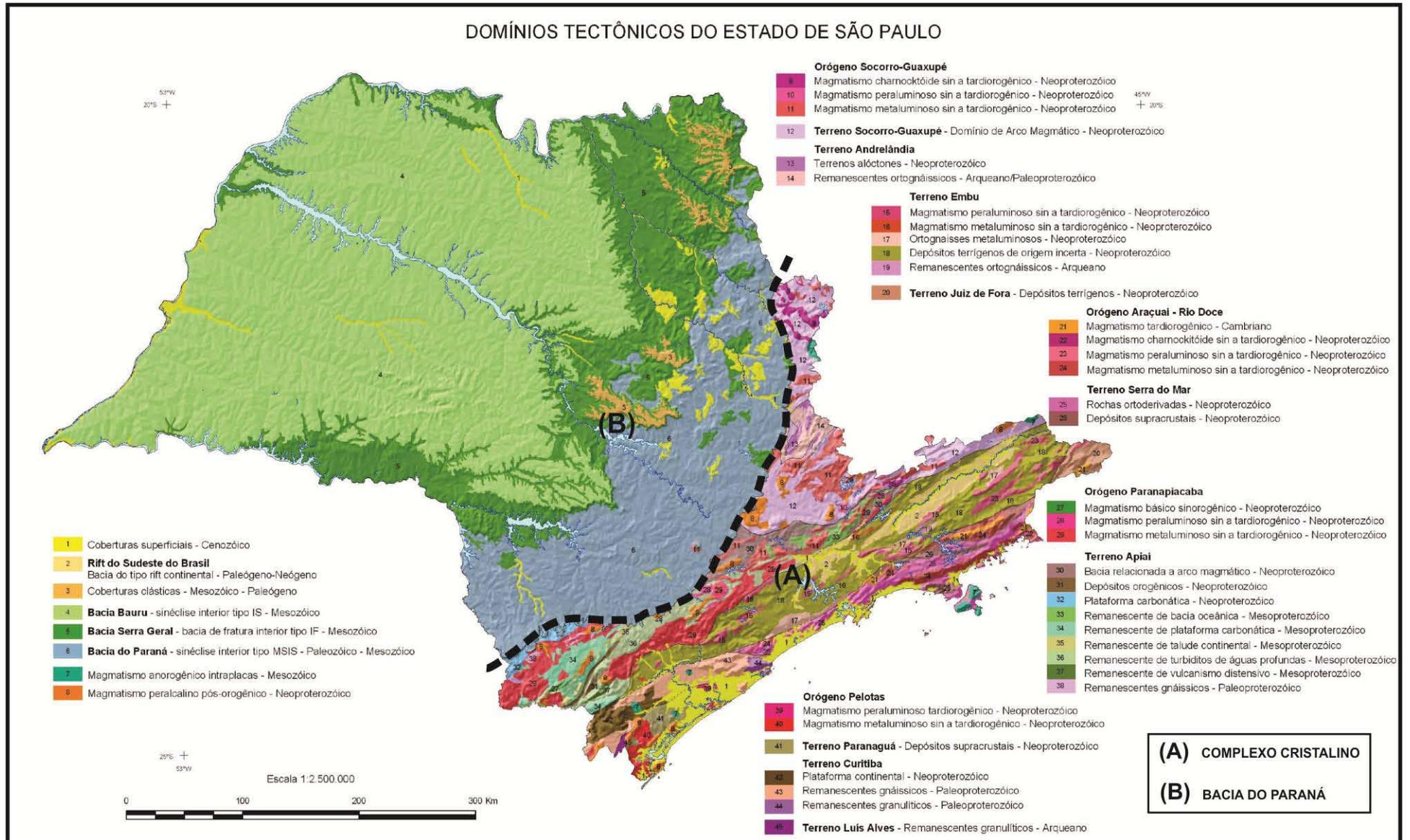


Figura 3.1: Mapa tectônico geológico do estado de São Paulo (modificado de Perrota *et. al.*, 2005)

3.1.1 Complexo Cristalino

O Complexo Cristalino é o termo usualmente utilizado no estado de São Paulo para definir a área do Cinturão Ribeira que aflora no estado. A divisão tectônica-estratigráfica do Cinturão Ribeira ainda é intensamente discutida pelos pesquisadores que estudam a região. Atualmente, o Cinturão Ribeira é reconhecido pela presença de diversos blocos retrabalhados de origens distintas, incluindo rochas antigas de embasamento alóctones, suítes de rochas vulcanossedimentares mesoproterozóicas e neoproterozóicas e suítes de granitóides intrusivos de afinidade diversa (Faleiros *et al.*, 2012).

No sul do estado de São Paulo, o Complexo Cristalino é formado, de leste para oeste, pelos terrenos Paranaguá, Luis Alves, Curitiba e Apiaí. No norte do estado, o Complexo Cristalino é formado, de leste para oeste, pelos terrenos Costeiro, Embu, São Roque e pela Nappe Socorro-Guaxupé. Os limites entre os terrenos são representados por lineamentos NE-SW expressivos e classificadas como falhas de empurrão ou zonas de cisalhamento obliquas transpressivas (Heilbron *et al.*, 2004). A divisão dos terrenos na Província Mantiqueira Central pode ser vista na **Figura 3.2**.

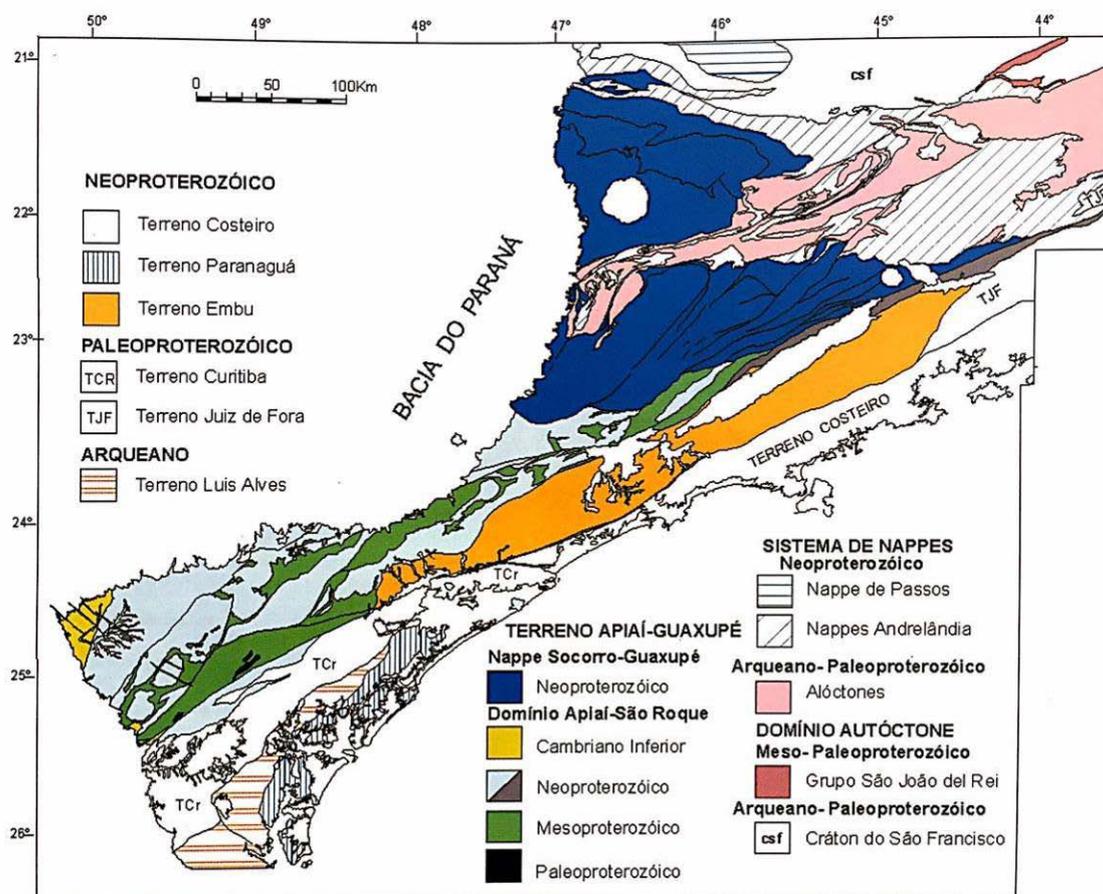


Figura 3.2: Mapa tectônico geológico da Província Mantiqueira (modificado de Campos Neto, *apud* Heilbron *et al.*, 2004)

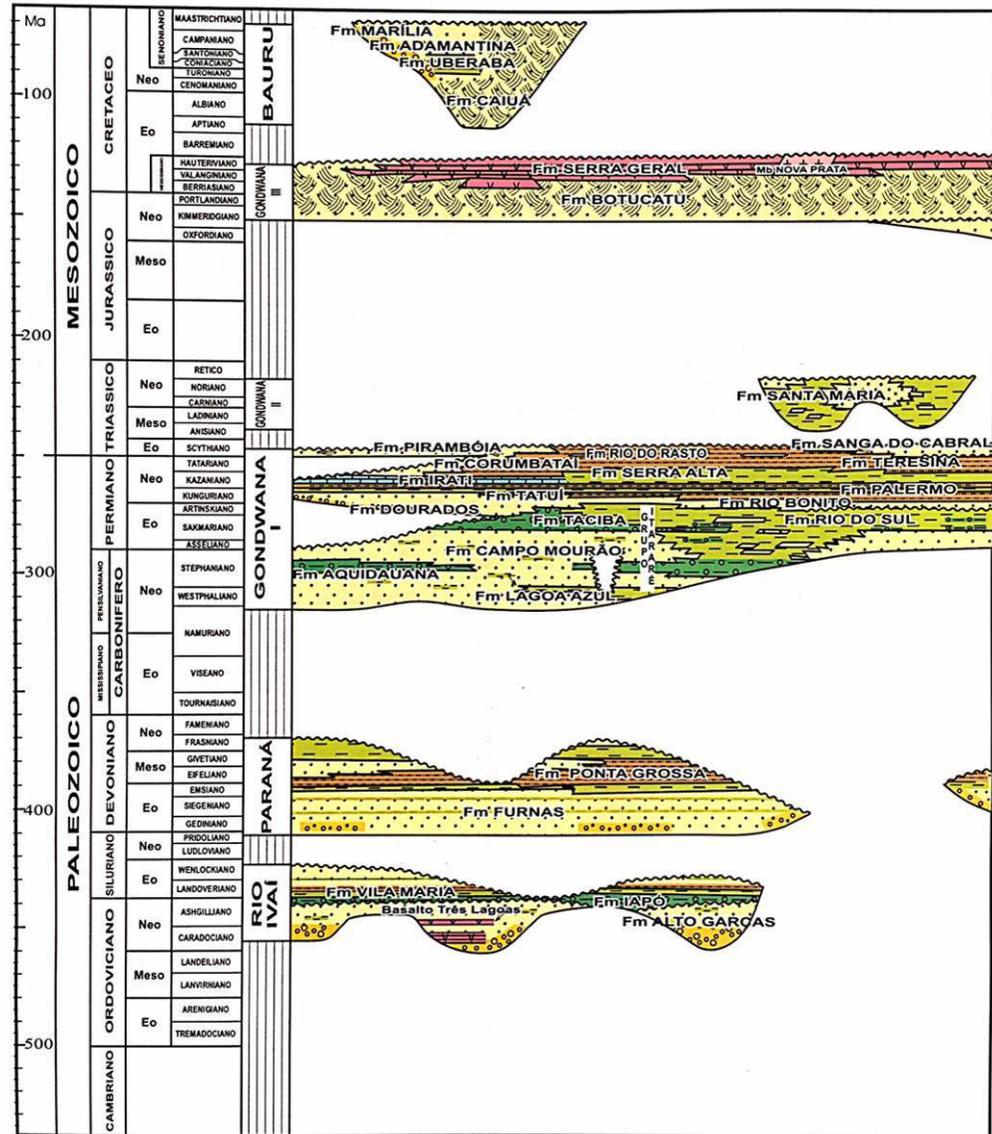
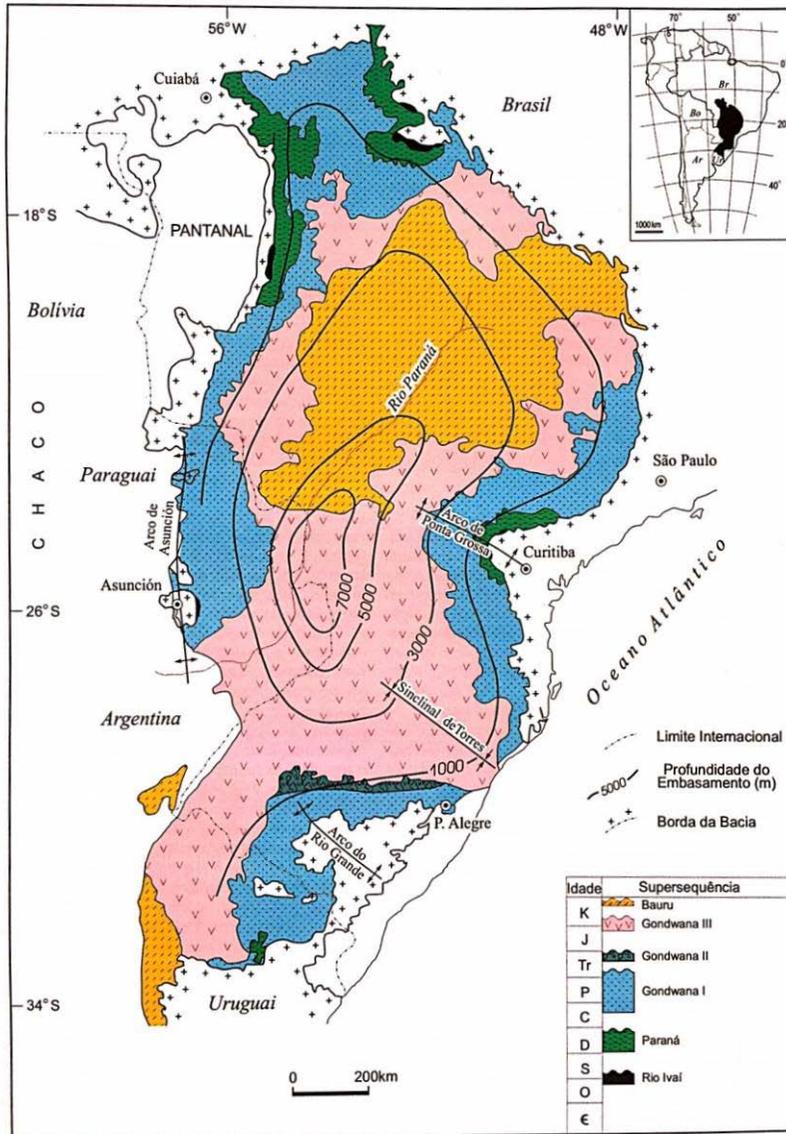


Figura 3.3: Mapa geológico simplificado e coluna estratigráfica da Bacia do Paraná (Milani, 2004)

Embasamento Arqueano e Paleoproterozóico

No sul do estado, as unidades de maior expressão afloram nos terrenos Luis Alves (Complexo Granulítico de Santa Catarina, Complexo Serra Negra) e Curitiba (Complexo Atuba e Complexo Itatins). As exposições de embasamento paleoproterozóico no Terreno Apiaí são raras e se restringem a núcleos de ortognaisses peralcalinos, em geral de composição sienogranítica (Faleiros *et al.*, 2012).

O Complexo Granulítico de Santa Catarina é composto por biotita-(anfibólio) ortognaisses e migmatitos. São rochas que apresentam, em geral, composições granodiorítica, tonalítica, quartzo diorítica e diorítica (Hartmann *et al.*, 1979). O Complexo Serra Negra é representado por rochas ortoderivadas, metamorfisadas na fácies granulito, compostos predominantemente por charnockitos, enderbitos e charnoenderbitos (Kaul e Teixeira, 1982).

No Complexo Atuba predominam rochas gnáissicas e litotipos como biotita gnaisses, hornblenda gnaisses de composição granodiorítica a monzogranítica (Siga Jr. *et al.*, 1995). O Complexo Itatins, denominado por Silva *et al.* (1977), ocorre como um corpo de formato irregular, no litoral sul de São Paulo, desde o município de Peruíbe até Itariri, acompanhando a serra de Itatins. Predominam granulitos enderbíticos a charnoenderbíticos de estrutura gnáissica. A mineralogia é composta por hiperstênio, plagioclásio, biotita titanífera, microclínio, quartzo e hornblenda. Ocorrem também kinzigitos e gnaisses kinzigíticos (sillimanita-biotita-granada gnaisses) com anfibolitos, metabasitos e rochas calcissilicáticas.

No norte do estado afloram unidades dos terrenos: Socorro-Guaxupé (Complexo Amparo, Ortognaisse Serra Negra, Complexo São Gonçalo do Sapucaí e Suíte Serra de São Gonçalo), Embu (Complexo Capivari) e Juiz de Fora (Suíte Quirino).

O Complexo Amparo é composto por migmatitos ortoderivados com leucossomas e melanossomas bem desenvolvidos. Dados químicos indicam filiação calcialcalina para os migmatitos (Basei *et al.* 1986). O Ortognaisse Serra Negra é composto por (hornblenda)-biotita leucogranitóides gnáissicos, parcialmente migmatíticos, compreendidos em uma série calcialcalina com composição que varia de quartzo-diorito a granito, com predominância de termos tonalíticos (Campos Neto, 1991). A Suíte Serra de São Gonçalo compreende (hornblenda)-biotita ortognaisse de composição granítica ou granodiorítica (Perrotta, 1991).

O Complexo Rio Capivari aflora entre os municípios de São José dos Campos e Paraibuna e compreende uma estreita faixa de migmatitos com mesossoma de biotita-hornblenda gnaisses de composição quartzo diorítica-tonalítica (Fernandes, 1991). A Suíte Quirino aflora numa pequena porção localizada na divisa com o Rio de Janeiro. É composta por hornblenda gnaisses, hornblenda biotita gnaisses e biotita granitóides homogêneos. Rochas anfibolíticas ocorrem localmente. Heilbron (1993) reconheceu duas associações principais, uma de composição granodiorítica a tonalítica e outra de composição monzonítica a granodiorito-granítica.

Unidades Mesoproterozóicas

As principais unidades mesoproterozóicas no estado compreendem as sequências metassedimentares do Terreno Apiaí e do Terreno São Roque. Estende-se por toda área sul do estado, desde a cidade de Apiaí até a cidade de Atibaia. Compreendem faixas alternadas e orientadas na direção NE/SW. A principal unidade do Terreno Apiaí é o Supergrupo Açungui. No Terreno São Roque, a principal unidade é o Grupo Serra do Itaberaba.

O Supergrupo Açungui é dividido em Formação Água Clara (Marini *et al.*, 1967), Grupo Votuverava (Bigarella e Salamuni, 1958), Sequência Serra das Andorinhas (Campanha, 1991), e Grupo Lajeado (Campanha *et al.*, 1985). Na base ocorre o Grupo Votuverava, dividido em Formações Perau, Rubuquara, Nhuguara, Piririca e Ribeirão das Pedras. Compreendem metassedimentos diversos de origem vulcanosedimentar, tais como metapelitos, xistos, filitos, filitos carbonosos, rítmicos, metacherts, metassiltitos, metarenitos finos ferruginosos ou manganíferos, quartzitos, metarritmitos, metavulcânicas, metavulcanoclásticas básicas, metargilitos e metaconglomerados polimíticos (Faleiros *et al.*, 2012). Na Formação Perau, ocorrem acumulações de Cu, Pb, Zn, Au, Ag e barita. Dados litogeoquímicos indicam afinidades químicas de fundo oceânico em transição a toleítos de arco de ilha (Daitx, 1996). No topo do Supergrupo Açungui ocorre o Grupo Lajeado, o qual é dividido nas Formações Betari, Bairro da Serra, Água Suja, Mina de Furnas, Serra da Boa Vista, Passa Vinte e Gorutuba. Compreendem metassedimentos diversos de origem predominantemente oceânica como: metarritmitos, calcixistos, metassiltitos e filitos homogêneos, calcarenitos, calcilitos e metacalcários calcíticos, mármore calcíticos cinzas, metarenitos, metassiltitos e filitos; metacalcários bandados calcíticos e dolomíticos, metarritmitos metassiltitos, metarenitos filitos, calcifilitos, mármore e rochas calcissilicáticas. Na Formação Mina de Furnas ocorrem mineralizações sulfetadas polimetálicas de Pb-Zn-Ag (Faleiros *et al.*, 2012).

No Terreno São Roque, ocorre a sequência metavulcano-sedimentar do Grupo Serra do Itaberaba. Esta unidade é caracterizada por rochas metabásicas com afinidades de toleítos de fundo oceânico. Ocorrem também, da base para o topo, metavulcânicas andesíticas e riolíticas (arco de ilhas) intercalados em metatufos, metapelitos e metapsamitos imaturos (Juliani, 1993; Juliani & Beljavskis, 1995). Segundo Juliani *et al.* (Geologia da Folha Leste de Atibaia (SF-23-Y-D-I)-Escala 1:100.000. Programa Geologia do Brasil-Levantamentos Geológicos Básicos IGc- USP/CPRM/MME-SGMTM, não publicado apud Perez-Aguilar *et al.*, 2013), o Grupo São Roque é dividido em quatro unidades: uma unidade basal metavulcano-sedimentar composta por metabasitos e metassedimentos carbonáticos (Formação Pirapora do Bom Jesus), unidade de metaconglomerados polimíticos, metaacóseos e filitos (Formação Morro Doce); unidade de arenitos e arenitos feldspáticos metamorfisados (Formação Boturuna); unidade de metasedimentos rítmicos (Formação Estrada dos Romeiros); e unidade de metasedimentos rítmicos e grafitosos (Formação Jordanésia).

Unidades Neoproterozoicas

Diversas unidades neoproterozoicas estão presentes em todos os terrenos do Complexo Cristalino. Destaque para o intenso magmatismo granítico no neoproterozoico superior. As suítes graníticas estão presentes em praticamente todos os terrenos, embora diferenças significativas nas assinaturas geoquímicas dessas suítes tenham sido observadas para os diferentes domínios (terrenos). Unidades de rochas migmatíticas, gnáissicas e miloníticas, como o Complexo Embu, Complexo Costeiro, Complexo Varginha-Guaxupé e Complexo Paraíba também ocorrem em grande extensão. Estão presentes também unidades metassedimentares, como o Grupo Itaiacoca e a Formação Turvo-Cajati.

O Terreno Embu se estende desde o sul do estado, no município de Eldorado, até a divisa com o estado do Rio de Janeiro, limitando-se a sul e a norte pelas zonas de cisalhamento Taxaquara e Cubatão. Ele diferencia-se dos demais terrenos pela sua natureza e idade de seu magmatismo granítico. São granitóides foliados peraluminosos, tipo S, que compreendem dezenas de corpos graníticos alongados, distribuídos pelo centro-sul e leste do Estado de São Paulo, até a divisa com o estado do Rio de Janeiro. Os granitóides desta unidade encontram-se encaixados, predominantemente, na unidade paragnáissica e na unidade de xistos do Complexo Embu. As principais ocorrências situam-se ao longo das bordas norte-noroeste e sul-sudeste da bacia de Taubaté, e a maioria possui designação própria. O Granito Santa Branca é o maior corpo desse conjunto, e ocorre a sudoeste da região de Jacareí. Do ponto de vista geoquímico, o magmatismo responsável pela geração dessas rochas possui caráter peraluminoso e calcioalcalino. O magmatismo neoproterozoico no Terreno Embu também é marcado pela ausência de granitos francamente aluminosos, como os hornblenda-biotita granitos dos terrenos vizinhos (Janasi & Ulbrich, 1992). Os litotipos predominantes variam entre biotita-granitos porfíricos e muscovita-biotita monzogranitos equigranulares.

Representando as demais unidades do Terreno Embu, o Complexo Embu é composto por uma sequência metassedimentar dividido em: unidade de xistos (mica xistos e quartzo xistos alternados ritmicamente); unidade de gnaisses bandados (biotita gnaisses graníticos e granodioríticos, bandados, porfiroclásticos, por vezes granatíferos); unidade paragnáissica (muscovita-granada-sillimanita-biotita gnaisses migmatíticos, e biotita gnaisses de composição tonalítica a granodiorítica); unidade quartzítica (quartzitos, quartzo xistos e quartzo filitos); unidade de sericita xistos (sericita xistos, sericita filitos e sericita-quartzo xistos, com alto grau de alteração); unidade milonítica (milonitos de granada-biotita-muscovita xistos com freqüente presença de porfiroblastos de muscovita).

O Terreno Costeiro é caracterizado pelo Complexo Costeiro, o qual é dividido em unidade de gnaisses bandados (rochas gnáissico-migmatíticas de composição monzogranítica e textura gnáissica caracterizada por bandas irregulares félsicas, quartzo-feldspáticas,

intercaladas com bandas máficas), unidade granito gnáissica migmatítica ((hornblenda)-biotita granitóide gnáissico porfirítico); unidade de gnaisses peraluminosos (paragnaisses heterogêneos, predominando os gnaisses kinzigíticos com estruturas migmatíticas com injeção de material neossomático quartzo feldspático); unidade ortognaissica (ortognaisses migmatíticos de natureza provavelmente calcialcalina e estruturas diversas, notadamente nebulítica, schlieren e estromática); unidade quartzítica (quartzitos, em camadas métricas e persistentes, que se intercalam com rochas calcissilicáticas e gnaisses peraluminosos).

Na Nappe Socorro-Guaxupé o magmatismo neoproterozoico é composto por granitóides tipo I e estão distribuídos em dezoito conjuntos graníticos que ocorrem encaixados em rochas metamórficas do Complexo Varginha-Guaxupé. Os granitóides desta unidade apresentam, na sua grande maioria, tendência calcialcalina potássica e caráter metaluminoso a fracamente peraluminoso. Predominam as composições monzogranítica, granodiorítica, monzodiorítica e diorítica com alguns termos monzoníticos, sieníticos e tonalíticos. No Complexo Varginha-Guaxupé ocorrem 3 unidades: a unidade granulítica basal, composta por granada-(ortopiroxênio) granulito, bandado, de composição modal enderbítica, mangerítica e sienítica (Oliveira *et al.*, 1986); a unidade ortognaissica migmatítica intermediária, composta por biotita-hornblenda nebulito de composições granodiorítica, granítica, sienítica e monzonítica; e a unidade paragnaissica migmatítica superior, composta por metassedimentos migmatíticos com anatexia decrescente em direção ao topo. Os litotipos dessa unidade são: (cordierita)-granada-(sillimanita)-biotita gnaisse bandado com leucossomas a biotita e granada, que gradam, para o topo, para mica xisto com leucossoma a muscovita restrito (Campos Neto, 1991).

No Terreno Apiaí predomina o magmatismo calcialcalino de alto potássio, representado por dois grandes batólitos posicionados segundo direção nordeste: Três Córregos e Agudos Grandes. O magmatismo granítico mostra alguma semelhança com aquele registrado na Nappe Socorro-Guaxupé, o que sugere uma evolução comum para os dois domínios. O Grupo Itaiacoca é dividido em três unidades: unidade basal (Formação Abapã), caracterizada pela intercalação de rochas metassedimentares com metavulcânicas e metavulcanoclásticas; unidade terrígena, caracterizada por metarcóseos, metarenitos feldspáticos, metarenitos e metapelitos com bandamento gradacional e estratificações cruzadas; e a unidade carbonática constituída essencialmente por rochas metacalcárias e, subordinadamente, por metapelitos e metapsamitos, intercalados por rochas metabásicas (Reis Neto, 1994).

3.1.2 Bacia do Paraná

A Bacia do Paraná ocupa aproximadamente 75% do território paulista. O limite com o Complexo Cristalino ocorre desde o sul do estado, no município de Bom sucesso de Itararé, seguindo na direção nordeste até o município de Campinas. Deste, segue na direção norte até o extremo norte do estado, no município de Mococa.

Devido a inclinação homoclinal das camadas paleozoicas e mesozoicas em direção à região mais deprimida da Bacia, e a resistência oferecida à erosão pelos derrames basálticos cretáceos que suportam a borda em cuesta do Planalto Ocidental, escavou-se uma longa depressão entre o cristalino e as cuestas basálticas, constituindo uma unidade geomorfológica, chamada de Depressão Periférica paulista (Bistrichi *et al.*, 1981).

Como unidade autônoma de subsidência e sedimentação-magmatismo, Milani (1997) definiu seis ciclos de subsidência, correspondentes às supersequências: Rio Ivaí, Paraná, Gondwana I e Gondwana II, Gondwana III e Bauru (**Figura 3.3**). Basicamente, as unidades litoestratigráficas do estado podem ser definidas em quatro eventos de sedimentação:

1. A sedimentação devoniana do Grupo Paraná, conferidas pelos Grupos Paraná, relativos à Supersequência Paraná.
2. A sedimentação Carbonífera-Permiana dos Grupos Itararé, Guatá e Passa Dois, relativos a supersequência Gondwana I, e que constituem a sedimentação anterior ao magmatismo extrusivo cretáceo que precedeu a abertura do Atlântico Sul;
3. A sedimentação Eocretácea sedimentar-magmática do Grupo São Bento, relativos à Supersequência Gondwana III, e que constitui o importante evento magmático extrusivo da Bacia do Paraná (Formação Serra Geral) sobre ambiente paleo desértico (Formação Botucatu)
4. A sedimentação cretácea do Grupo Bauru, relativos à Supersequência Bauru. E que constitui o evento de sedimentação posterior ao final do magmatismo.

Sedimentação Devoniana

Este evento é representado pelas rochas do Grupo Paraná. O grupo é desmembrado em duas formações: Furnas, na base, e Ponta Grossa, no topo.

A Formação Furnas aflora em uma estreita faixa no extremo sudoeste do estado de São Paulo, na região do município de Itararé. Na base da Formação Furnas ocorrem conglomerados e arenitos conglomeráticos, e, no topo, ocorrem arenitos brancos, médios a grossos, com níveis feldspáticos e quartzosos além de abundante matriz caulínica e estratificações cruzadas.

A Formação Ponta Grossa não aflora no estado de São Paulo. Segundo Milani (2004) a Formação Furnas constitui ciclo transgressivo-regressivo com deposição em ambiente fluvial e transicional (arenitos e conglomerados, com abundantes icnofósseis) e a Formação Ponta Grossa corresponde à superfície de inundação máxima do Devoniano com deposição de folhelhos e elevado conteúdo fóssilífero. O grupo está relacionado à Superseqüência Paraná (Milani, 2004).

Sedimentação Carbonífera-Eotriássica

Este evento é representado pelas rochas dos Grupos Itararé, Guatá e Passa Dois.

O Grupo Itararé é dividido nas formações Lagoa Azul, Campo Mourão e Taciba (França e Potter, 1988). A Formação Lagoa Azul é representada por uma unidade basal arenosa e outra superior, argilosa. Na Formação Campo Mourão predominam arenitos de origem flúvio-deltaica ou turbiditos associados à frente deltaica. Podem ocorrer folhelhos, em direção ao topo da formação. A Formação Taciba engloba grande parte das rochas aflorantes no Grupo Itararé, sendo composta por lamitos com seixos, arenitos, folhelhos e siltitos. No estado de São Paulo este grupo é o de maior expressão na área da depressão periférica, porém permanece indiviso. Ocorre em larga extensão, desde o município de Itararé, passando por Sorocaba, Campinas até Mogi-Mirim, fazendo contato com o Complexo Cristalino por quase todo limite com o Embasamento e adentrando na Bacia por pelo menos 40 km, na direção oeste.

O Grupo Guatá é dividido em 3 unidades: Formação Palermo, Rio Bonito e Tatuí. A Formação Palermo é constituída, essencialmente, por sedimentos de granulação fina (siltitos e arenitos finos e muito finos). A Formação Rio Bonito é usualmente dividida em três intervalos, sendo o inferior predominantemente arenoso (Membro Triunfo), o intermediário composto por argilitos, siltitos e arenitos interdigitados (Membro Paraguaçu), e o superior (Membro Siderópolis) formado por arenitos finos com intercalações de siltitos carbonosos e camadas de carvão (White, 1906). A Formação Tatuí é formada por siltitos e siltitos arenosos, cor cinza, frequente matriz carbonosa, ocasionais fragmentos e níveis de carvão, nódulos de pirita, laminação irregular ou maciço. Níveis de arenito cinza-esverdeado, médio a grosseiro, imaturo. Na porção superior é comum ocorrerem camadas de arenito fino, quartzoso, às vezes com estruturas lenticulares (Aboarrage e Lopes, 1986). Dentre as três formações do grupo, a Formação Tatuí é a de maior expressão no estado, porém ocorre em estreita faixa entre os municípios de Campina do Monte Alegre, Tatuí, Piracicaba e Leme.

O Grupo Passa Dois é dividido nas formações Irati, Teresina, Corumbataí, Pirambóia e Rio do Rastro. A Formação Irati consiste em folhelhos e argilitos cinza escuros, folhelhos betuminosos e calcários associados, portadores de répteis mesossaurídeos (White, 1908). Na base (Membro Taquaral), predominam os folhelhos, argilitos e siltitos cinza escuros, não betuminosos, maciços ou com laminação plano-paralela, formando camadas tabulares. Na

parte superior (Membro Assistência) ocorre uma característica associação de folhelhos, folhelhos betuminosos e calcários (Schneider *et al.* 1974). A Formação Teresina é constituída por argilitos, siltitos e arenitos muito finos e finos, cinza escuros a esverdeados e textura granocrescente que iniciam com pelitos maciços ou laminados, passando, para siltitos e na porção mais superior para arenitos (Moraes Rêgo, 1930). Segundo Mezzalira *et al.* (1981) a Formação Corumbataí é composta na sua seção inferior, de um pacote de argilitos, folhelhos e siltitos cinza-escuros e pretos, com fraturas conchoidais e concreções calcíferas, e ainda um conjunto de argilitos e folhelhos cinza-escuros, de aspecto rítmico, com ocasionais leitos de calcário silicificados, oolíticos em parte, além de níveis coquinóides. Na seção superior, ocorre uma seqüência de argilitos e arenitos finos, argilosos, regular a bem classificados, esverdeados, arroxeados e avermelhados. Calcários e camadas de argilas são os recursos minerais desta unidade, assumindo importância regional com o pólo cerâmico dos municípios de Rio Claro, Santa Gertrudes e Cordeirópolis. A Formação Pirambóia é constituída por arenitos médios e finos com cores esbranquiçadas, avermelhadas e alaranjadas, com geometria lenticular bem desenvolvida. Estratificações cruzadas acanaladas de porte grande e muito grande, e laminações cruzadas são as estruturas primárias mais frequentes (Pacheco, 1927). A Formação Rio do Rastro apresenta, na base, pelitos e arenitos com dominância de camadas tabulares ou com lenticularidade muito estendida (Membro Serrinha). Na parte média e superior, passam progressivamente a dominar as geometrias lenticulares (Membro Morro Pelado). Os siltitos tendem a ser avermelhados e tabulares, maciços ou laminados. Os arenitos são quase sempre finos, podendo ser tabulares ou lenticulares, e apresentam laminação plano-paralela, laminação cruzada cavalgante e estratificações cruzadas acanaladas de pequeno e grande porte (White, 1906).

O Grupo Passa Dois ocorre em extensa área no estado de São Paulo, entre os municípios de Fartura, Anhembi e Franca. Juntamente com o Grupo Itararé, integram a maior parte da Depressão Periférica. De acordo com a interpretação de Milani (1997), os grupos Itararé, Guatá e Passa Dois estão relacionados à Supersequência Gondwana I. O Grupo Itararé representa a parte basal transgressiva, constituído por depósitos sedimentares de origem glácio-marinha. O Grupo Guatá representa os ambientes deltaico, marinho e litorâneo, com a superfície de inundação máxima na sua parte intermediária. A parte superior, regressiva, está registrada nas rochas marinhas e transicionais do Grupo Passa Dois, registrando, ao seu final, o início da instalação de clima desértico na bacia. Segundo o autor, a Formação Aquidauana, em conjunto com o Grupo Itararé, representa a porção basal transgressiva da Supersequência Gondwana I, com depósitos diretamente ligados à fase de degelo da grande glaciação gondwânica.

Sedimentação-Magmatismo Eo-Cretáceo

Este evento está relacionado às rochas do Grupo São Bento, o qual é dividido em duas formações: Botucatu e Serra Geral. O intenso magmatismo que ocorreu na Bacia do Paraná neste período está registrado nas rochas da Formação Serra Geral.

A Formação Botucatu é composta essencialmente por arenitos finos a grossos, de coloração avermelhada, foscos, bem arredondados e com alta esfericidade, dispostos em sets e/ou closets de estratificações cruzadas, planas ou acanaladas, de médio a grande porte. Seu contato basal ocorre com a Formação Pirambóia através de uma discordância regional, apresentando uma mudança brusca de coloração e características dos arenitos, sobretudo com relação à dimensão dos estratos cruzados. O contato superior, com a Formação Serra Geral é concordante e marcado pelo primeiro derrame vulcânico, com ocorrência de camadas do topo da Formação Botucatu interdigitadas nos basaltos da Formação Serra Geral (Zalán *et al.*, 1987, Assine *et al.*, 1994). A ausência de depósitos de interdunas úmidos permite interpretar a Formação Botucatu como um sistema eólico seco (Scherer, 1998).

A Formação Serra Geral consiste em derrames continentais de lavas basálticas, que formaram uma das maiores províncias ígneas do mundo (Saunders *et al.*, 1992). A unidade é resultado de intenso magmatismo fissural, representado na forma de uma espessa cobertura de lavas, associado a uma extensa rede de diques e múltiplos níveis de soleiras intrudidos na pilha sedimentar. Os derrames estão depositados sobre os arenitos eólicos da Formação Botucatu, com inclinações subhorizontais de até 5° em direção ao centro da bacia (Marques e Ernesto, 2004). O produto deste magmatismo está constituído por sequência toleítica bimodal onde predominam basaltos a basalto andesitos (> 90% em volume), superpostos por riolitos e riodacitos (4% em volume). Com base em características químicas e isotópicas, é dividido como proveniente de dois reservatórios magmáticos distintos: alto e baixo TiO_2 , compreendendo oito subtipos com características químicas e reológicas distintas (Peate *et al.* 1992). As rochas da Formação Serra Geral são portadoras de ocorrências de cobre e ouro, mas sua principal mineralização consiste em ágatas e ametistas, cuja exploração ocorre predominantemente no sul do Brasil. O Grupo São Bento corresponde à Supersequência Gondwana III (Milani, 1997), e representa o estágio de sedimentação anterior a abertura do Atlântico Sul. Ocorre em extensa área no interior de São Paulo entre os municípios de Ourinhos, Botucatu, São Carlos, Ribeirão Preto, Franca e Barretos, com maior expressão no norte do estado entre os três últimos municípios citados.

Sedimentação Neo-Cretácea

Este evento é representado pelo Grupo Bauru e Caiuá. O Grupo Bauru é dividido nas formações: Uberaba, Vale do Rio do Peixe, Araçatuba, São José do Rio Preto, Presidente Prudente e Marília. O Grupo Caiuá compreende as formações Rio Paraná, Goio Erê e Santo Anastácio.

Os grupos Bauru e Caiuá constituem a sequência suprabasáltica neocretácea da Bacia Bauru, assim designada por Fernandes (1998). As Formações Uberaba (Grupo Bauru) e Goio Erê (Grupo Caiuá) não afloram no estado de São Paulo. Os Grupos Bauru e Caiuá estão contidos na Supersequência Bauru (Milani, 1997). Esta sequência é relacionada a um contexto deposicional com grande contribuição de processo alúvio-fluviais (Grupo Bauru) e eólicos (Grupo Caiuá).

A Formação Vale do Rio do Peixe é a unidade com maior área de afloramento do Grupo Bauru, constituindo sua unidade basal, repousando diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral. Esta formação é constituída por camadas tabulares de arenitos muito finos a finos, com cor marrom, rosa e alaranjado, exibindo predominantemente seleção boa a moderada. Intercalam-se camadas tabulares de siltitos maciços de cor creme a marrom. Localmente podem ocorrer lentes de arenito conglomerático com estratificação cruzada de pequeno porte e intraclastos argilosos ou carbonáticos (Fernandes, 1998).

A Formação Araçatuba repousa diretamente sobre os basaltos da Formação Serra Geral e interdiga-se lateralmente com os sedimentos da Formação Vale do Rio do Peixe. Esta formação está constituída por siltitos e arenitos muito finos exibindo cor cinza esverdeado (Suguio *et al.* 1977; Fernandes 1998; Fernandes & Coimbra, 2000).

A Formação Presidente Prudente é composta predominantemente por arenitos muito finos a finos e por lamitos arenosos. Estas litologias encontram-se alternadas com arenitos na forma de lentes com estratificação cruzada acanalada, arenitos tabulares com estratificação sigmoidal interna, arenitos a siltitos tabulares com estratificação plano-paralela e estruturas de fluxo aquoso e com lamitos argilosos maciços em estratos tabulares (Fernandes, 1998).

A Formação São José do Rio Preto sobrepõe-se à Formação Vale do Rio do Peixe com contato transicional, localmente erosivo. É constituída por arenitos finos a muito finos com cor marrom claro a bege, moderadamente a mal selecionados, pouco maduros e frequentemente conglomeráticos, exibindo clastos de lamitos, argilitos, sílica e de nódulos carbonáticos ou fragmentos de ossos e carapaças transportados (Suguio *et al.* 1977; Fernandes, 1998; Fernandes & Coimbra, 2000).

A Formação Marília é subdividida em três membros, sendo que os membros Serra da Galga e Ponte Alta não contam com exposições no estado de São Paulo. O Membro Echaporã ocorre na região de Marília, Echaporã e Monte Alto. Este membro tem contatos graduais e interdigitados com a Formação Vale do Rio do Peixe e localmente faz contatos diretos com a

Formação Serra Geral. É constituído por arenitos finos a médios, imaturos, com presença subordinada de frações de areia grossa a grânulos. Constituem estratos tabulares, normalmente maciços, de cor bege a rosa, característica, com cimentação e nódulos carbonáticos. Na base dos estratos é comum ocorrer discreta concentração de clastos. No topo são comuns intercalações de delgadas lentes de lamitos arenosos (Almeida e Barbosa, 1953; Fernandes e Coimbra, 2000).

A Formação Rio Paraná é constituída por arenitos quartzosos marrom avermelhados, finos a muito finos, raramente médios a grossos. A seleção interna das lâminas ou estratos é boa, com grãos bem arredondados nas frações mais grossas e pouca matriz silto-argilosa. Seu contato basal se dá por não-conformidade com a Formação Serra Geral e o contato lateral é gradacional com a Formação Goio Erê (Fernandes, 1992; Fernandes e Coimbra, 1994).

A Formação Santo Anastácio é constituída por arenitos quartzosos subarcoseanos, finos a muito finos, seleção pobre e pouca matriz siltico-argilosa. Normalmente maciços, podem localmente exibir incipiente estratificação planoparalela e cruzada de pequeno porte. Os grãos são subangulosos a subarredondados, foscos encobertos por película de óxido de ferro. Raramente ocorrem intercalações de lamitos e argilitos. (Landim e Soares, 1976; Fernandes, 1998, Fernandes e Coimbra, 2000).

Magmatismo Alcalino

Manifestações de magmatismo alcalino a partir do Neocretáceo até o Eoceno estão espalhadas por todo o estado de São Paulo, principalmente no Complexo Cristalino. Destaque para as intrusões de Poços de Caldas, Ilhabela, Passa Quatro, Ipanema, Jaboticabal, Juquiá, Ponte Nova e Jacupiranga, sendo os dois últimos de caráter ultrabásico-alcalino e ultramáfico-alcalino, respectivamente (Derby, 1887, 1891; Freitas, 1947; Ribeiro Filho, 1967; Cavalcante *et al.* 1979).

Os principais tipos litológicos que compõem as unidades alcalinas são fonólitos, egrina fonólitos, fonólitos porfiríticos, pseudoleucita fonólitos, nefelina sienitos (ricos em anfibólios, titanita e nefelina), sienitos, foiaítos, nefelina micro-sienitos, nefelina sienitos porfiróides e tinguaítos porfiróides (Derby, 1887, 1891; Leinz, 1940; Macciotta *et al.*, 1988, Gaspar, 1989; Bistrichi *et al.* 1990, Vasconcelos *et al.* 1999).

Em Jacupiranga os litotipos são dunitos, clinopiroxenitos, ijolitos e carbonatitos (Gaspar, 1989; Vasconcelos *et al.* 1999). Em Ponte Nova, os litotipos são olivina gabros, mela-olivina gabros, piroxenitos e olivina piroxenitos (Bistrichi *et al.*, 1990).

Coberturas Cenozóicas

Coberturas Cenozoicas recobrem praticamente todas as sequências sedimentares e unidades ígneas da Bacia do Paraná e também as unidades do Complexo Cristalino.

No Complexo Cristalino ocorrem os sedimentos do Grupo Taubaté, inseridos no contexto geológico do Rift Continental do Sudeste do Brasil, que preenchem as bacias de São Paulo, Taubaté, Resende e Volta Redonda e compreendem as formações Resende, Tremembé e São Paulo. A Formação Resende é caracterizada por depósitos de diamictitos e conglomerados, com seixos, matacões e blocos angulosos a subarredondados, normalmente polimíticos, em matriz lamítica e arenosa, arcoseana, e gradação normal ou inversa (Riccomini 1989). Na Formação São Paulo ocorrem arenitos grossos, conglomeráticos, localmente conglomerados, com granodecrescência ascendente para o topo até siltitos e argilitos (Moraes Rego, 1933).

Na Bacia do Paraná ocorre no domínio geomorfológico da Depressão Periférica, a Formação Rio Claro, constituída por arenitos, arenitos conglomeráticos, arenitos argilosos e argilitos intercalados (Bjornberg e Landim, 1966; Ponçano, 1981). Esses depósitos ocorrem na região da bacia do rio Piracicaba, em Rio Claro. Já no domínio das Cuesta Basálticas ocorrem os depósitos da Formação Itaqueri, a qual é constituída por intercalações de arenitos, folhelhos e conglomerados (Almeida e Barbosa, 1953; Ponçano, 1981). Esta unidade ocorre sobre a Formação Serra Geral nos municípios de Itaqueri, São Pedro, São Carlos, Ribeirão Preto e Franca.

Os sedimentos neógenos também ocorrem em extensão considerável no estado, na forma de depósitos aluvionares, coluvionares e eluvionares. Os locais de ocorrência são nas várzeas dos principais rios (aluviões), nas encostas de grandes morros (coluviões) e na planície litorânea (terraços marinhos, dunas e mangues).

3.2 EXPLORAÇÃO GEOQUÍMICA REGIONAL

A exploração geoquímica, também conhecida como prospecção geoquímica, é uma aplicação da ciência geoquímica que objetiva indicar a presença de ocorrência e jazimentos minerais. As técnicas de prospecção são baseadas na premissa de que a composição dos materiais da crosta terrestre, nas proximidades de um depósito mineral, é diferente da composição de materiais similares localizados em regiões sem qualquer tipo de mineralização. Pela ação de processos químicos e físicos na superfície ou próximo dela, essas concentrações anômalas são incorporadas ao ciclo de intemperismo com a dispersão de seus componentes, produzindo assim um halo de dispersão em forma de pluma que configura o corpo mineralizado ou um alvo exploratório. A prospecção geoquímica obtém a medida de uma ou mais propriedades químicas de materiais naturais, tais como rocha, solo, sedimentos de drenagem, águas de superfície ou subterrâneas, vegetação, poeira e gases, com o objetivo principal de identificar e localizar a presença de anormalidades nas concentrações de elementos químicos. Os parâmetros mais comuns são concentrações de elementos ou compostos químicos (Licht, 1998).

As técnicas de exploração geoquímica sempre tiveram viés para a pesquisa mineral, principalmente minérios metálicos, mas vêm sofrendo adaptações às novas necessidades da sociedade. Os métodos de exploração têm sido aplicados ao estudo de locais com abundância e carência de substâncias naturais ou artificiais, relacionando-os as diversas áreas do conhecimento, como agronomia, veterinária, saúde pública e monitoramento ambiental. São chamados de levantamentos geoquímicos multipropósito ou multiuso. A aplicação das técnicas de exploração está sendo facilitada pelo avanço das pesquisas metodológicas de campo e laboratório, com o desenvolvimento de novas técnicas de amostragem e o isolamento de frações específicas. Além disso, o avanço de técnicas analíticas multielementares e a redução dos limites de detecção têm contribuído para revelar anomalias geoquímicas sutis importantes e significativas. Aliado a isso, modernas técnicas de informática têm possibilitado o tratamento e interpretação de enorme massa de dados geoquímicos produzindo resultados importantes no estudo do meio físico (Licht, 1998). Essa abordagem moderna de exploração geoquímica tem possibilitado a execução de projetos de abrangência regional ou nacional em diversas regiões da Terra. Países como Canadá, Estados Unidos da América, Finlândia, Noruega, Inglaterra, Alemanha e China, já na década de 1970, e mais recentemente vários outros países, inclusive o Brasil, vêm elaborando levantamentos geoquímicos de baixa densidade. Esse enfoque da exploração geoquímica é componente essencial na descrição do ambiente natural. A amplitude de aplicação desses levantamentos atinge desde os projetos sobre mudanças ambientais continentais e globais até os trabalhos regionais e de detalhe em pesquisa mineral. Levantamentos geoquímicos em escala nacional e continental contribuem para a caracterização da vocação metalogenética dos diversos ambientes geológicos identificados na

cartografia geológica (Licht & Lins, 2007). Darnley et al. (1995) ressaltaram: "*Alguns dizem que um bom mapa geológico pode prever a geoquímica da área. Mas o que é a informação geoquímica na mesma escala? A resposta é que, na melhor das hipóteses o mapa geológico pode providenciar uma aproximação da distribuição dos elementos maiores, porém é incerta a capacidade de prever a distribuição de elementos menores e suas associações, quanto mais um guia para elementos traços*". É certo, contudo, que esse tipo de levantamento contribui de maneira decisiva para mapeamentos geológicos de grandes regiões com escassez de afloramentos ou com densas coberturas vegetais.

Levantamentos geoquímicos regionais com baixa densidade de amostragem sofrem críticas por não terem a capacidade de discriminação exigida para localizar alvos exploratórios ou depósitos minerais com precisão. Isto não é verdadeiro. Birke *et al.* (2015) comparam levantamentos geoquímicos de alta, baixa e ultra-baixa densidade numa mesma região da Alemanha e demonstram que os padrões geoquímicos produzidos pelos diferentes levantamentos são muito próximos uns dos outros. É necessário considerar, entretanto, que o objetivo desse tipo de levantamento é a constituição de uma sólida base de dados multiementares que possibilitem identificar e delimitar grandes compartimentos geoquímicos, caracterizando as associações elementares e assinaturas geoquímicas, reduzindo em segurança a margem de erro no reconhecimento geológico e exploratório de vastas regiões (Licht & Lins, 2007). Como ressaltado por Darnley et al (1995): "*geoquímicos de exploração deveriam se interessar mais por estudos do meio ambiente em escala regional por inúmeras razões. Eles podem criar o conhecimento base sobre variações de concentrações de background para múltiplos elementos, cobrindo grandes extensões de terra. Levantamentos geoquímicos de baixa densidade podem trazer excelentes informações sobre a distribuição de províncias geoquímicas e serem usados para delinear alvos prospectivos e áreas que necessitem de maior detalhamento. Por fim, mas não menos importante, companhias de mineração deveriam se interessar em ter documentado a variação natural das concentrações de diversos elementos químicos, antes de ingressarem na área a ser prospectada*".

Compreendendo a importância e as possibilidades de aplicação em múltiplas áreas de interesse, a UNESCO (*United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization*) e a IUSG (*International Union of Geological Sciences*) implementaram, no âmbito do IGCP (*Internacional Geological Correlation Project*), o Projeto 259, denominado *Internacional Geochemical Mapping*, que objetivou contribuir para a padronização internacional de métodos geoquímicos utilizados em levantamentos regionais amplos e detalhados e estabelecer uma base de dados primária produzida com protocolos padronizados para coleta, preparação e análise de amostras, com abrangência internacional. A partir de então, com novos dados publicados demonstrando que feições geoquímicas podiam ser delineadas com densidades de amostragem de 1 amostra por 300 km² até 1600 km², um novo projeto no âmbito das organizações mencionadas, o IGCP-360 foi publicado com o objetivo de estabelecer um banco

de dados geoquímicos em escala global padronizada nos termos da metodologia de coleta, análise e interpretação, de forma a facilitar a interlocução e integração em nível global. Surge então a concepção multiuso dos levantamentos (Licht & Lins, 2007).

No Brasil foram realizadas duas experiências com o objetivo de testar a metodologia proposta pelos projetos IGCP 259-360, em dois ambientes distintos: um no semiárido nordestino e outro no estado do Paraná (Licht & Lins, 2007). Os resultados mostraram a eficiência do método. O projeto "Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade no Brasil" está tentando suprir a lacuna existente no país no que se refere a levantamentos geoquímicos regionais, porém, mais de vinte anos após o sucesso obtido no Atlas Geoquímico do Estado do Paraná e diversas publicações internacionais recentes evidenciando a eficiência do método, o projeto ainda sofre críticas de pesquisadores da área de prospecção mineral.

No estado de São Paulo, trabalhos geoquímicos regionais são escassos, mas a CPRM efetuou dois levantamentos de baixa densidade no estado: nas bacias hidrográficas dos rios Mogi-Pardo e Ribeira de Iguape. Em 2002 Lopes Jr. executou o projeto "Levantamento Geoquímico das Bacias dos Rios Mogi-Guaçu e Pardo/SP". O levantamento definiu as paisagens geoquímicas e os *backgrounds* geoquímicos da região, através da coleta de 99 amostras de sedimentos ativos de corrente e águas fluviais e análise química para os elementos Ag, Au, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn. O autor recomendou o levantamento para todo o estado de São Paulo. Em 2005, Lopes Jr. publicou o Atlas Geoquímico do Vale do Ribeira, provando novamente a eficiência do método (Lopes Jr., 2007). Os demais levantamentos efetuados são locais. O Vale do Ribeira é a região com o maior número de levantamentos, principalmente voltados à prospecção mineral. Durante as décadas de 70 e 80 foi gerada grande quantidade de dados, principalmente para metais base (Cu, Pb, Zn), Au e Ag. Estes levantamentos podem ser consultados em Morgental *et al.* (1978), Silva *et al.* (1983) e Alba *et al.* (2008).

Entre os trabalhos de geoquímica ambiental, destaque às teses de doutoramento de Paoliello (2002) e Cunha (2003), que indicaram fontes poluentes de chumbo em função da extração do minério durante as décadas de 80 e 90. Na bacia do rio Tietê, área com maior densidade demográfica do estado, o foco é a geoquímica ambiental. O trabalho de Mortatti *et al.* (2010) analisou metais pesados em sedimentos de fundo do Rio Tietê e evidenciou forte contaminação de Zn e Cr no rio à jusante da cidade de São Paulo. Mortatti *et al.* (2002) analisou metais em sedimentos de fundo ao longo dos principais rios da Bacia do Rio Piracicaba e concluiu que não havia indício de contaminação na área. A região de Cubatão também foi alvo de levantamento geoquímico local. Calado (2008) caracterizou a composição química dos sedimentos fluviais dos rios Cubatão, Perequê, Mogi, Piaçaguera. Os resultados do trabalho apresentaram uma estimativa de valores de *background* para os sedimentos fluviais da região, além de demonstrar o sucesso da aplicação do uso de isótopos de Sm-Nd na detecção de plumas de contaminação antrópica.

3.3 CONCEITOS BÁSICOS DE GEOQUÍMICA

As bases científicas da geoquímica moderna são recentes e datam do início do século 20. Foi o químico suíço Vitor Moritz Goldschmidt que realizou, em 1930, um dos trabalhos basilares, com a elaboração de leis que regem as ligações atômicas. Nos anos seguintes, em conjunto com outros pesquisadores, fundamentou a lei de distribuição geoquímica dos elementos, classificando-os segundo seu equilíbrio de partição ou afinidades (siderófilos, calcófilos, litófilos atmófilos e biófilos), e publicou o trabalho: Princípios da distribuição dos elementos químicos nos minerais e nas rochas (Licht, 1998). Segundo Goldschmidt, a geoquímica tem como finalidade determinar quantitativamente a composição da Terra e de suas partes e descobrir as leis que governam as distribuições dos elementos químicos. Para isso, o pesquisador geoquímico necessita de uma coleção compreensiva de dados analíticos sobre o material terrestre, tais como rochas, águas e atmosfera (Mason, 1971). A classificação geoquímica dos elementos (**Tabela 3.1**), proposta por Goldschmidt fundamentou as bases da exploração geoquímica e são eficientes, nos dias atuais, para explicar a distribuição dos elementos traços e menores em minerais e rochas (**Figura 3.4**).

Tabela 3.1: Classificação geoquímica de Goldschmidt segundo Levinson (1974 apud Licht, 1998)

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

A associação dos elementos químicos são respostas de suas mobilidades nos processos geológicos. A razão entre eles permanece constante, de modo que os teores elevados de um são acompanhados por valores elevados de outro, ou vice-versa. Alguns elementos mantêm associações características em um amplo espectro de condições geológicas e podem se mover juntos durante a maioria dos processos do ambiente profundo, rompendo-se essa afinidade sob as condições do ambiente superficial. Outros são característicos de rochas plutônicas muito específicas e dos minérios oxidados associados, ou de minérios sulfetados ou de certos tipos de minérios sedimentares (Licht, 1998). A presença de um membro da associação sugere a presença dos outros (**Tabela 3.2**).

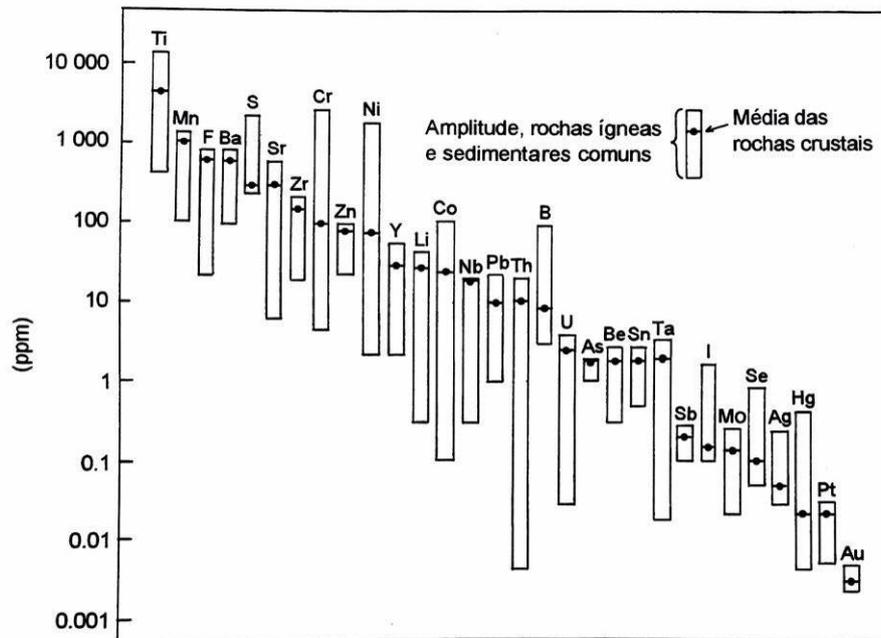


Figura 3.4: Média e amplitudes dos teores dos principais elementos menores em rochas normais (Rose, Hawkes e Webb, 1979)

Segundo Shipulin *et al.* (1973 apud Licht, 1998), os complexos diferenciados de magma basálticos são os melhores portadores de um grande grupo de depósitos pós-magmáticos de elementos calcófilos e alguns siderófilos. As intrusões subalcalinas de diferenciados ácidos e granitóides são as melhores portadoras de diversos tipos de depósitos de metais raros, assim como magmas alcalino-ultrabásicos são para as terras raras, tântalo, nióbio e outros elementos raros.

Tabela 3.2: Associações geoquímicas de rochas e mineralizações (Modificado de Rose, Hawkes e Webb, 1979 apud Licht, 1998)

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

4. CONCEITOS DE ESTATÍSTICA APLICADA À PROSPECÇÃO GEOQUÍMICA

As ferramentas estatísticas visam simplificar a massa de informações obtida em um levantamento geoquímico. São raros os casos que o simples exame visual da listagem de resultados fornece as questões levantadas em um trabalho prospectivo. As técnicas estatísticas permitem clarear feições que estavam ocultas, caracterizar o comportamento dos elementos químicos e seus relacionamentos com o objetivo de fazer predições e extrapolações para explicar fenômenos geológicos e geoquímicos (Frizzo & Licht, 2007).

As medições efetuadas em cada amostra representam as observações feitas no campo ou no laboratório e podem ser expressas em diferentes escalas, desde uma simples notação de presença ou ausência até algum valor numérico. Os resultados das análises geoquímicas instrumentais geralmente informam medidas quantitativas. As informações numéricas adquiridas no local de amostragem são denominadas variáveis e seus respectivos valores são denominados genericamente de dados. Na execução de uma campanha de amostragem geoquímica defini-se a população alvo de interesse, ou simplesmente população, que é o objeto de interesse a ser investigado (por exemplo, ambiente geológico ou área geográfica). As amostras coletadas serão a população amostrada sobre a qual efetivamente serão efetuados os estudos estatísticos. A amostra estatística é finita e constitui parte da população. Os procedimentos estatísticos realizados no conjunto de dados permitirão realizar interpretações e inferências sobre a população amostrada ou mesmo sobre a população alvo. Quanto maior o número de amostras maior o grau de confiabilidade nos resultados das operações estatísticas e maior será a proximidade da amostra estatística com a população amostrada.

4.1 ESTATÍSTICA UNIVARIADA

No tratamento estatístico univariado é obtido, para cada variável, tabelas dos principais parâmetros estatísticos (medidas de tendência central e dispersão), assim como tabelas de freqüências, histogramas e *boxplot*. A aplicação de métodos univariados definem teores de *background* (teor de fundo ou teor predominante), limiares, anomalias e *outliers* (teor aberrante). O principal objetivo da estatística univariada é identificar as distribuições normais que estão representadas no conjunto de resultados analíticos (Frizzo & Licht, 2007).

Os resultados analíticos das amostras para uma determinada variável formam originalmente uma massa caótica de valores ordenados segundo a guia de remessa do laboratório. Para iniciar sua interpretação é necessário organizá-los logicamente. Listando os resultados em ordem crescente obtém-se um rol com os valores máximos e mínimos nas extremidades, cuja diferença é denominada de amplitude dos dados. A contagem dos resultados analíticos repetitivos desses rol de dados permite organizar uma tabela de

frequência contendo, em cada linha, um dos valores determinados e o número de vezes em que é encontrado no conjunto de dados. Normalmente essa contagem é apresentada na forma de histogramas. Os componentes principais da tabela de frequência e do histograma são o intervalo de classe, constante adicionada a cada classe para encontrar a seguinte e o ponto médio, valor central que caracteriza cada uma das classes, sendo a moda ou classe modal aquela com maior número de observações; no mesmo conjunto de dados podem também ser consideradas como moda outras classes que apresentarem frequências maiores do que as classes contíguas. A fase crítica para a construção da tabela de frequência e histograma é encontrar o intervalo de classe e sua origem que melhor ajustam os dados para representar com fidelidade os fenômenos naturais atinentes à população amostrada. Neste trabalho foram definidas 12 classes para a construção do histograma, obtidas pelo critério de Sturges (Frizzo & Licht, 2007).

Uma representação das frequências bastante utilizada é o gráfico *boxplot* ou *box-and-whisker* (**Figura 4.1**). Este gráfico é obtido através da listagem crescente dos valores e independe de classificação dos dados. Na tabela de frequência acumulada são identificados os valores correspondentes aos quartis 25%, 50% e 75%. Os quartis 25% e 75% (Q_1 e Q_3 , respectivamente) formam os lados de um retângulo (o *box*), seccionado pelo quartil 50%, denominado de mediana por separar o conjunto de dados em duas porções idênticas (50% de valores inferiores e 50% de valores superiores). As linhas (*whiskers*) se estendem de ambos os lados do *box* até os valores extremos ou, alternativamente, até os valores 1,5 vezes inferior e superior (*LIF* e *UIF*) aos valores das amplitudes interquartis 25-50% e 50-75%, respectivamente. Neste caso os resultados aquém e além dos *whiskers* podem ser considerados valores anômalos (*outliers*). Alguns softwares, como o STATISTICA, criam este tipo de gráfico com variadas opções introduzido pelo usuário. O *boxplot* tem a vantagem de permitir comparações visuais rápidas e efetivas e a desvantagem, em relação ao histograma, de não mostrar a eventual existência de duas ou mais modas (Frizzo & Licht, 2007).

Um problema sempre presente na interpretação de dados é a determinação dos limiares, valores que separam as faixas de valores definidas como representando o *background* e a de valores anômalos (Andriotti, 2010). Reimann *et al.* (2005) fazem uma comparação de métodos e recomendam o estabelecimento do limiar somente após a inspeção gráfica utilizando *displays* estatísticos e geográficos dos dados. A definição dos valores de *background* geoquímico também está sujeita a variações e dependem da localização e da escala do trabalho (Reimann & Garret, 2005). Neste trabalho, o *boxplot* foi o gráfico utilizado para separar os valores de *background*. Os valores médios do *background* foram estabelecidos pelas medianas das distribuições e a amplitude do *background* foi definida pelo intervalo entre os primeiro e terceiro quartis, também denominado intervalo inter-quartil (IQR). O limiar de anomalia (*UIF* - *upper inner fence*) é definido pela fórmula: $1,5 \times \text{IQR} + Q_3$.

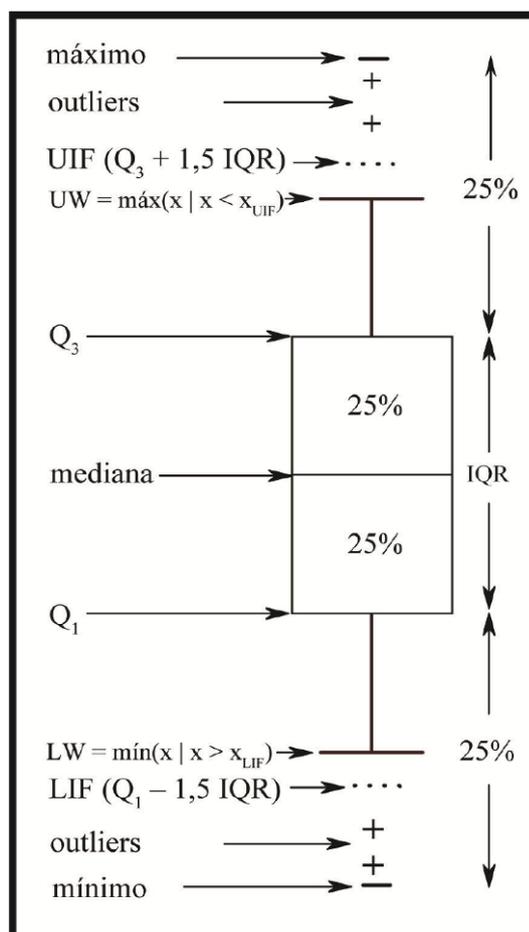


Figura 4.1: Boxplot (Andriotti, 2010)

Testes de Significância e Testes de Hipóteses

Os trabalhos orientativos de prospecção geoquímica muitas vezes têm que responder questões sobre aspectos metodológicos como, por exemplo, se a distribuição de uma variável em uma população é semelhante ou diferente da distribuição da mesma variável em outra população (ajuste dos dados adquiridos comparativamente à distribuição de Gauss, a equivalência de profundidades ou horizontes do solo); e se há semelhança ou divergência entre um indivíduo e outro, apesar de pertencentes a diferentes conjuntos de dados (confronto entre as réplicas de campo ou de laboratório). As decisões podem ser tomadas após a realização de algum teste estatístico, entre grupos no primeiro caso e entre pares no segundo, a um determinado grau de confiabilidade ou significância. Tais testes de significância são ainda divididos em duas categorias: os paramétricos (Chi-quadrado, t de Student e F de Snedecor entre outros), ou seja, realizados com a utilização de parâmetros como a média e variância e exigindo a associação a algum tipo de distribuição teórica e os não-paramétricos (Mann-Whitney U, Kolmogorov-Smirnov e Wald-Wolfowitz runs entre outros), que não os utilizam e de maneira geral independem da distribuição dos dados a serem comparados (Frizzo & Licht, 2007).

Análise de Variância

Este método baseia-se na importante propriedade de que a variância total observada de uma variável é igual à soma das contribuições de cada fonte passível de agregar variabilidade a esse total. Há vários tipos desse teste, sendo mais aplicada em prospecção geoquímica a denominada análise de variância *one-way*, que permite a desagregação da variância total em seus diversos componentes, tendo como base uma estrutura de amostragem hierárquica com essencial aleatoriedade em cada um de seus níveis, podendo ser dirigida somente no topo ou nível mais alto. É uma ferramenta muito poderosa que permite estabelecer o plano de amostragem ideal para a prospecção de alguma área; conforme a estrutura desenhada, podem ser averiguados níveis e profundidades de solos, distanciamentos entre amostras, ordens de drenagem e frações granulométricas, juntamente com as etapas de amostragem, preparação e análise das amostras (Frizzo & Licht, 2007).

Gráficos de Probabilidade

Antes da definição dos intervalos de *background* ou *threshold*, a análise gráfica da distribuição por meio da probabilidade acumulada (*Q-QPLOT*) é uma etapa muito importante, pois pode fornecer uma primeira visão, antes de cálculos numéricos, para as posições do *background* e do *threshold*. Nos gráficos Q-Q ou Q-normal plots (quantis da distribuição dos dados são plotados contra os quantis de uma distribuição hipotética como a normal) é possível observar desvios da normalidade e da lognormalidade, bem como a presença de múltiplas populações, assim como a presença de óbvios outliers (Andriotti, 2010).

Estatísticas Bivariadas

Alguns dos processamentos que são comumente realizados com duas variáveis não são estatísticos e sim artifícios, utilizados para ressaltar aspectos que não seriam tão claros examinando-se apenas os valores isolados dessas variáveis. É o caso de certos índices e normalizações, alguns clássicos e outros que podem ser gerados empiricamente, cujos resultados podem ser tratados como novas variáveis ou simplesmente dispostos nos mapas ou perfis para serem interpretados (Frizzo & Licht, 2007).

A importante e necessária averiguação da reprodutibilidade dos processos de amostragem e analíticos pode ser considerada como um exame da relação entre duas variáveis, ou seja, resultados obtidos nas amostras de rotina versus resultados para a mesma variável nas respectivas réplicas; a resposta pode ser encontrada no domínio da estatística, por meio de análise de variância, testes de hipóteses e fórmulas como aquelas apresentadas por

Garrett (1969). Especificamente o nível de erro e precisão analítica são bem verificados com a utilização de gráficos como os sugeridos por Thompson & Howarth (1978), entre outros tipos de controles existentes (**Figura 4.2**). Uma das vantagens do acompanhamento gráfico sobre a simples aplicação de fórmulas da precisão analítica é a eventual detecção de desvios sistemáticos, permitindo que se faça a correção dos demais resultados por nivelamento em função de amostras selecionadas.

A relação entre duas variáveis, sempre que aplicável, deve ser constatada visualmente por meio dos diagramas de dispersão construídos pela disposição dos valores das duas variáveis nos eixos cartesianos ortogonais, sendo a relação entre elas marcada por pontos nas interseções das linhas prolongadas a partir das respectivas escalas de valores. O exame permite verificar tendências lineares ou não, agrupamentos e espalhamentos relativos e a presença de *outliers*, informações omitidas quando a relação é expressa por um simples índice numérico (Frizzo & Licht, 2007).

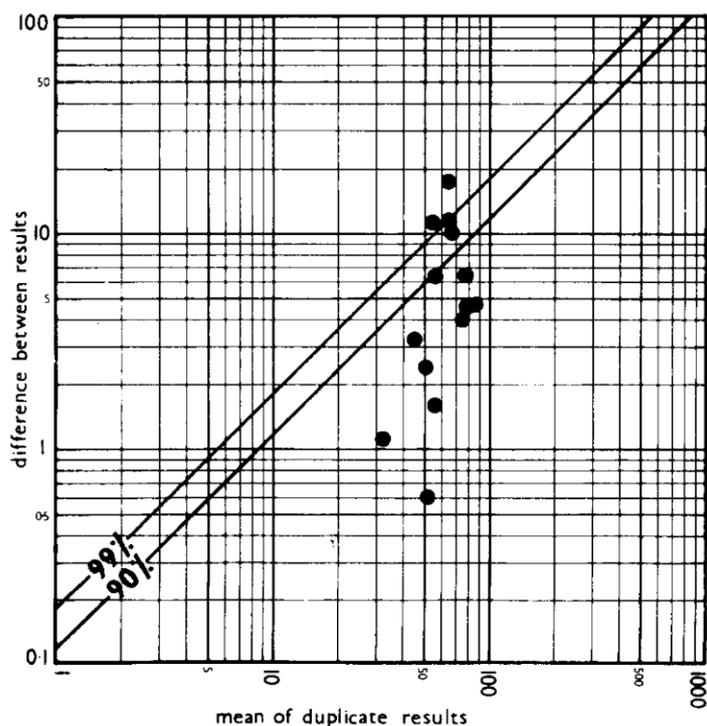


Figura 4.2: Gráfico de precisão (Thompson & Howarth, 1978)

Correlações e Regressão

A relação entre duas variáveis não necessariamente implica em causa-efeito, e diz-se que há correlação entre elas quando, a um aumento do teor de uma, corresponde um aumento ou diminuição no teor da outra. A medida da intensidade dessa relação entre as duas é o coeficiente de correlação, que varia de -1 (perfeita correlação inversa) a 1 (perfeita correlação), tendo o valor de 0 quando não há relação alguma entre elas.

Dois métodos são mais conhecidos para expressar a correlação, o momento-produto linear de Pearson (r), com a exigência de os dados terem distribuição normal, e o coeficiente *Spearman's rank* (r_s), que é independente da distribuição teórica subjacente dos dados; este último é similar ao coeficiente de Pearson, diferindo por não considerar os valores das variáveis em cada amostra, mas sim as diferenças nas ordenações crescentes desses valores. Praticamente todos os programas de estatística contêm os módulos de correlação, poupando o cálculo manual. O valor de r elevado ao quadrado (r^2) constitui a porção da variância total que pode ser explicada pela relação entre as variáveis; é denominado de coeficiente de determinação. A significância da correlação de Pearson é obtida em tabelas bastante difundidas e a da correlação de Spearman pode ser avaliada por uma aproximação com a distribuição t de Student; quanto menor o número de amostras, maior o valor crítico (independente do sinal) abaixo do qual a correlação não deve ser considerada. A relação entre os pontos também pode ser expressa por uma reta que melhor os ajusta, construída pelo método dos mínimos quadrados. É conhecida por reta de regressão de uma variável em relação à outra. Calculada a reta de regressão e validada pela observação do diagrama binário, os valores de y podem ser calculados a partir dos resultados de x . Estas regressões têm grande utilidade na prospecção quando se utiliza elementos farejadores para a localização do elemento desejado, de detecção mais difícil ou onerosa, e no caso de interpolação de valores em perfis ou malha de amostragem, diminuindo-se os custos com as análises para o elemento y . Ao lidar com mais de duas variáveis, com as relações entre elas calculadas duas a duas, pode-se montar uma estrutura chamada matriz de correlação dos valores calculados do coeficiente r . Para facilitar a leitura e interpretação dessa matriz aparentemente confusa de números podem ser utilizados símbolos com intervalos de valores ou ainda transformá-la numa espécie de diagrama de associações geoquímicas, o que em muito facilita sua interpretação (Frizzo & Licht, 2007).

4.2 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

Na prospecção geoquímica, nem sempre é possível resolver um problema estudando apenas os teores de apenas um elemento. É comum que um conjunto de variáveis interajam e estejam associadas. Nesse caso é necessário o estudo conjunto dos teores de vários elementos ou até mesmo o estudo de teores associados a outras variáveis representativas de fenômenos geológicos ou ambientais (Landim *et al.* 2007).

Existe a disposição um grande número de técnicas que abordam problemas no espaço multidimensional relativos a uma, duas ou mais de duas populações. Os métodos estatísticos multivariados são quase todos baseados em manipulação de matrizes, especialmente quando os dados são calculados por computador. Exige-se, portanto, um conhecimento básico sobre a

álgebra matricial. Entre os métodos mais utilizados em geoquímica destacam-se a análise de agrupamentos, análise de componentes principais, análise fatorial e análise discriminante.

Análise de Agrupamentos

Análise de agrupamentos (*cluster analysis*) é um termo usado para descrever diversas técnicas numéricas cujo propósito fundamental é classificar os valores de uma matriz de dados sob estudo em grupos discretos. A técnica classificatória multivariada da análise de agrupamentos pode ser utilizada quando se deseja explorar as similaridades entre indivíduos (modo Q) ou entre variáveis (modo R) definindo-os em grupos, considerando simultaneamente, no primeiro caso, todas as variáveis medidas em cada indivíduo e, no segundo, todos os indivíduos nos quais foram feitas as mesmas mensurações. O objetivo deste método é procurar por agrupamentos homogêneos de itens representados por pontos num espaço n-dimensional em um número conveniente de grupos relacionando-os através de coeficientes de similaridades ou de correspondências. A aplicação desta análise é controversa entre os pesquisadores, pois pouco se sabe a respeito dos pressupostos estatísticos dos seus vários métodos e apenas testes limitados são conhecidos para verificar a significância dos resultados. Na análise introdutória de matrizes de dados tornam-se, porém, bastante eficientes para auxiliar na formulação de hipóteses a respeito da homogeneidade ou não desses dados. Segundo Davis (1986) os diversos métodos para a análise de agrupamentos podem ser enquadrados em quatro tipos gerais: métodos de partição; métodos com origem arbitrária; métodos por similaridade mútua; métodos por agrupamentos hierárquicos.

O método utilizado neste trabalho foi o de agrupamentos hierárquicos. As técnicas deste método são as mais usadas em geologia. A partir da matriz inicial de dados obtém-se uma matriz simétrica de similaridades e inicia-se a detecção de pares de casos com a mais alta similaridade, ou a mais baixa distância; para essa combinação, segundo níveis hierárquicos de similaridade, escolhe-se entre os diversos procedimentos aglomerativos, de tal modo que cada ciclo de agrupamento obedeça a uma ordem sucessiva no sentido do decréscimo de similaridade. Embora diversas medidas de similaridade tenham sido propostas, somente duas são geralmente usadas: o coeficiente de correlação de Pearson e a medida de distância euclidiana. Os resultados quando organizados em gráfico, do tipo dendrograma, mostrarão as relações das amostras agrupadas. Várias técnicas de agrupamentos têm sido propostas, e os métodos mais comumente usados são: "ligação simples" (*single linkage method* ou *nearest neighbor*); "ligação completa" (*complete linkage method* ou *farthestneighbor*); "agrupamento pareado proporcionalmente ponderado" (*weightedpair-groupmethod*, WPGM); "agrupamento pareado igualmente ponderado" (*unweightedpair-group method*, UPGM); "variância mínima" (*minimum variance clustering* ou *Ward's method of sum-of-squares method*). Neste trabalho, utilizou-se o agrupamento por variância mínima. A forma gráfica mais usada para representar o resultado final dos diversos agrupamentos é o dendrograma. Nele estão dispostas linhas

ligadas segundo os níveis de similaridade que agruparam pares de espécimes ou de variáveis (Landim *et al.* 2007).

Análise de Componentes Principais

É o mais antigo método de ordenação, o mais conhecido e com mais exemplos de aplicação em Geologia. A análise das componentes principais nada mais é que o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de uma matriz de coeficientes de correlação entre variáveis. Quando as variáveis, devido a escalas diferentes de mensurações empregadas, não podem ser diretamente comparadas, torna-se necessário preliminarmente a padronização, de modo que as variáveis transformadas passem a ter média zero e variância unitária, o que é conseguido pela transformação logarítmica. Nesses casos, com variáveis padronizadas, a matriz de variâncias-covariâncias e a de coeficientes de correlação tornam-se idênticas. Como tal padronização acarreta uma forte influência na estrutura da matriz de variâncias-covariâncias e, conseqüentemente, nos resultados da análise, a sua utilização deve ser criteriosa levando sempre em conta a natureza dos dados geológicos em estudo e o enfoque que se pretende dar.

A primeira análise consiste numa transformação linear de “m” variáveis originais em “m” novas variáveis, de tal modo que a primeira nova variável computada seja responsável pela maior variação possível existente no conjunto de dados, a segunda pela maior variação possível restante e assim por diante, até que toda a variação do conjunto tenha sido explicada.

A análise das componentes principais é, portanto, uma técnica de transformação de variáveis. Se cada variável medida pode ser considerada como um eixo de variabilidade, estando usualmente correlacionada com outras variáveis, esta análise transforma os dados de tal modo a descrever a mesma variabilidade total existente, com o mesmo número de eixos originais, porém não mais correlacionados entre si. Graficamente pode ser descrita como a rotação de pontos existentes num espaço multidimensional originando eixos, ou componentes principais, que dispostos num espaço a duas dimensões representem variabilidade suficiente que possa indicar algum padrão a ser interpretado.

A análise das componentes principais inicia-se com o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de correlações entre variáveis e tal procedimento é conhecido como modo “R”. O primeiro autovalor a ser determinado corresponderá à maior porcentagem da variabilidade total presente e assim sucessivamente. Geralmente os dois ou três primeiros autovetores encontrados explicarão a maior parte da variabilidade presente. Quando o primeiro autovetor já explica 90 a 95% da variabilidade, isso deve ser encarado com cuidado e verificado se não estão presentes variáveis com valores de magnitudes muito maiores que as demais. Os autovetores correspondem às componentes principais e são os resultados do carregamento das variáveis

originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações diretamente e inversamente proporcionais. A matriz de carregamentos de cada variável nas componentes principais, ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz de contagens (*scores*) de cada caso em relação às componentes principais. Esses valores poderão então ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são as duas componentes mais importantes, e mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas (Landim *et al.* 2007).

Análise Fatorial

Diferentemente da análise das componentes principais, que é uma manipulação matemática, a análise dos fatores pode ser considerada como uma técnica estatística. Importante é salientar que quando o método foi estabelecido por psicólogos, interessados em testes de inteligência, a condição fundamental era que o número de fatores “p” a se determinar, deveria ser conhecido “a priori” antes da análise ser efetuada. Em geologia dificilmente essa condição é preenchida, pois geralmente os “fatores geológicos” acabam sendo estabelecidos em função dos resultados obtidos, o que torna algumas vezes os resultados questionáveis (Landim *et al.* 2007). Desse modo, sempre que possível, deve-se levar em consideração o conhecimento geológico a respeito do problema a ser analisado para o estabelecimento de possíveis fatores que tenham condicionado a distribuição de valores da matriz de dados. As variáveis, expressas em termos de vetores num sistema de coordenadas ortogonais, em que o comprimento representa a magnitude, agrupar-se-ão conforme o relacionamento entre si. Por esses agrupamentos de vetores poderão passar eixos, denominados fatores, que acusarão, pelo valor da projeção dos vetores sobre os eixos, a carga fatorial (*factor loading*) das variáveis sobre si. Esses fatores representam o número mínimo de causas que condicionam um máximo de variabilidade existente. A comunalidade (*communality*), h^2 , isto é, a soma dos quadrados das cargas fatoriais das variáveis sobre cada fator indica a eficiência dos mesmos na explicação da variabilidade total. Os fatores são encontrados fazendo com que o primeiro eixo esteja em tal posição que a soma dos quadrados dos pesos fatoriais em relação a ele seja maximizada, o que equivale a colocá-lo paralelamente ao principal agrupamento de vetores. O segundo eixo é colocado ortogonalmente, de modo que também seja maximizada a soma de quadrados dos pesos fatoriais para este segundo eixo, e assim por diante quanto aos demais fatores. Uma das dificuldades resultantes deste procedimento é que o padrão de carregamento para cada componente pode não fornecer dimensões facilmente interpretáveis. Por exemplo, em uma matriz de coeficientes de correlação em que nenhum dos coeficientes é particularmente alto, o padrão de carregamento que pode ocorrer com respeito ao primeiro fator pode ser da mesma ordem relativa de magnitude que o existente em relação ao segundo

fator, ao terceiro fator e assim por diante. Haverá necessidade, então, de uma rotação dos eixos fatoriais. A finalidade dessa rotação é maximizar colocando os eixos fatoriais numa única posição tal que cada fator possa ser interpretado pelos maiores carregamentos possíveis relacionados com o menor número de variáveis possível (Landim *et al.* 2007).

Análise Discriminante Linear

A análise estatística multivariada utilizando funções discriminantes foi inicialmente aplicada para decidir qual de dois grupos pertenceriam indivíduos sobre os quais tinham sido feitas diversas e idênticas mensurações. A idéia básica nesta análise é substituir o conjunto original das diversas mensurações por um único valor D_i , definido como uma combinação linear. Para fornecer um único valor D_i , os termos são adicionados em uma função linear, de tal modo que seja fornecido a razão mínima entre a diferença entre pares de médias multivariadas e a variância multivariada dentro dos dois grupos. Conhecido o valor D_i , este será comparado com D_0 , um valor situado na linha expressa pela função discriminante a meio caminho entre os centros de dois grupos, com a finalidade de verificar a qual deles o indivíduo pertence. Tal processo exige, portanto, um conhecimento “a priori” das relações existentes entre os grupos estudados. Além disso, para a aplicação de testes de significância às funções discriminantes, os seguintes pressupostos são necessários:

- que as observações em cada grupo tenham sido escolhidas ao acaso;
- que a probabilidade de um indivíduo desconhecido pertencer a um dos grupos seja a mesma;
- que as variáveis tenham distribuição normal;
- que as matrizes de variância de grupos comparados sejam de mesmo tamanho;
- que todas as observações usadas para o cálculo das funções discriminantes tenham sido classificadas sem erro.

Para testar a significância da função encontrada, ou seja, verificar se os dois grupos considerados pertencem a uma única população ou a duas distintas populações, calcula-se a distância entre as duas médias multivariadas, $D_a - D_b$. Esta medida de distância é conhecida como “distância generalizada de Mehalanobis”, ou D^2 , e mede a separação entre as duas médias multivariadas expressa em unidades de variâncias combinadas (Landim *et al.* 2007).

As fórmulas matemáticas dos métodos estatísticos multivariados estão amplamente difundidos em livros como o de Davis (2002).

5. RESULTADOS

Após a conclusão da primeira fase do projeto Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade no Estado de São Paulo, em que os dados analíticos foram adquiridos, prosseguiu-se com a segunda fase do projeto: os dados foram conferidos, tabelados e manipulados por métodos estatísticos. Este capítulo apresenta os resultados integrados dos dados analíticos de sedimentos de corrente para todo estado de São Paulo, processados e manipulados por métodos estatísticos uni e multivariado.

Os resultados analíticos de sedimento de corrente, foco deste trabalho, foram manipulados em três etapas: (1) controle de qualidade dos dados analíticos e a seleção das variáveis para o tratamento estatístico; (2) tratamento estatístico univariado e (3) tratamento estatístico multivariado. Os mapas, gráficos e tabelas que integram os resultados serão descritos de forma breve neste capítulo, nas mesmas três etapas definidas. Com exceção do primeiro item, os comentários e discussões a respeito dos resultados serão tecidos no próximo capítulo (Capítulo 6: Discussão dos resultados).

Por se tratar de um levantamento geoquímico regional, onde as feições geoquímicas possivelmente retratam grandes províncias geológicas regionais, optou-se pela compartimentação das principais províncias geológicas do estado de São Paulo (**Figura 5.0**): 1º) Embasamento Cristalino (ACC); 2º) Grupos Itararé, Guatá e Passa Dois (BDP); 3º) Formação Serra Geral (BSG); e 4º) Grupos Bauru e Caiuá (BBA). Os quatro compartimentos refletem a diferença litológica, geocronológica e geoquímica entre eles. Ressalta-se que BDP, BSG e BBA pertencem a uma província geológica maior, a Bacia do Paraná (PAR). A interpretação geoquímica dos resultados da manipulação dos dados químicos analíticos será confrontada em função desses compartimentos.

Os litotipos que mais ocorrem nos compartimentos adotados estão descritos no Capítulo 3, porém de maneira geral os compartimentos são compostos por:

- Complexo Cristalino: rochas ígneas e metamórficas de composição predominantemente granítica (granitos e gnaisses);
- Grupos Itararé, Guatá e Passa Dois: rochas sedimentares com forte contribuição de sedimentos finos (siltitos e arenitos);
- Formação Serra Geral: rochas ígneas de composição predominantemente básica e básico-alcálicas (basaltos, andesitos);
- Grupos Bauru e Caiuá: rochas sedimentares com forte contribuição de sedimentos arenosos (arenitos).

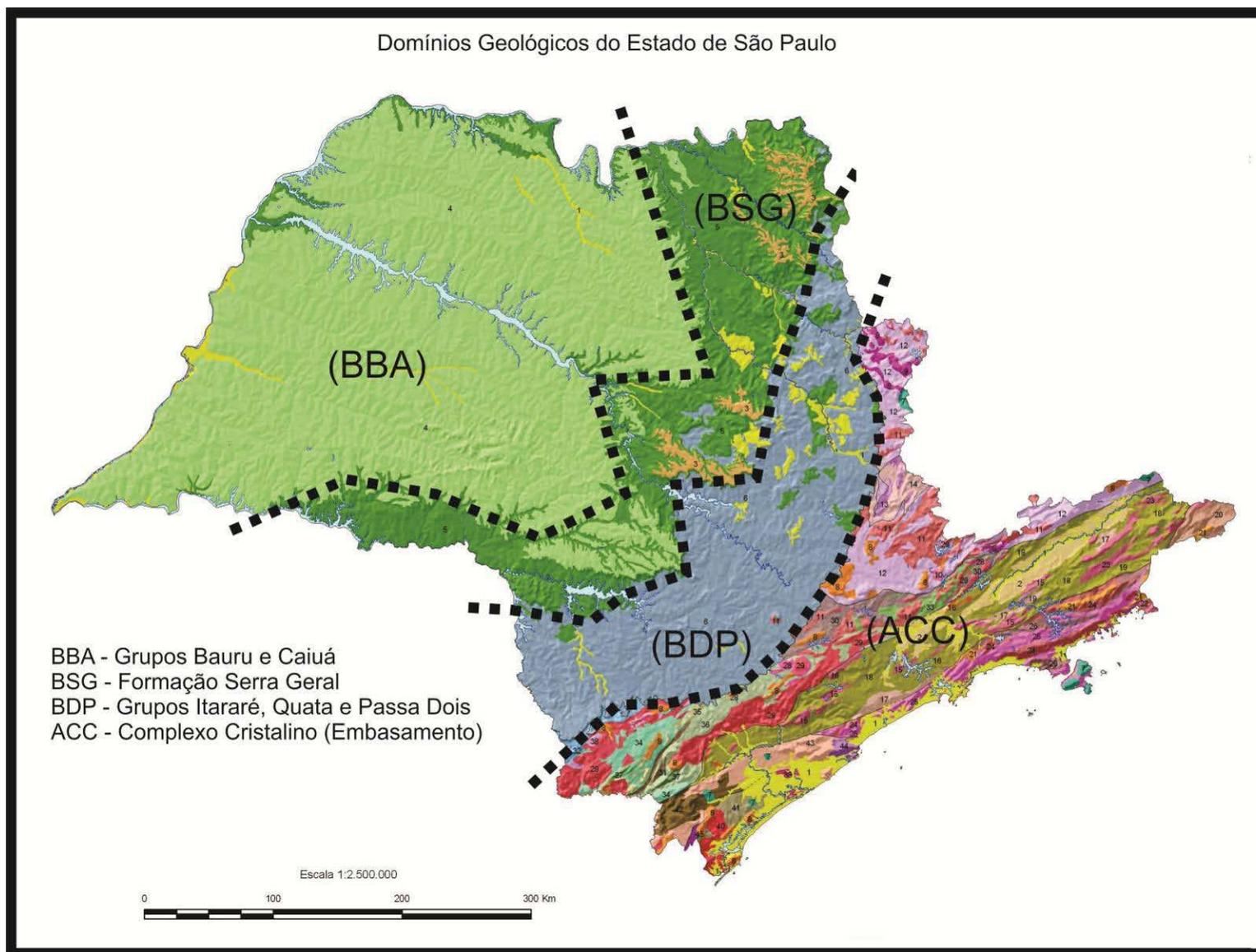


Figura 5.0: Mapa tectônico geológico do estado de São Paulo e os principais domínios (modificado de Perrota *et. al.*, 2005)

5.1 RESULTADOS DO CONTROLE DE QUALIDADE DOS DADOS ANALÍTICOS

Para a aplicação das técnicas, foi feita uma análise crítica dos dados analíticos disponíveis. Foram estudados os resultados analíticos das amostras duplicatas de campo e replicatas de laboratório dos boletins dos lotes analisados no projeto. Foram extraídos dos boletins analíticos dois conjuntos de dados: um contendo os resultados de 120 pares de duplicatas de campo e outro com os resultados de 76 pares de replicatas de laboratório.

Foram descartados das análises 21 elementos (Ag, As, Au, B, Bi, Cd, Ge, Hg, In, Li, Na, Pd, Pt, Re, S, Sb, Se, Ta, Te, Tl e W) cujos resultados apresentaram valores qualificados (abaixo do limite de detecção) acima de 20% do total de dados disponível. Os 32 elementos restantes da base de dados foram utilizados para o controle de qualidade. A **Tabela 5.1** mostra a relação de valores qualificados e quantificados (acima do limite de detecção).

Tabela 5.1: Relações entre valores qualificados e quantificados na base de dados

ELEMENTO	UNIDADE	LD	N > LD	N > LD (%)	N > 3LD	N > 3LD (%)	ELEMENTO	UNIDADE	LD	N > LD	N > LD (%)	N > 3LD	N > 3LD (%)
Al	%	0,01	1422	100%	1419	100%	Mo	ppm	0,05	1316	93%	1188	84%
Ba	ppm	5	1421	100%	1321	93%	Nb	ppm	0,05	1422	100%	1414	99%
Be	ppm	0,1	1141	80%	700	49%	Ni	ppm	0,5	1420	100%	1361	96%
Ca	%	0,01	1333	94%	858	60%	P	ppm	50	1149	81%	818	58%
Ce	ppm	0,05	1422	100%	1422	100%	Pb	ppm	0,2	1422	100%	1422	100%
Co	ppm	0,1	1422	100%	1420	100%	Rb	ppm	0,2	1422	100%	1365	96%
Cr	ppm	1	1422	100%	1406	99%	Sc	ppm	0,1	1422	100%	1409	99%
Cs	ppm	0,05	1416	100%	1065	75%	Sn	ppm	0,3	1399	98%	934	66%
Cu	ppm	0,5	1422	100%	1395	98%	Sr	ppm	0,5	1417	100%	1335	94%
Fe	%	0,01	1422	100%	1422	100%	Th	ppm	0,1	1419	100%	1404	99%
Ga	ppm	0,1	1422	100%	1415	100%	Ti	%	0,01	1413	99%	1254	88%
Hf	ppm	0,05	1344	95%	852	60%	U	ppm	0,05	1413	99%	1204	85%
K	%	0,01	1266	89%	866	61%	V	ppm	1	1420	100%	1406	99%
La	ppm	0,1	1422	100%	1422	100%	Y	ppm	0,05	1422	100%	1422	100%
Mg	%	0,01	1308	92%	845	59%	Zn	ppm	1	1415	100%	1253	88%
Mn	ppm	5	1422	100%	1422	100%	Zr	ppm	0,5	1363	96%	1280	90%

É possível constatar que 8 elementos (Be, Ca, Cs, Hf, K, Mg, P e Sn) apresentam resultados quantificados menor que três vezes o limite de detecção (LD) acima de 20% do total de dados disponível.

5.1.1 Análise de variância das duplicatas de campo

A seguir testou-se a representatividade da amostragem no campo em cada estação onde foram amostradas as duplicatas de campo. A **Tabela 5.2** apresenta o resultado do teste para os 32 elementos.

Tabela 5.2: Análise crítica das duplicatas de campo

ELEMENTO	N PQ	% NPQ	MVP	VT	MVP/VT (%)
Al	0	0%	0,13	1,33	9,54
Ba	0	0%	9,05	2.363	0,38
Be	38	32%	0,09	0,32	27,14
Ca	10	8%	0,01	0,0048	215,40
Ce	0	0%	18,43	21.156	0,09
Co	0	0%	1,15	54,08	2,13
Cr	0	0%	5,16	727	0,71
Cs	0	0%	0,10	1,01	9,62
Cu	0	0%	4,38	1.387	0,32
Fe	1	1%	0,41	5,21	7,79
Ga	0	0%	0,78	41,97	1,86
Hf	10	8%	0,07	0,11	61,07
K	16	13%	0,02	0,02	80,19
La	0	0%	8,43	4.068	0,21
Mg	10	8%	0,01	0,02	82,94
Mn	0	0%	75,69	191.551	0,04
Mo	14	12%	0,20	0,56	36,34
Nb	0	0%	0,24	8,09	2,97
Ni	0	0%	1,90	66,85	2,85
P	31	26%	40,85	68.428	0,06
Pb	0	0%	1,44	129	1,11
Rb	1	1%	1,72	404	0,43
Sc	0	0%	0,59	19,96	2,94
Sn	3	3%	0,29	1,32	21,53
Sr	0	0%	1,40	68,75	2,03
Th	0	0%	3,52	784	0,45
Ti	1	1%	0,04	0,06	62,68
U	0	0%	0,31	9,68	3,19
V	0	0%	15,06	29.156	0,05
Y	0	0%	1,35	95,51	1,41
Zn	1	1%	5,06	2.019	0,25
Zr	7	6%	2,41	235	1,03

N PQ (número de pares qualificados); % PQ (porcentagem de pares qualificados); MVP (média da variância dos pares); VT (variância total entre pares)

Os elementos Be, K, P e Mo não puderam ser testados, pois apresentaram mais de 10% dos pares de duplicatas com valores qualificados. Os elementos Ca, Hf, Mg, Sn e Ti foram reprovados no teste de variância pois apresentaram relação entre média das variâncias entre os pares e a variância total dos pares (MVP/VT) maior que 10%.

5.1.2 Análise de precisão das replicatas de campo

Nesta análise realizou-se a plotagem dos dados laboratoriais para cada elemento no gráfico de precisão (Thompson & Howarth, 1978), com a faixa de precisão de 10% (**Figuras 5.1a, 5.1b e 5.1c**). Estes gráficos são indicados para avaliar a repetibilidade das análises efetuadas pelo laboratório. Os problemas analíticos são apontados pela presença elevada de pontos acima da faixa de precisão 10%.

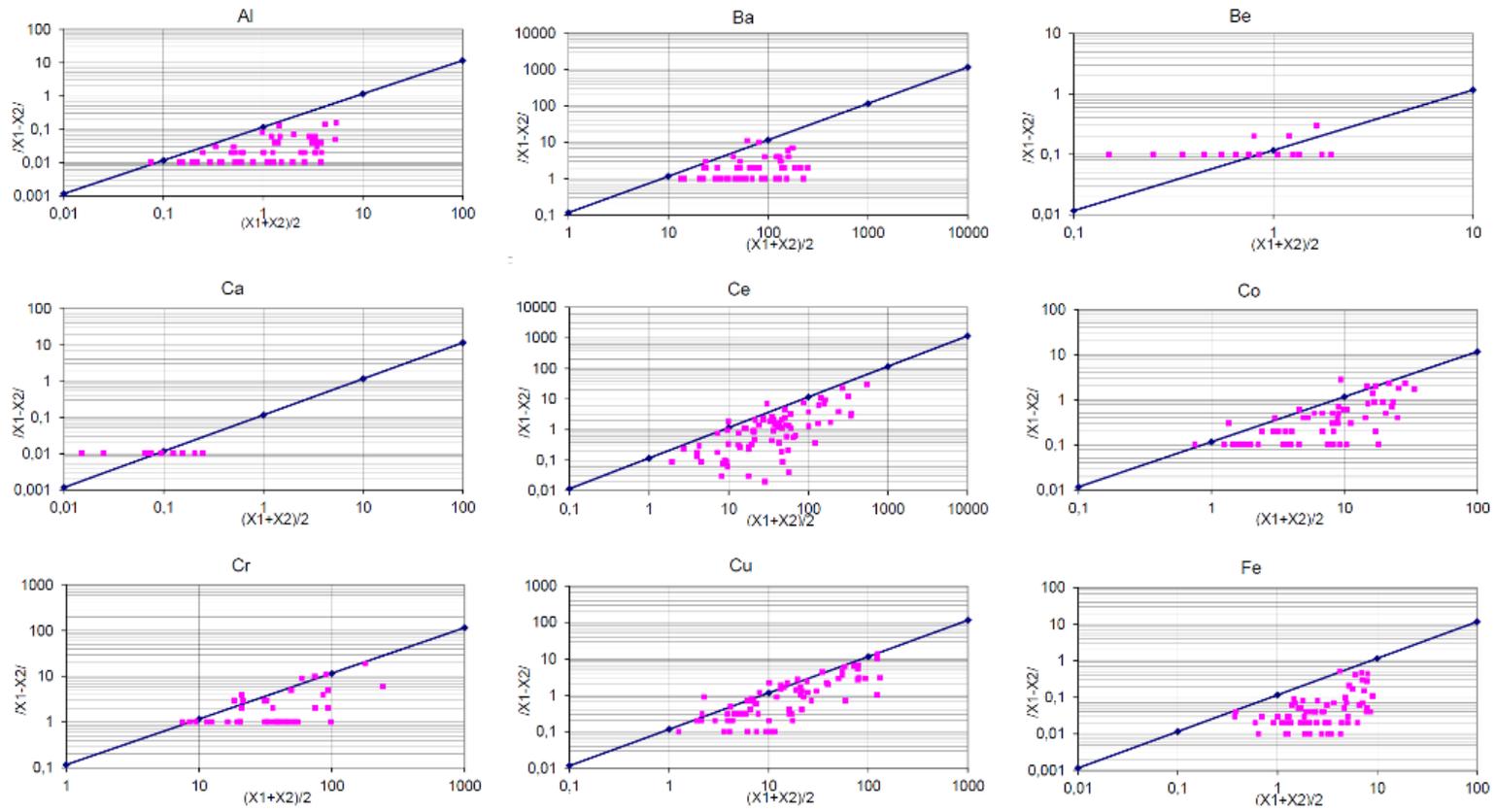


Figura 5.1a: Gráficos de precisão das replicatas de laboratório para 32 elementos analisados em sedimentos de corrente

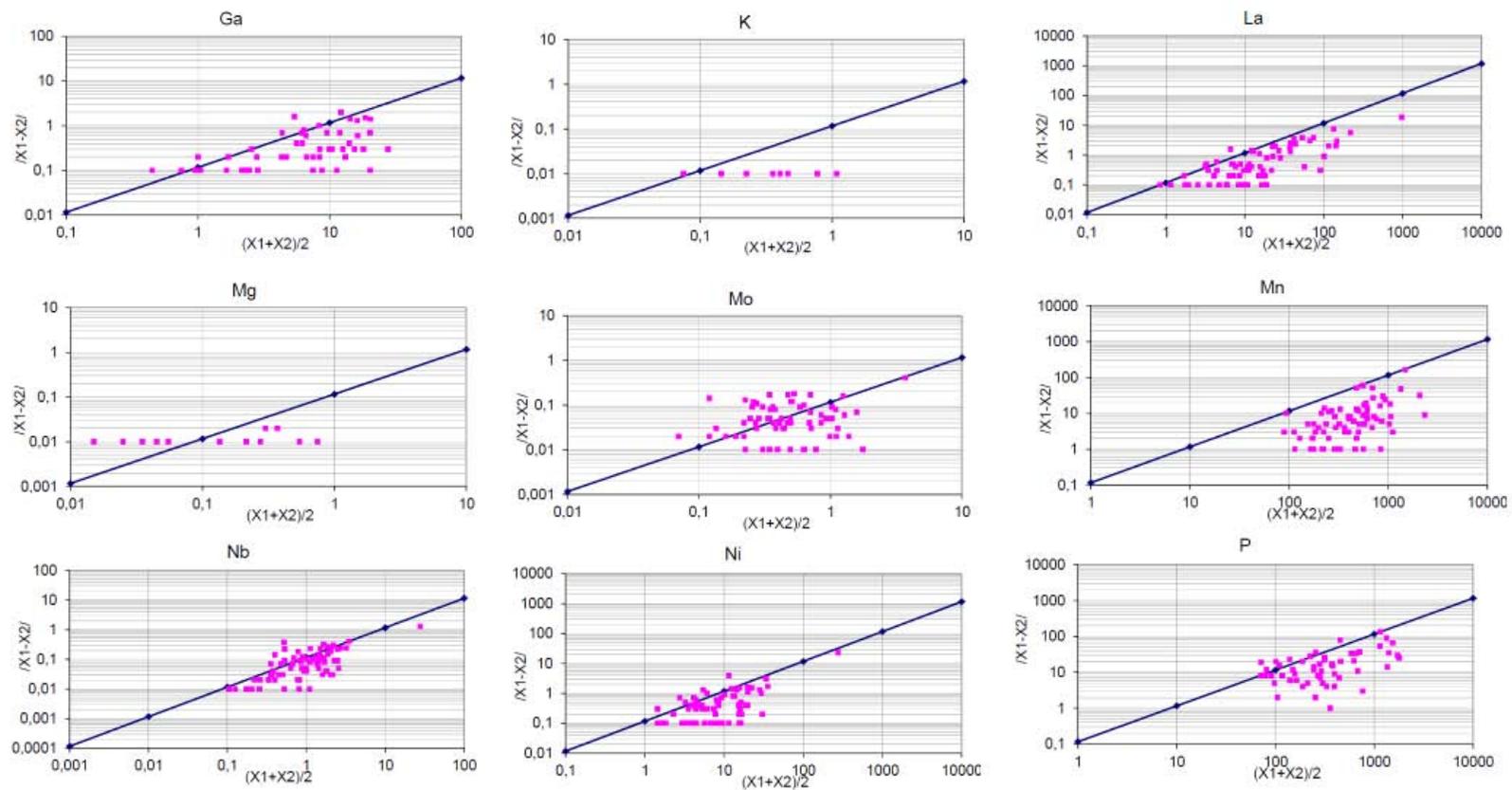


Figura 5.1b: Gráficos de precisão das replicatas de laboratório para 32 elementos analisados em sedimentos de corrente

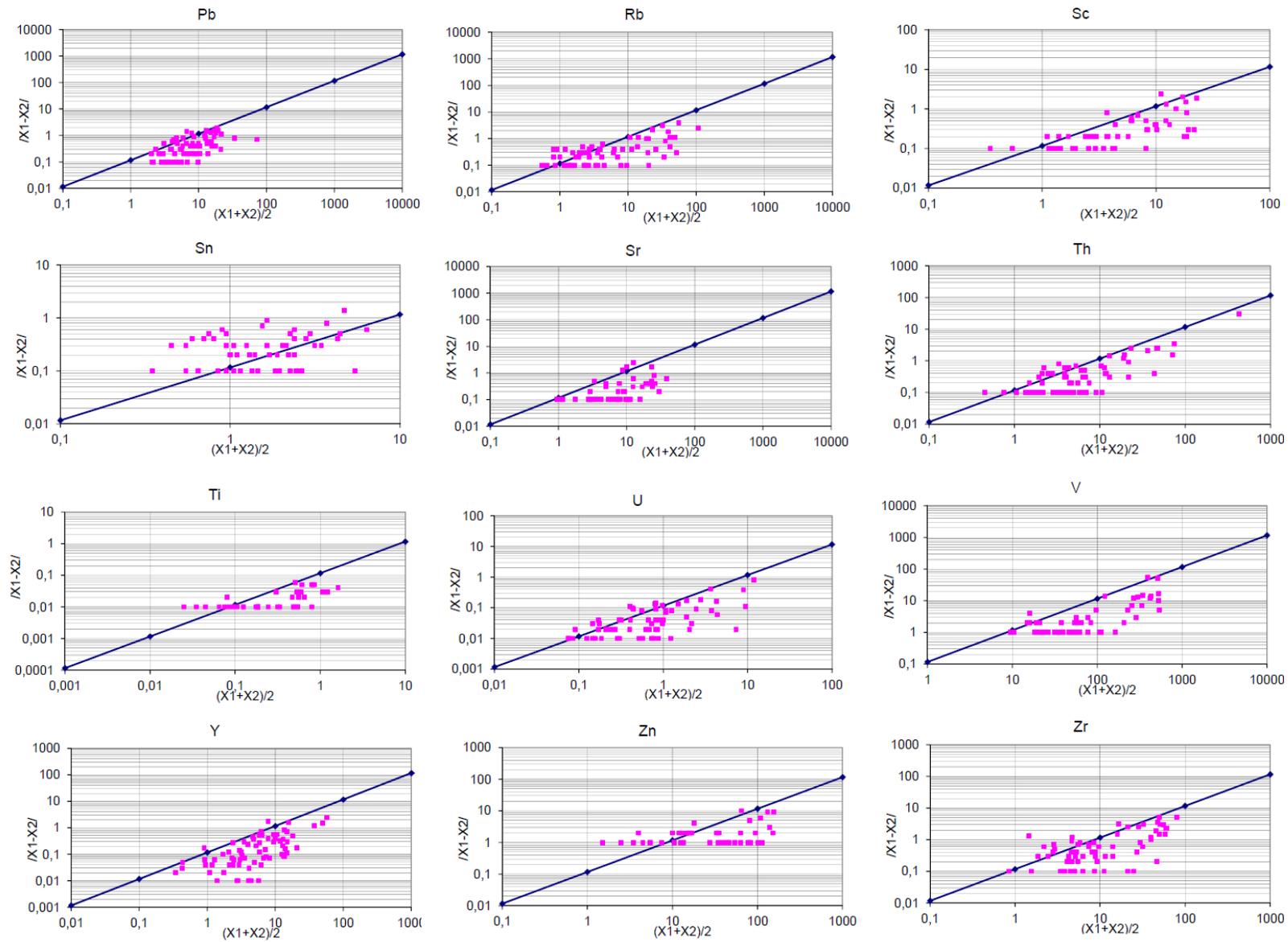


Figura 5.1c: Gráficos de precisão das replicatas de laboratório para 32 elementos analisados em sedimentos de corrente

Os elementos Be, Mo e Sn são os elementos com a maioria dos pontos acima da faixa de 10% que indica uma inadequação do método analítico empregado. Os estudos estatísticos para definição das anomalias geoquímicas podem ser efetuados com maior confiabilidade para os elementos: (Al, Ca, Fe, K, Mg, P, Ti, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn e Zr).

5.1.3 Análise de gráficos de probabilidade

Nessa análise realizou-se a plotagem dos dados em gráficos *Q-QPLOT* (quantis da distribuição dos dados são plotados contra os quantis de uma distribuição hipotética como a normal) para observação dos desvios da distribuição normal (**Figuras 5.1d, 5.1e, 5.1f e 5.1g**). Os dados brutos dos 32 elementos foram transformados em logaritmo natural e a distribuição foi ajustada a curva de calibração.

Os gráficos mostram alterações na distribuição como excesso de valores censurados (degraus na distribuição) para os elementos Be, Ca, K e Mg e excesso de valores quantificados (linha reta no extremo da distribuição) para Be, Ca, Hf, K, Mg, Mo e P. Foram detectados desvios nas caudas da distribuição (afastamento da reta) para a maioria dos elementos, representados pelos valores extremos da distribuição.

5.1.4 Conclusões (Análise Integrada Final)

Após criteriosa análise dos dados analíticos, foram selecionados os elementos que apresentaram resultados satisfatórios nos testes de variância (precisão), acurácia (repetibilidade) e normalidade.

Foram invalidados nos testes os elementos Be, Ca, Cs, Hf, K, Mg, Mo, P, Sn e Ti. Apesar do Cs e Ti terem sido invalidado em apenas um dos testes, ambos evidenciaram comportamento normal no gráfico de probabilidade e foram validados no teste das replicatas de laboratório. Portanto, os dois elementos integrarão as demais variáveis para os cálculos multivariados. Deste modo, os 24 elementos que serão utilizados no tratamento estatístico multivariado são: Al, Ba, Ce, Cs, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr.

Os demais elementos, Be, Ca, Hf, K, Mg, Mo, P e S, descartados em duas ou mais análises, serão apresentados no tratamento estatístico univariado para efeitos comparativos. Os elementos não testados (Ag, As, Au, B, Bi, Cd, Ge, Hg, In, Li, Na, Pd, Pt, Re, S, Sb, Se, Ta, Te, Tl e W) não serão apresentados neste trabalho.

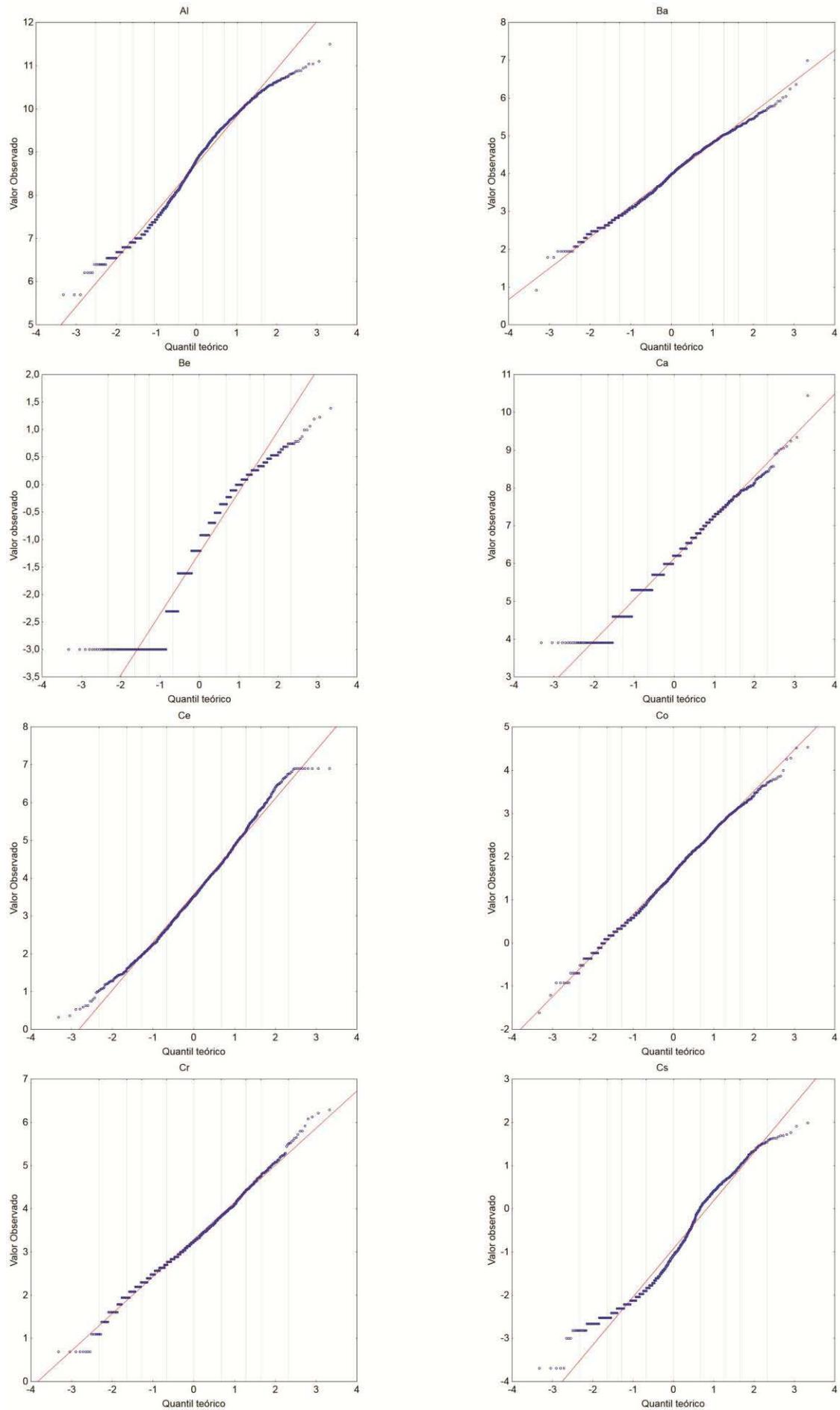


Figura 5.1d: Gráficos Q-QPLOT da distribuição lognormal de 32 elementos analisados em sedimentos de corrente

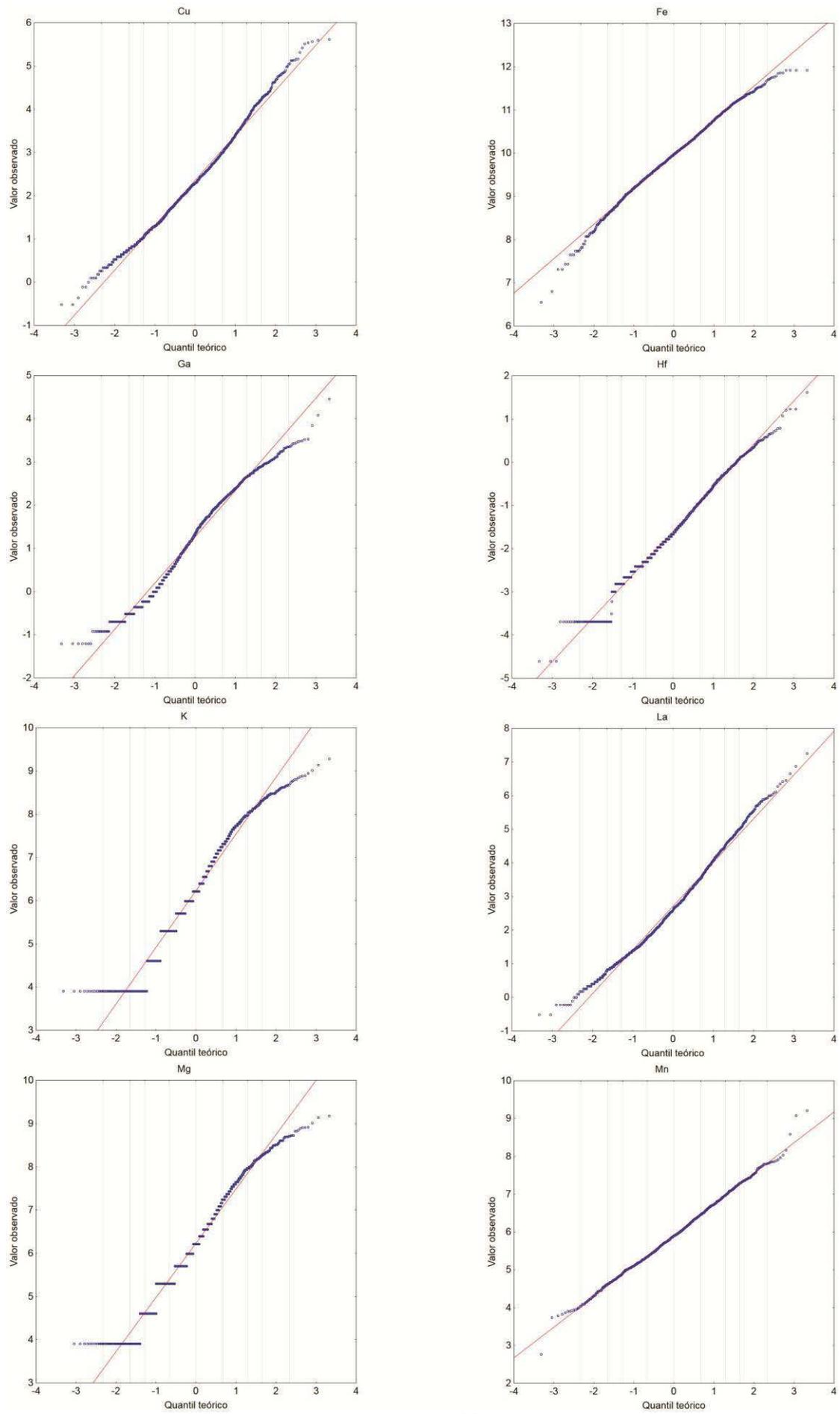


Figura 5.1e: Gráficos Q-QPLOT da distribuição lognormal de 32 elementos analisados em sedimentos de corrente

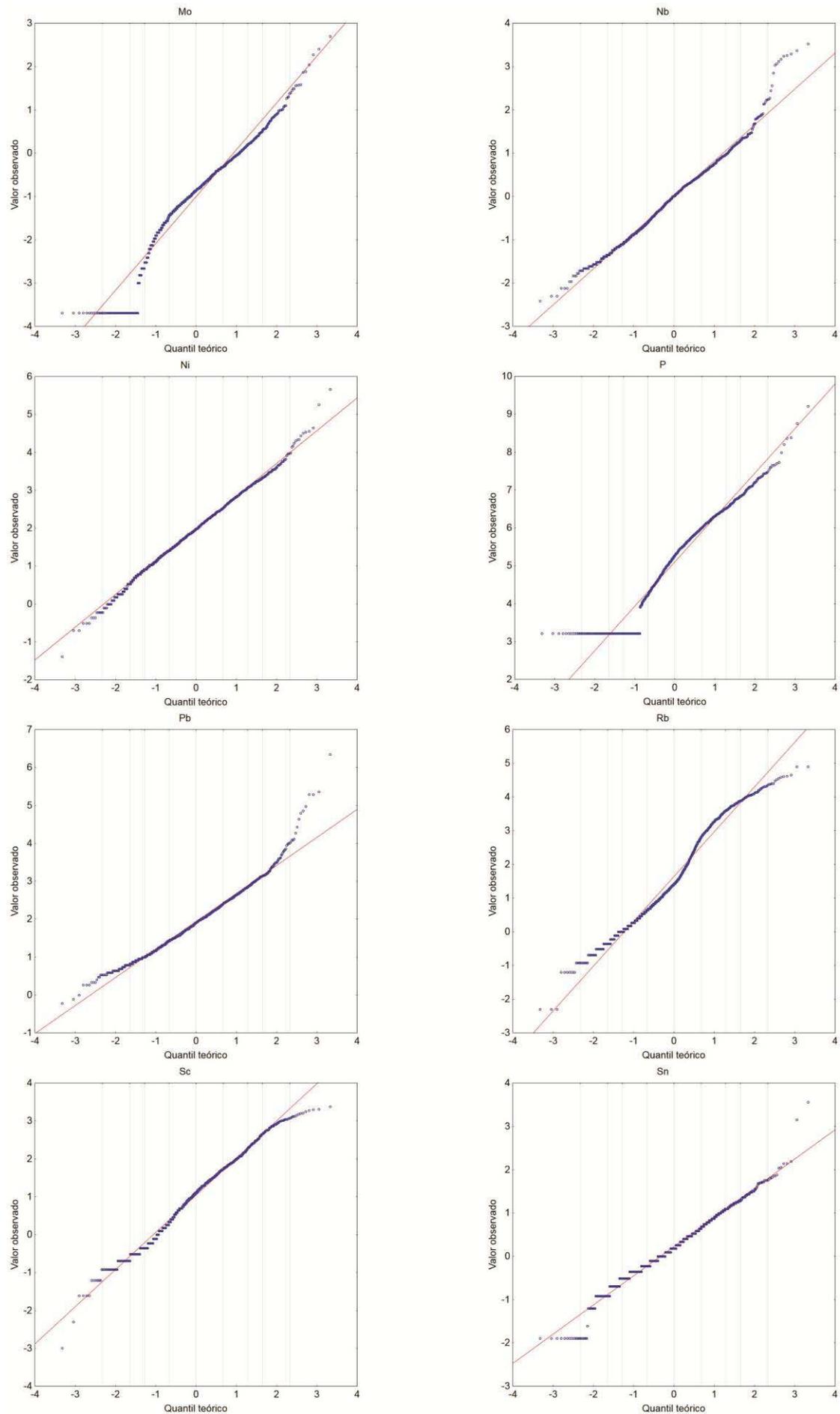


Figura 5.1f: Gráficos Q-QPLOT da distribuição lognormal de 32 elementos analisados em sedimentos de corrente

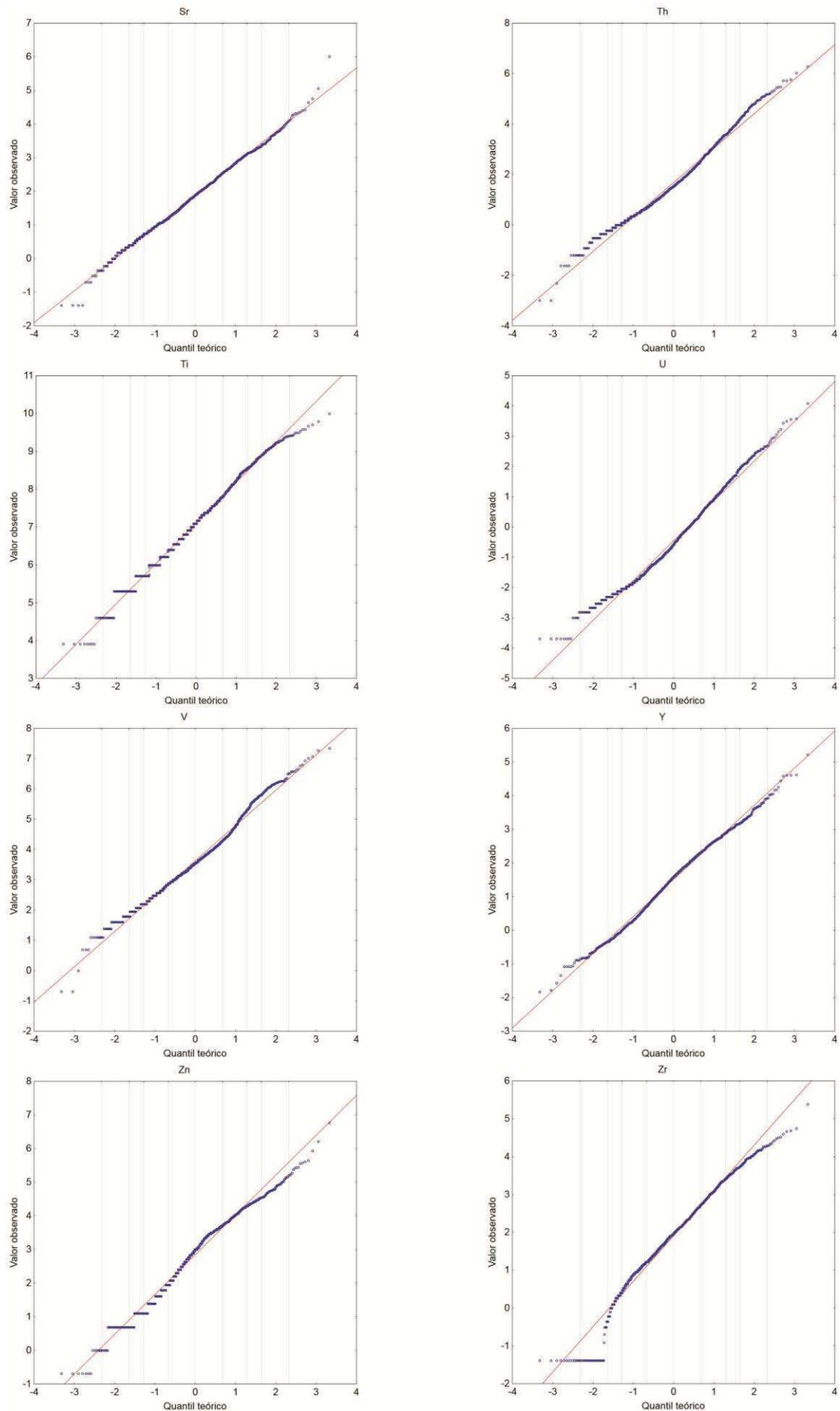


Figura 5.1g: Gráficos Q-QPLOT da distribuição lognormal de 32 elementos analisados em sedimentos de corrente

5.2 RESULTADOS DA ANÁLISE ESTATÍSTICA UNIVARIADA

Os resultados da distribuição unielementar geoquímica para 32 elementos (Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr) forneceram um panorama geoquímico regional para todo estado de São Paulo. As **Tabelas 5.3a e 5.3b** apresentam as estatísticas básicas das variáveis analisadas em sedimentos de corrente (n=1422). A **Figura 5.2** apresenta a variação dos valores de *background*, definidos pelo intervalo entre o primeiro e terceiro quartis, na forma de gráficos *boxplot*. Em seguida, são apresentados os mapas geoquímicos com a distribuição espacial de cada elemento (**Figuras 5.3 a 5.34**). A discussão é apresentada no capítulo 6.

Tabela 5.3a: Estatísticas básicas dos sedimentos de corrente no Estado de São Paulo (n=1422)

ELEMENTO	UNIDADE	LIMITE DE TECÇÃO	VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO	MEDIANA	MEDIA	DESVIO PADRÃO	VARIÂNCIA
Al	%	0,01	0,03	9,90	0,68	1,05	1,10	1,20
Ba	ppm	5	< 5	1090	54	73	67	4.556,11
Be	ppm	0,1	< 0,1	4,0	0,3	0,5	0,5	0,25
Ca	%	0,01	< 0,01	3,43	0,05	0,08	0,14	0,02
Ce	ppm	0,05	1,38	> 1000	33,91	83,72	146,29	21.399,85
Co	ppm	0,1	0,2	93,1	5,1	7,8	8,5	72,72
Cr	ppm	1	2	541	26	40	47	2.169,45
Cs	ppm	0,05	< 0,05	7,33	0,34	0,76	0,97	0,95
Cu	ppm	0,5	0,6	277,0	9,9	19,3	28,9	835,06
Fe	%	0,01	0,07	15,00	2,15	2,84	2,34	5,46
Ga	ppm	0,1	0,3	85,9	3,8	6,0	6,5	41,96
Hf	ppm	0,05	< 0,05	5,05	0,19	0,33	0,40	0,16
K	%	0,01	< 0,01	1,08	0,05	0,11	0,14	0,02
La	ppm	0,1	0,6	1413,0	13,7	38,2	81,4	6.633,96
Mg	%	0,01	< 0,01	0,97	0,05	0,10	0,13	0,02
Mn	ppm	5	16	> 10.000	366	524	577	332.928,54
Mo	ppm	0,05	< 0,05	14,86	0,43	0,62	0,85	0,72
Nb	ppm	0,05	0,09	33,89	1,01	1,48	2,34	5,48
Ni	ppm	0,5	< 0,5	287,40	7,20	10,61	13,57	184,04
P	ppm	50	< 50	> 10.000	196,00	315,81	481,71	232.048,48
Pb	ppm	0,2	0,80	569,52	6,70	10,00	20,00	400,10
Rb	ppm	0,2	0,10	135,00	4,10	12,28	17,29	298,93
Sc	ppm	0,1	< 0,1	29,40	3,10	4,41	4,47	19,98
Sn	ppm	0,3	< 0,3	35,10	1,20	1,59	1,54	2,37
Sr	ppm	0,5	< 0,5	407,20	6,70	10,42	15,75	248,21
Th	ppm	0,1	< 0,1	537,00	4,70	15,64	35,88	1.287,50
Ti	%	0,01	< 0,01	2,18	0,12	0,21	0,25	0,06
U	ppm	0,05	< 0,05	59,83	0,57	1,65	3,49	12,20
V	ppm	1	< 1	1547,00	35,00	79,94	135,58	18.381,30
Y	ppm	0,05	0,16	185,29	4,94	8,11	11,16	124,55
Zn	ppm	1	< 1	867,00	20,00	31,91	43,76	1.915,17
Zr	ppm	0,5	< 0,5	219,00	7,15	12,49	15,73	247,41

Tabela 5.3b: Estatísticas básicas dos sedimentos de corrente no Estado de São Paulo (n=1422)

Elemento	Unidade	1° Quartil	Mediana	3º quartil	Limiar de Anomalia	Crosta Continental (Wedepohl, 1995)	Elemento	Unidade	1° Quartil	Mediana	3º quartil	Limiar de Anomalia	Crosta Continental (Wedepohl, 1995)
Al	%	0,26	0,68	1,47	3,29	7,96	Mo	ppm	0,23	0,43	0,74	1,51	1,1
Ba	ppm	28	54	97	200,50	584	Nb	ppm	0,54	1,01	1,66	3,34	19
Be	ppm	0,1	0,3	0,7	1,60	2,4	Ni	ppm	4,1	7,2	12,7	25,60	56
Ca	%	0,02	0,05	0,1	0,22	3,85	P	ppm	69	196	406	911,50	757
Ce	ppm	14,18	33,91	80,44	179,83	60	Pb	ppm	4,2	6,7	11,2	21,70	14,8
Co	ppm	2,5	5,05	9,8	20,75	24	Rb	ppm	1,9	4,1	16,7	38,90	78
Cr	ppm	15	26	47	95,00	126	Sc	ppm	1,4	3,1	5,7	12,15	16
Cs	ppm	0,15	0,34	1,06	2,43	3,4	Sn	ppm	0,8	1,2	2	3,80	2,3
Cu	ppm	5,2	9,9	20,1	42,45	25	Sr	ppm	3,3	6,7	12,7	26,80	333
Fe	%	1,28	2,15	3,61	7,11	4,32	Th	ppm	2	4,7	12,9	29,25	8,5
Ga	ppm	1,5	3,8	8,2	18,25	15	Ti	%	0,06	0,12	0,25	0,54	0,4
Hf	ppm	0,1	0,19	0,41	0,88	4,9	U	ppm	0,23	0,565	1,56	3,56	1,7
K	%	0,02	0,05	0,15	0,35	2,14	V	ppm	18	35	74	158,00	98
La	ppm	5,6	13,7	34,1	76,85	30	Y	ppm	2,03	4,935	10,17	22,38	24
Mg	%	0,02	0,05	0,14	0,32	2,2	Zn	ppm	7	20	41	92,00	65
Mn	ppm	210	366	643	1292,50	716	Zr	ppm	3,4	7,15	15,2	32,90	203

Varição do background no estado de São Paulo

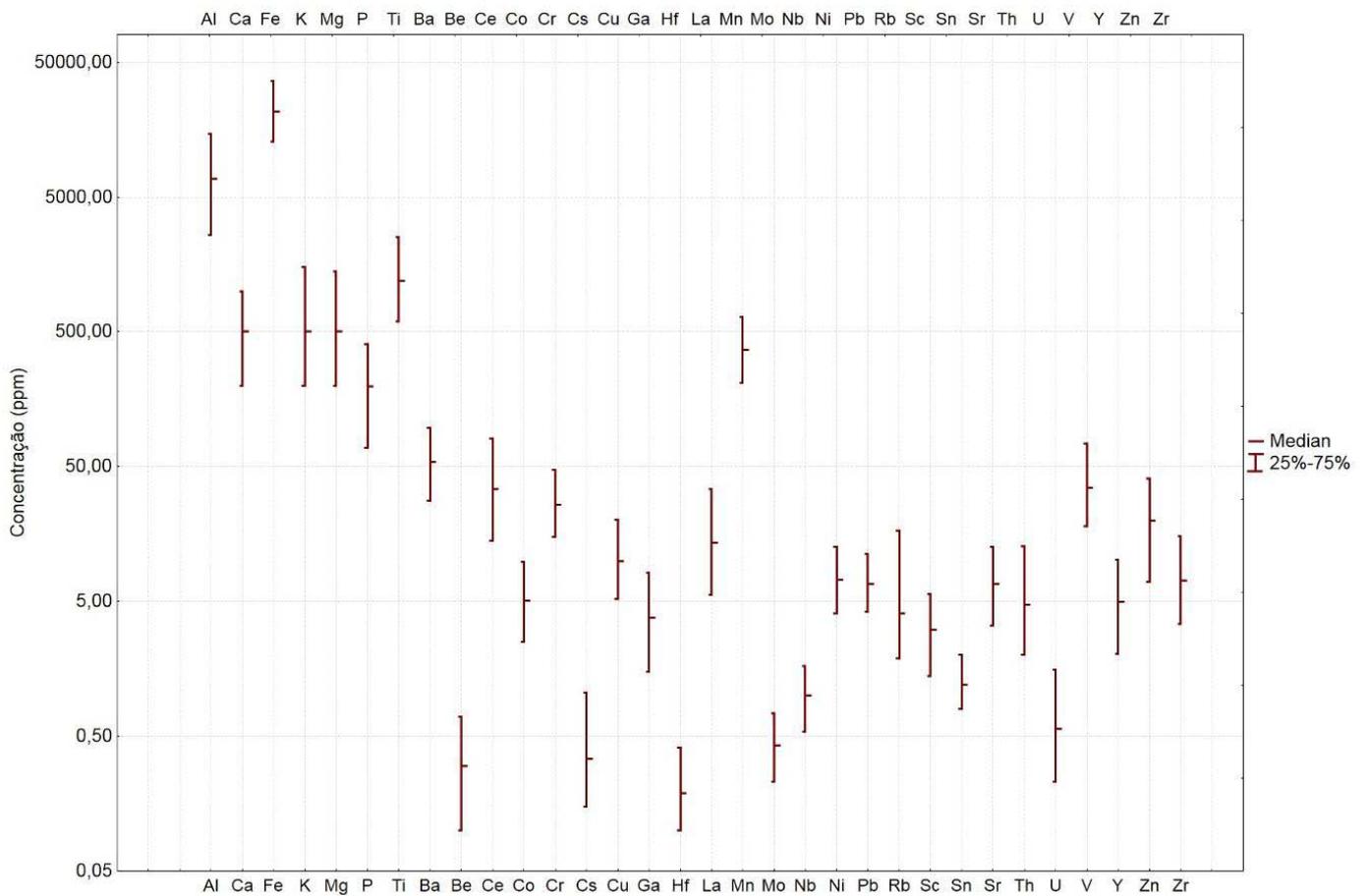


Figura 5.2: Variação do background para 32 elementos no Estado de São Paulo (n=1422)

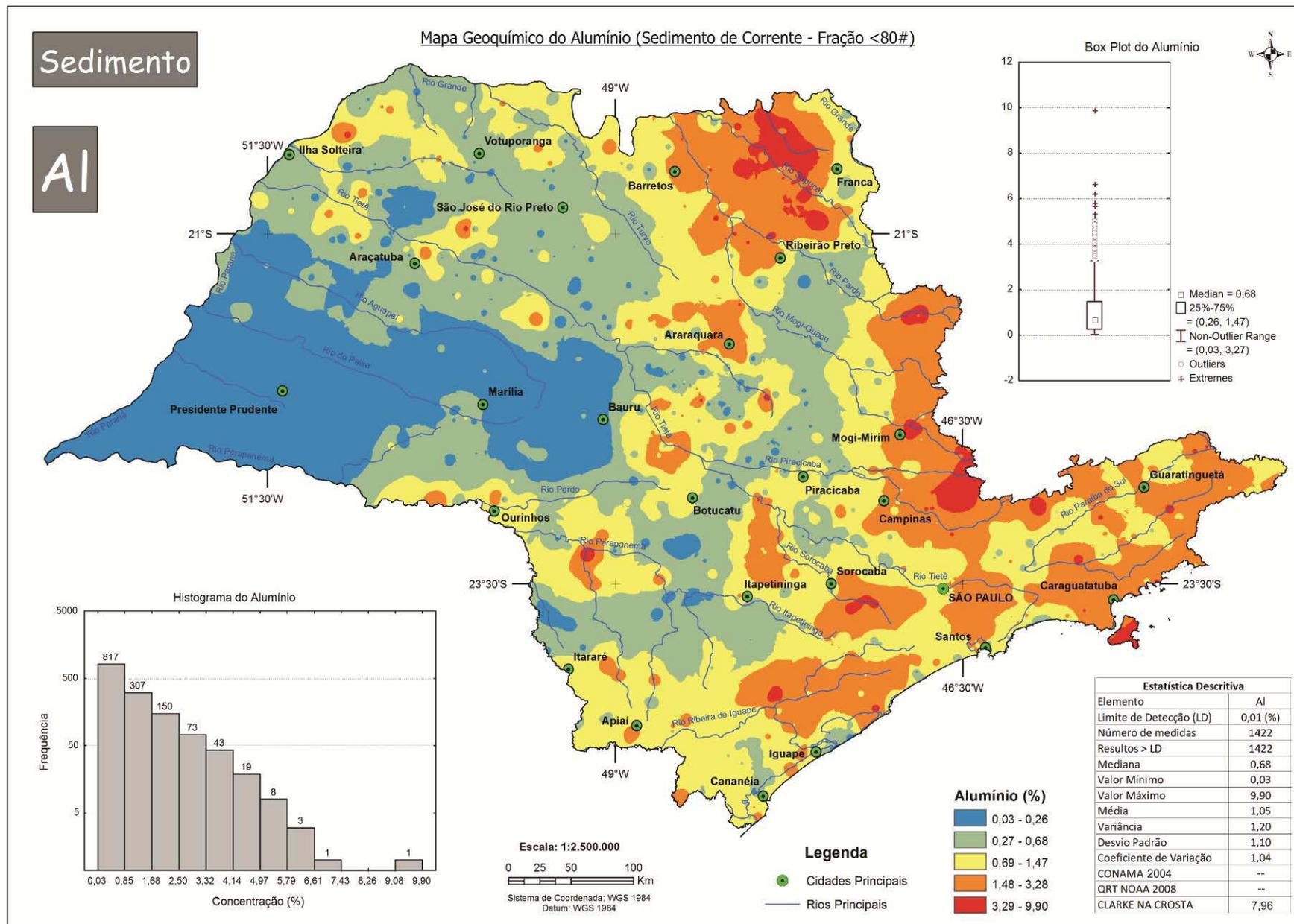


Figura 5.3: Distribuição do Alumínio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

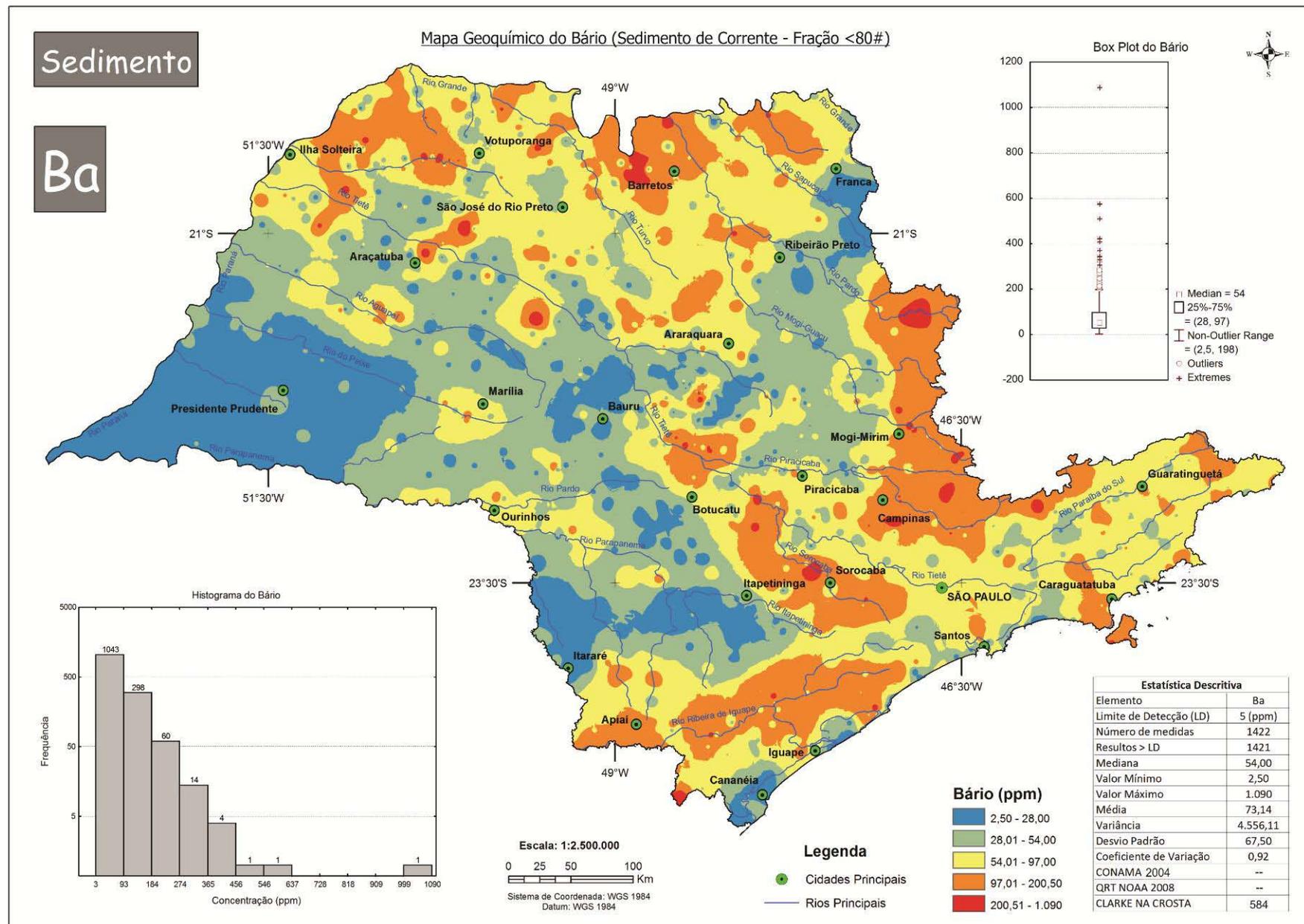


Figura 5.4: Distribuição do Bário em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

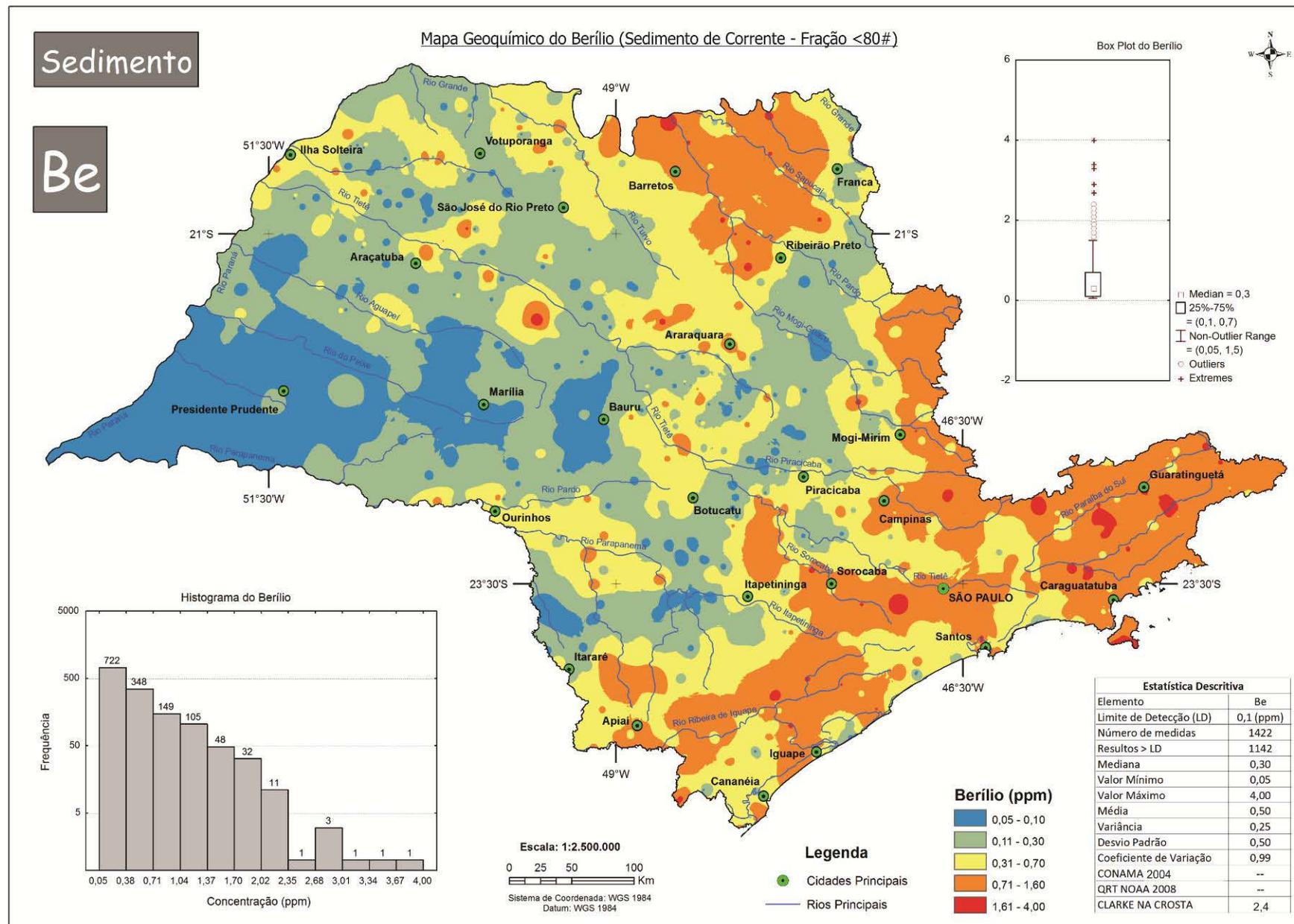


Figura 5.5: Distribuição do Berílio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

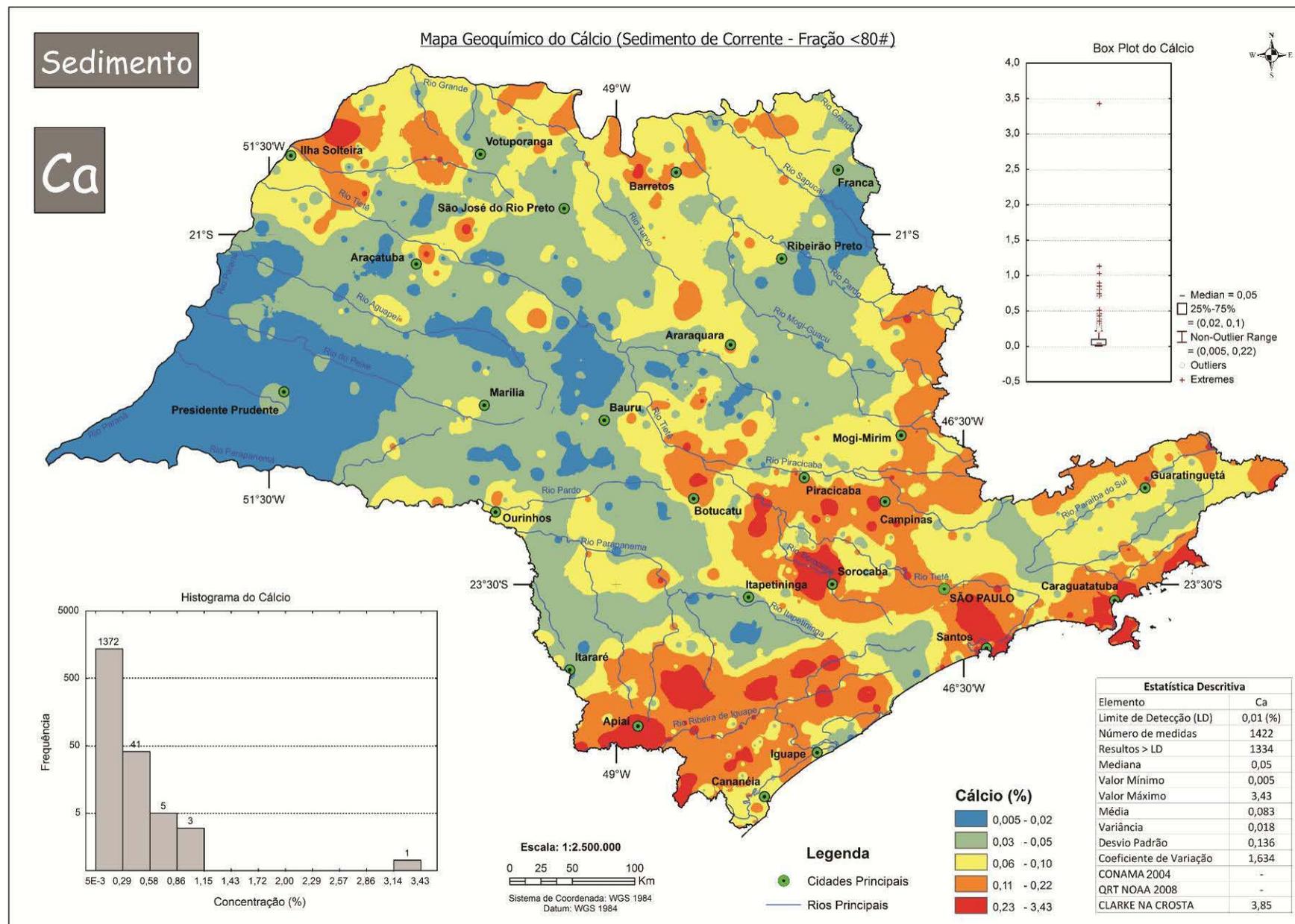


Figura 5.6: Distribuição do Cálcio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

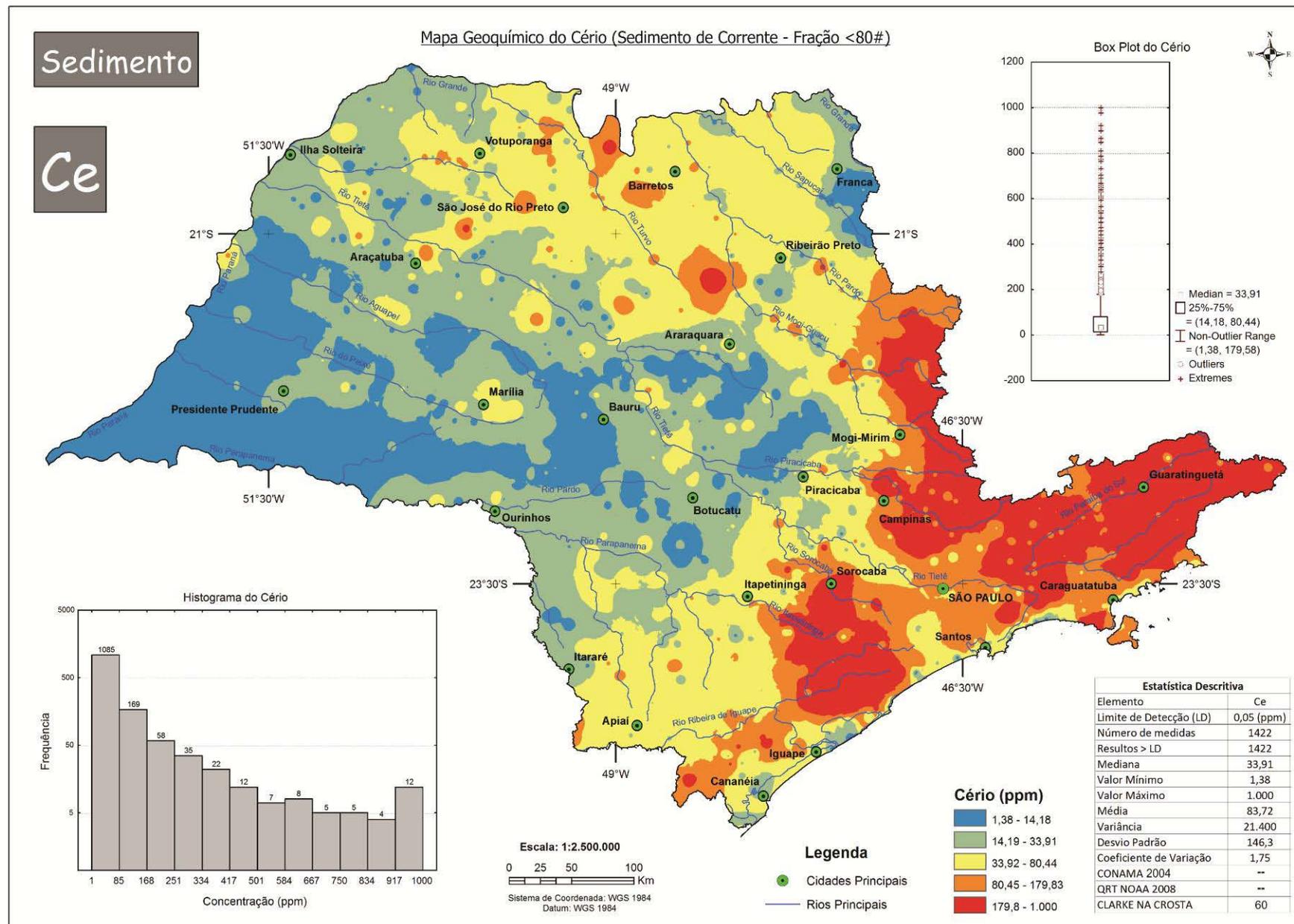


Figura 5.7: Distribuição do Cério em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

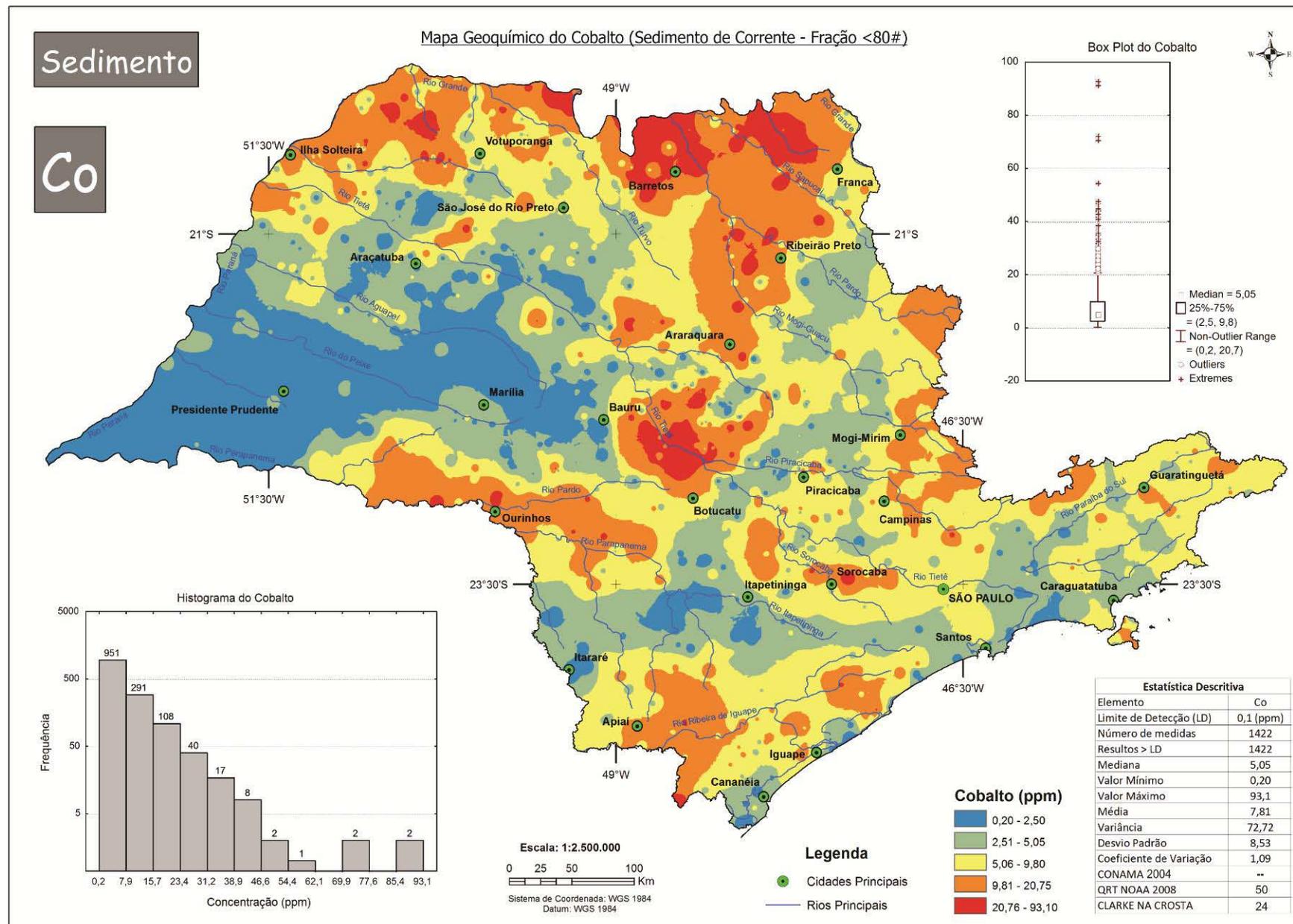


Figura 5.8: Distribuição do Cobalto em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

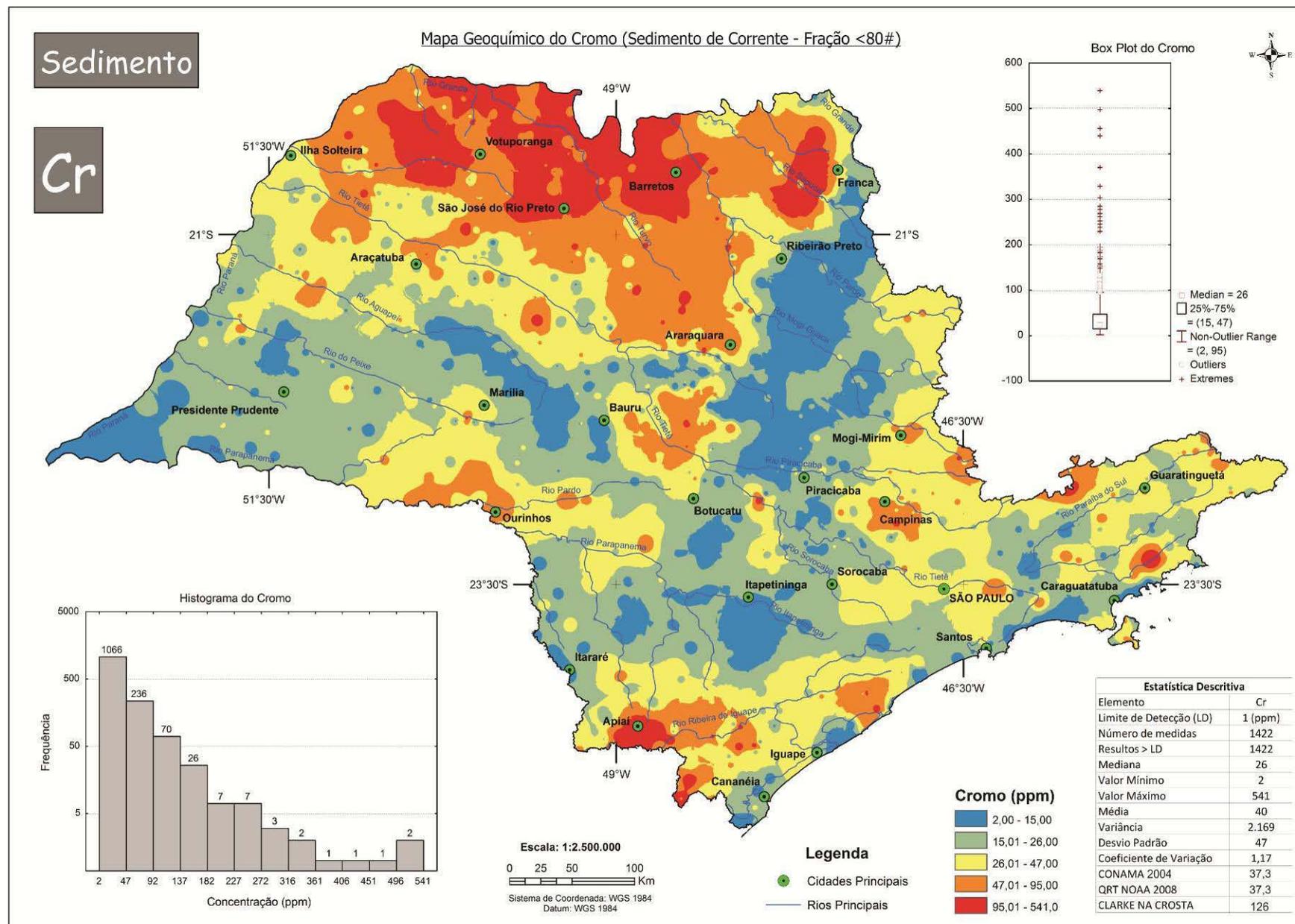


Figura 5.9: Distribuição do Cromo em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

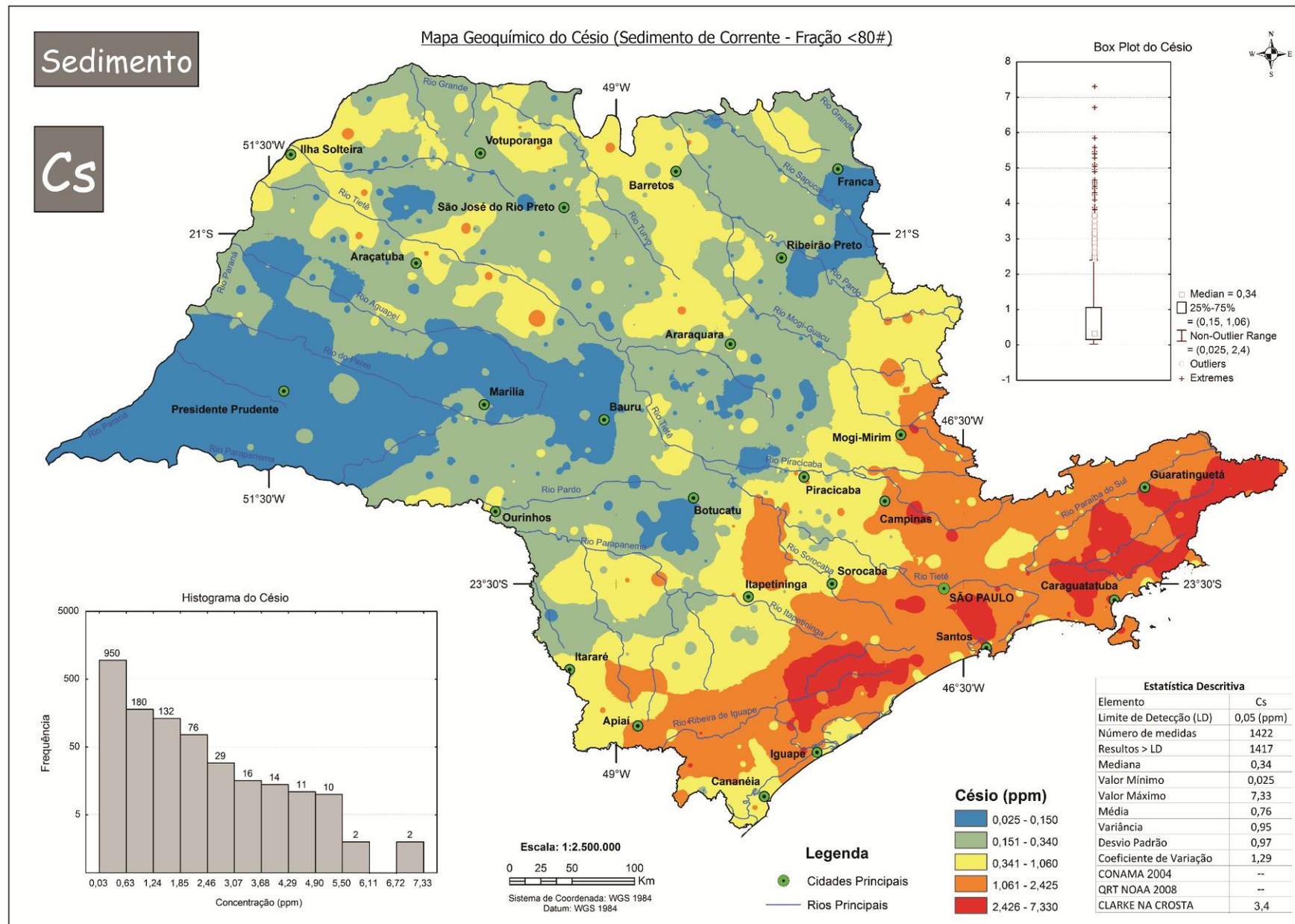


Figura 5.10: Distribuição do Césio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

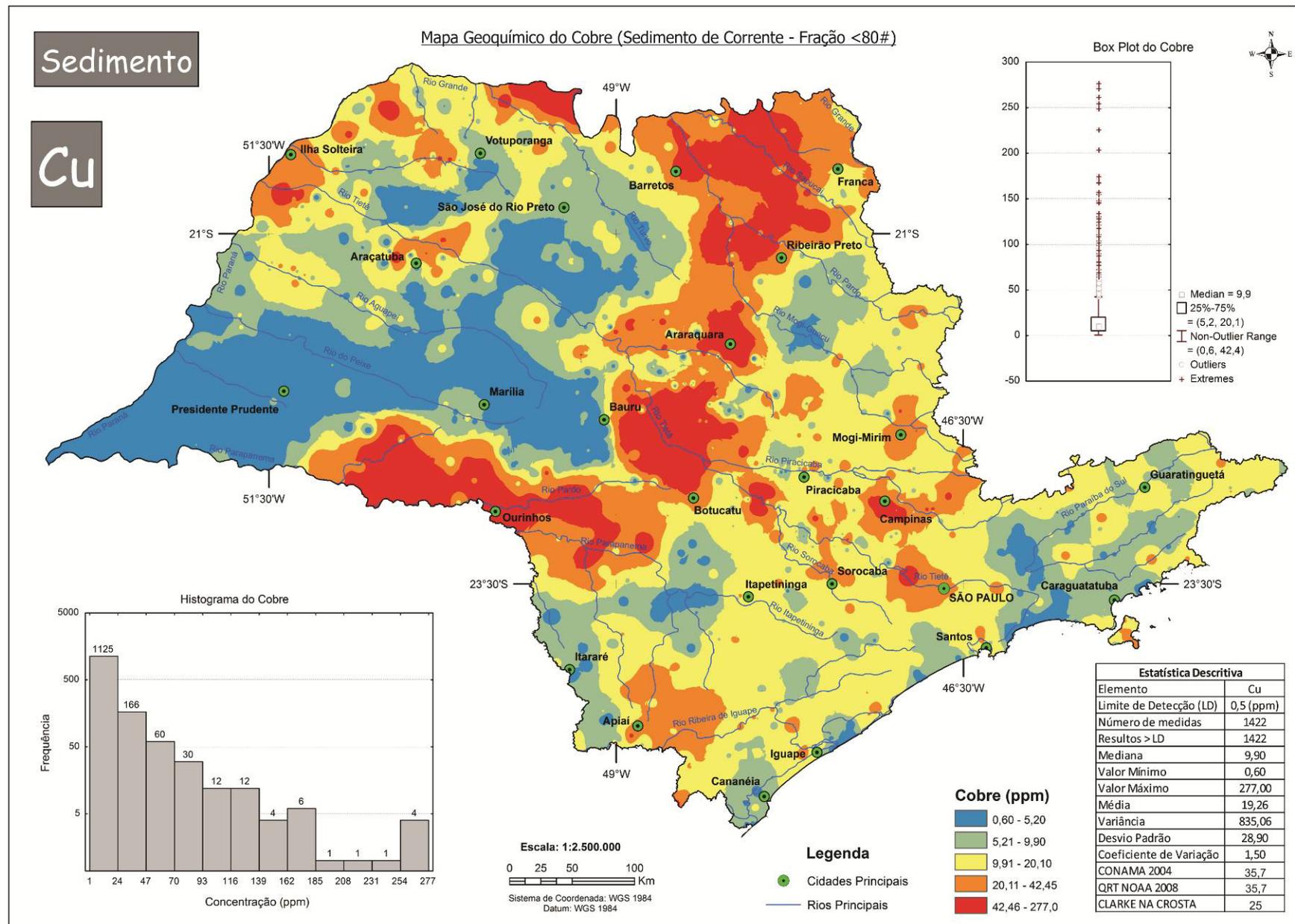


Figura 5.11: Distribuição do Cobre em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

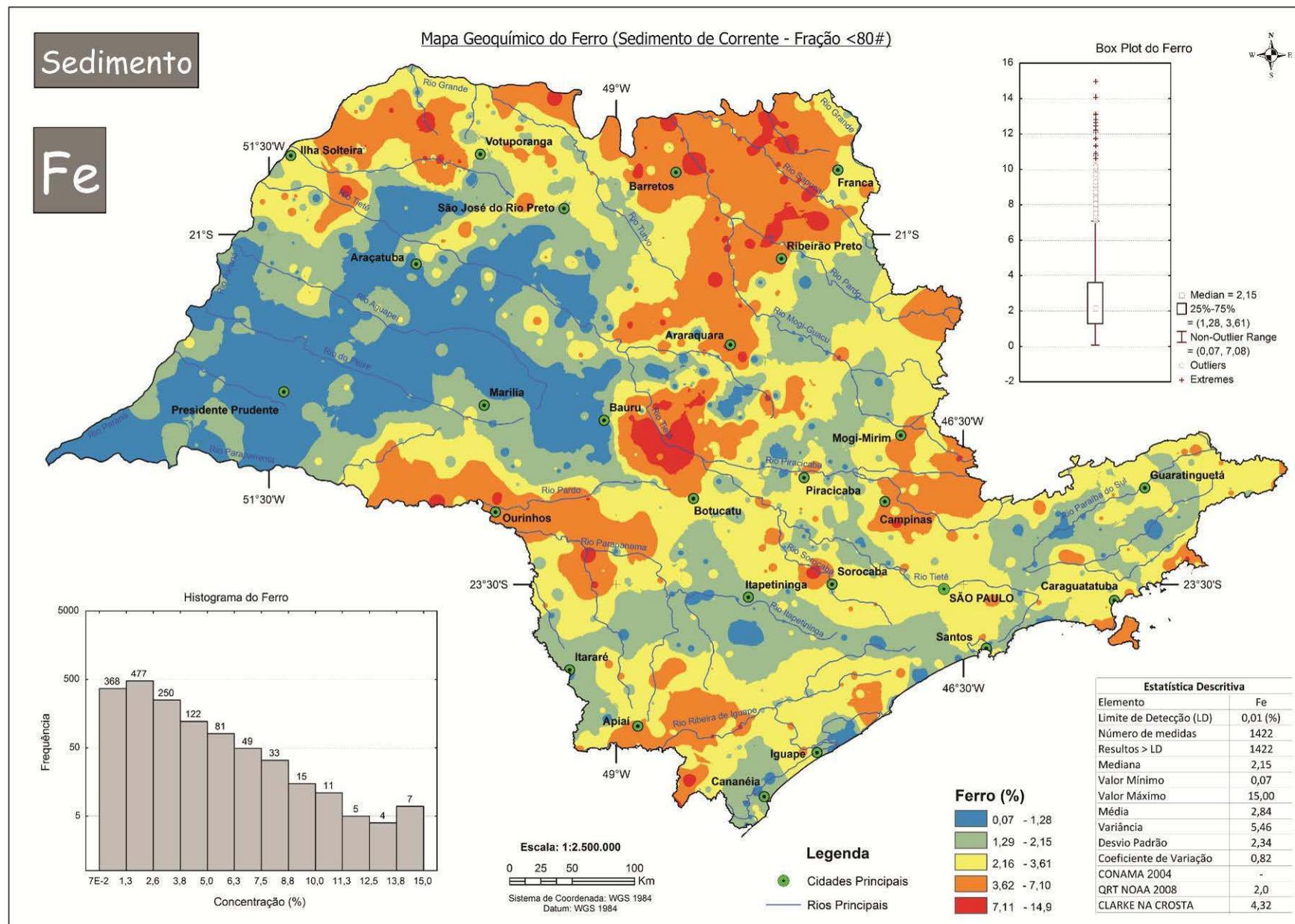


Figura 5.12: Distribuição do Ferro em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

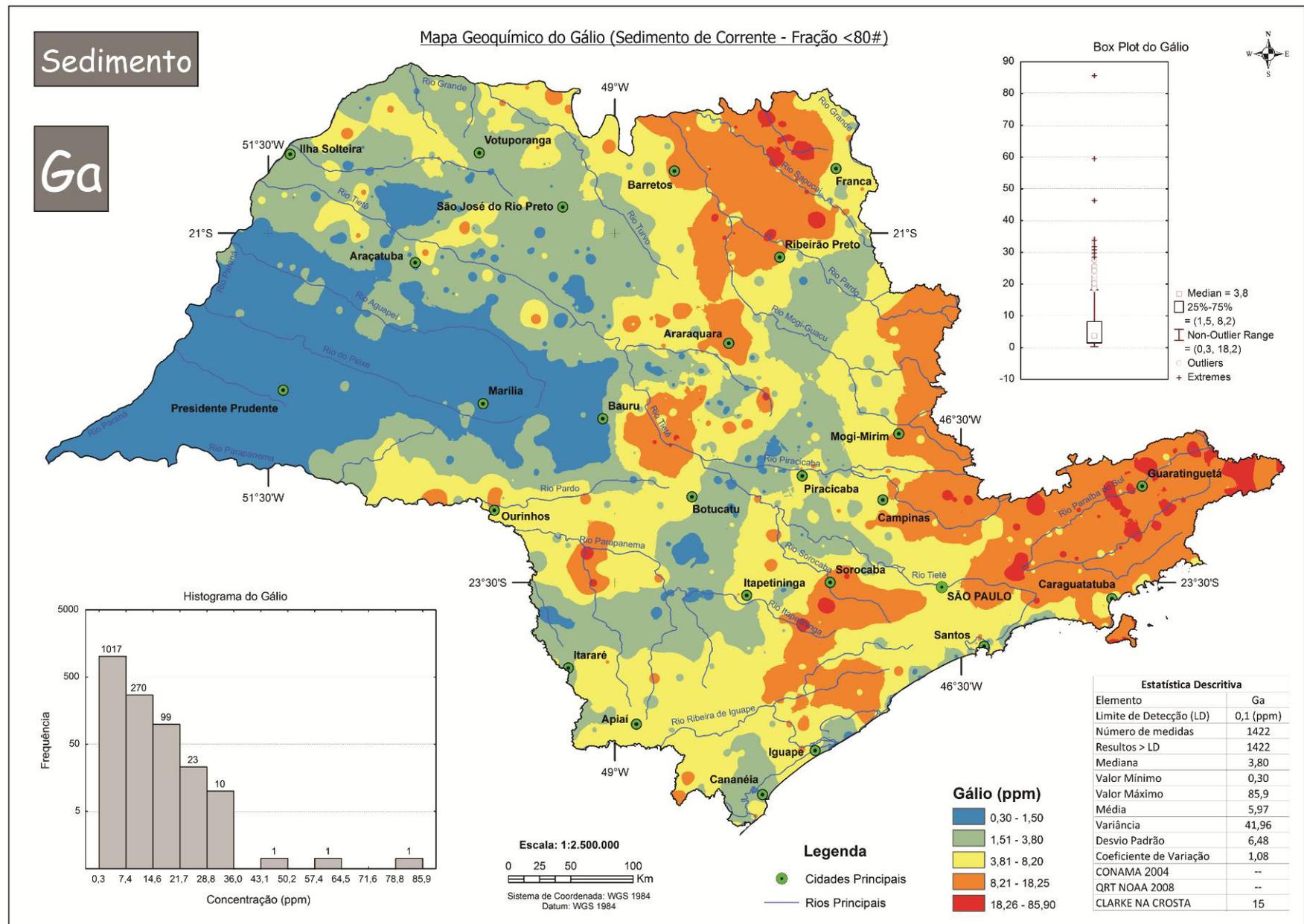


Figura 5.13: Distribuição do Gálio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

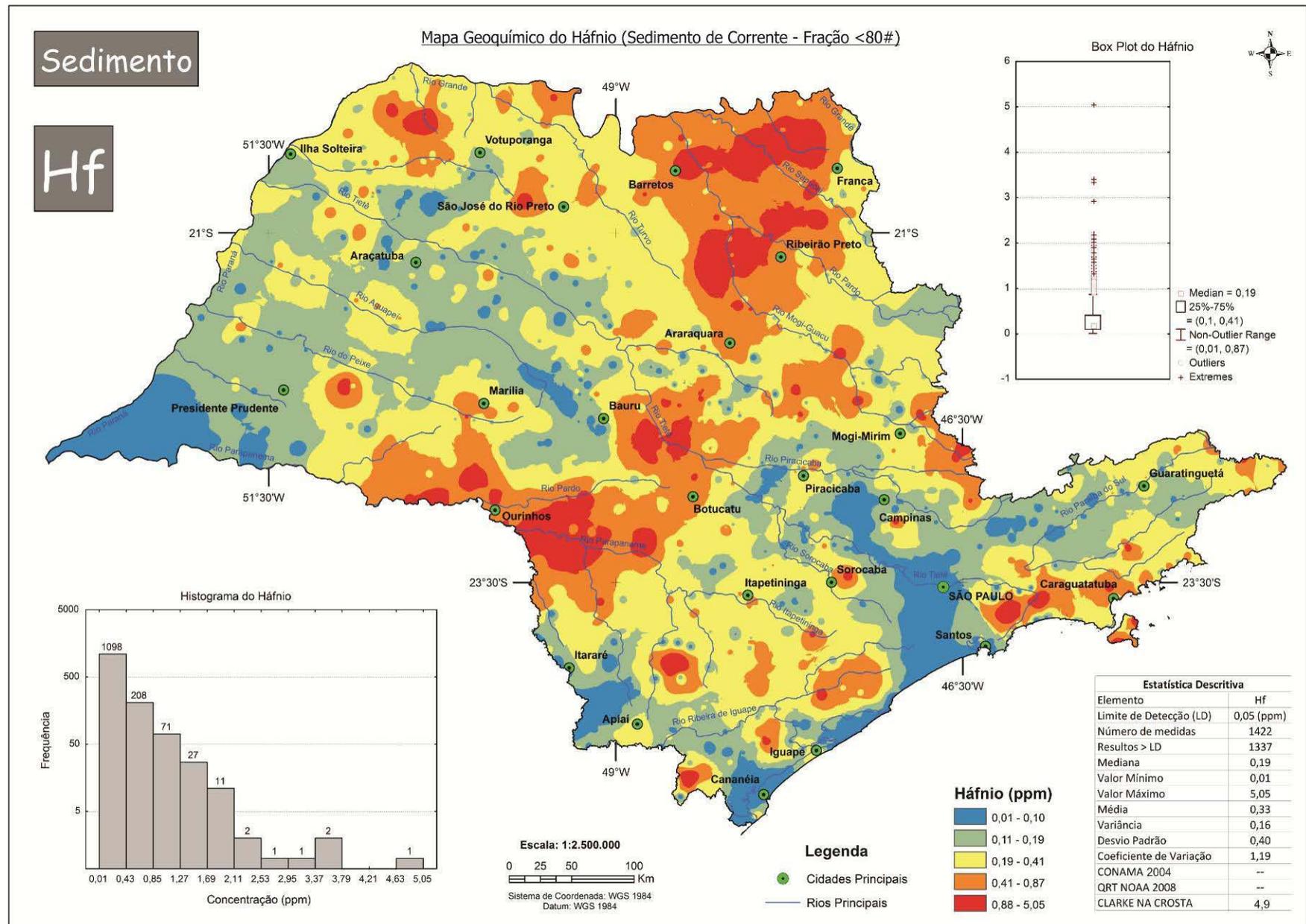


Figura 5.14: Distribuição do Háfênio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

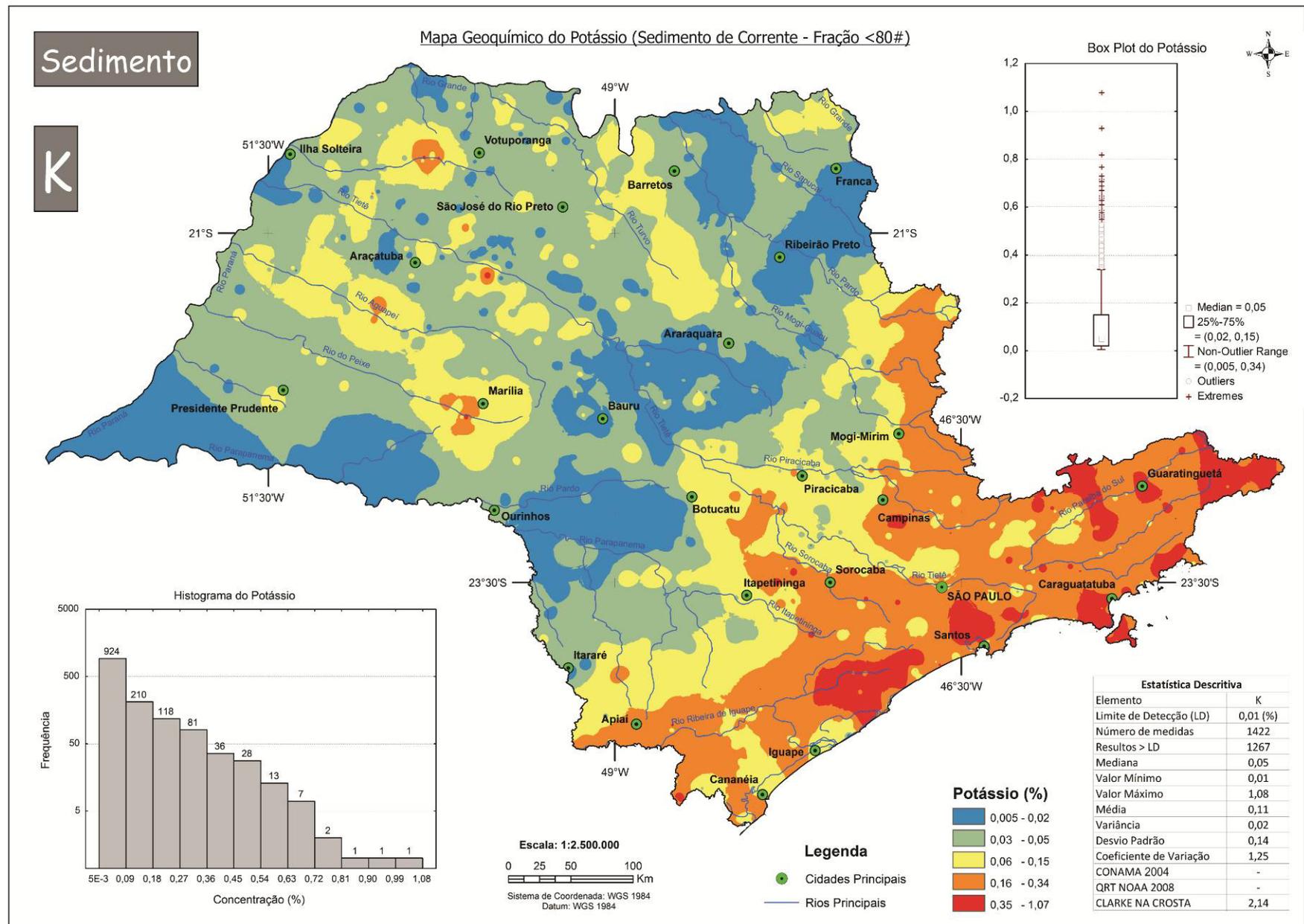


Figura 5.15: Distribuição do Potássio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

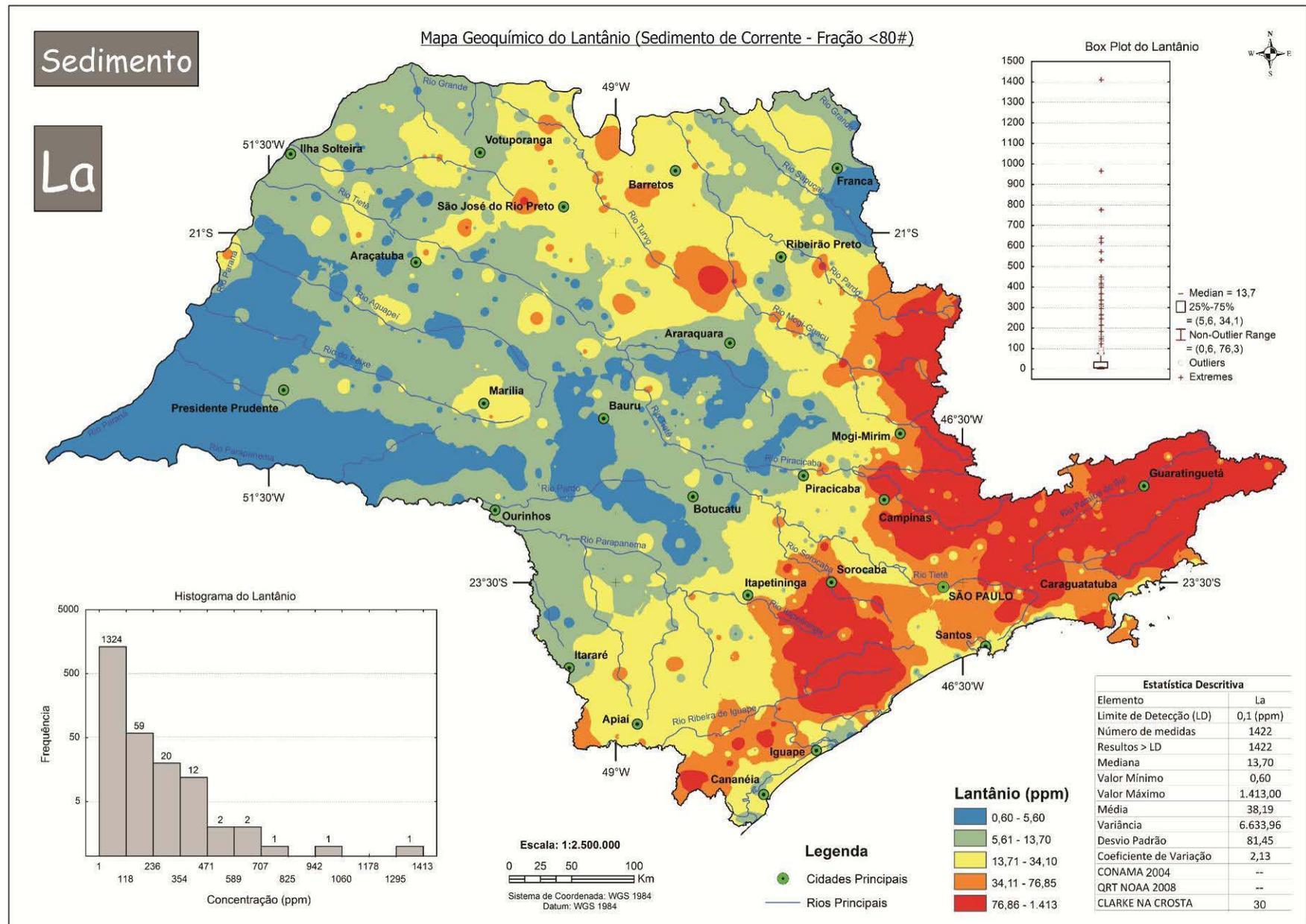


Figura 5.16: Distribuição do Lantânio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

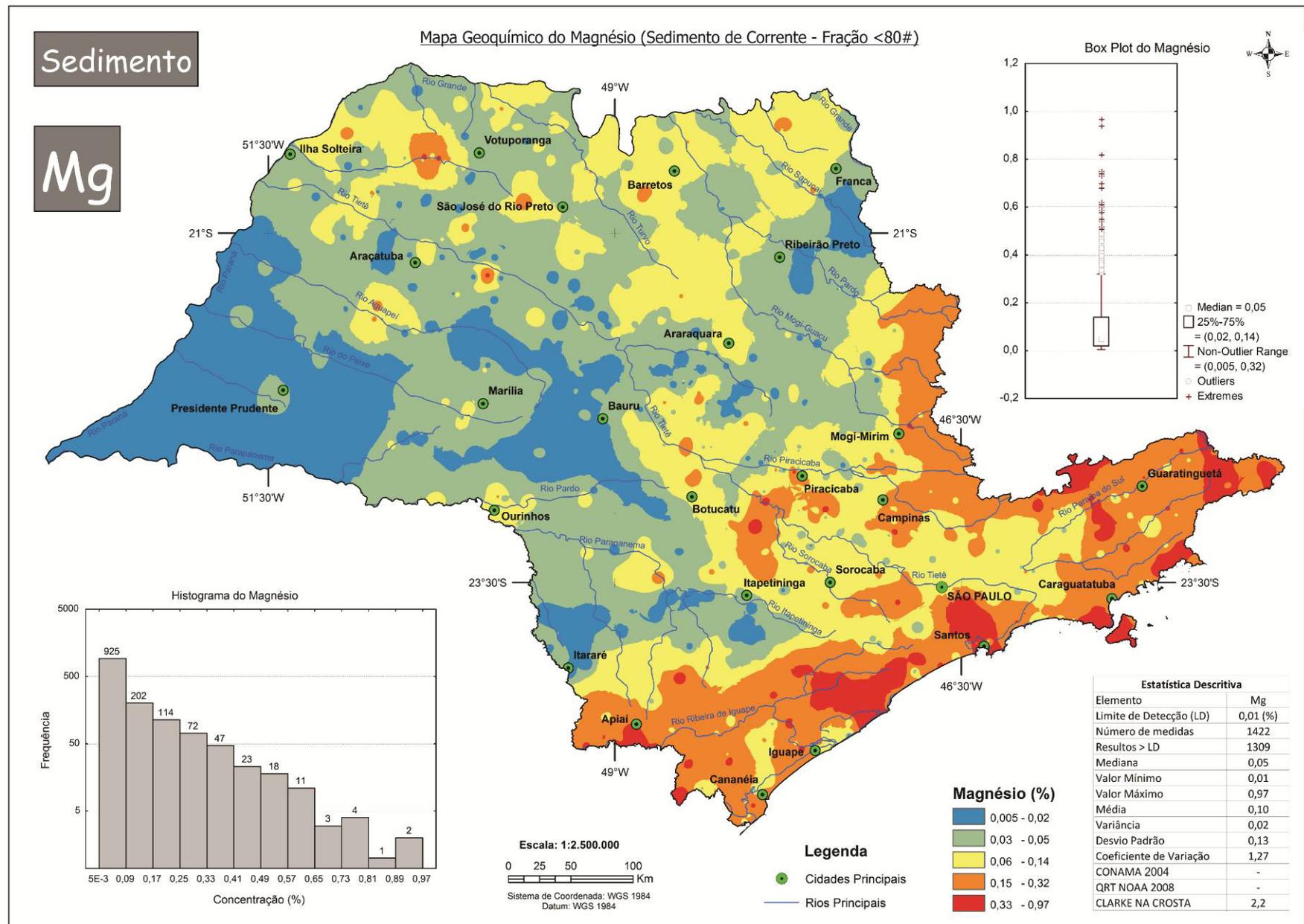


Figura 5.17: Distribuição do Magnésio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

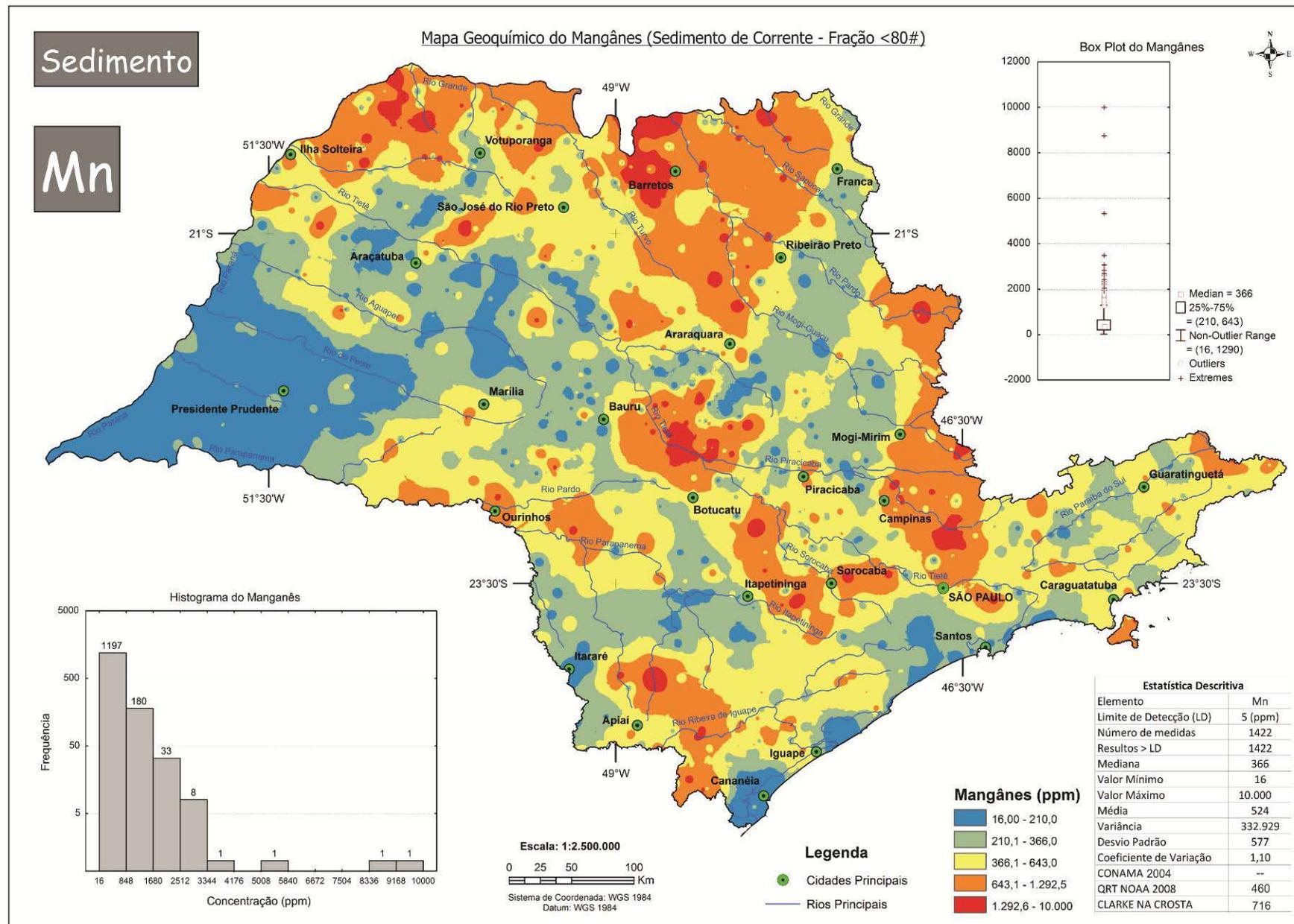


Figura 5.18: Distribuição do Mangânes em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

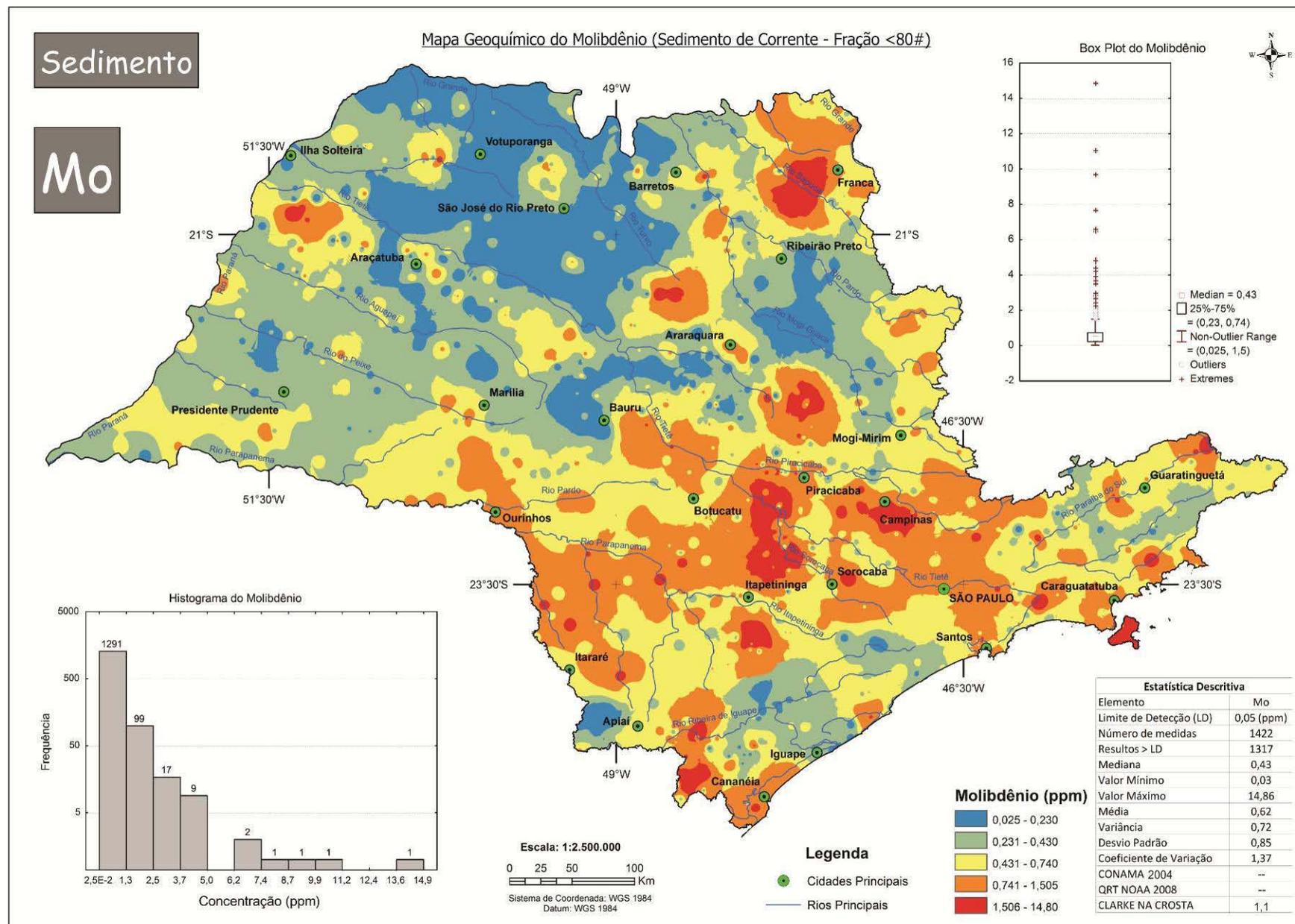


Figura 5.19: Distribuição do Molibdênio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

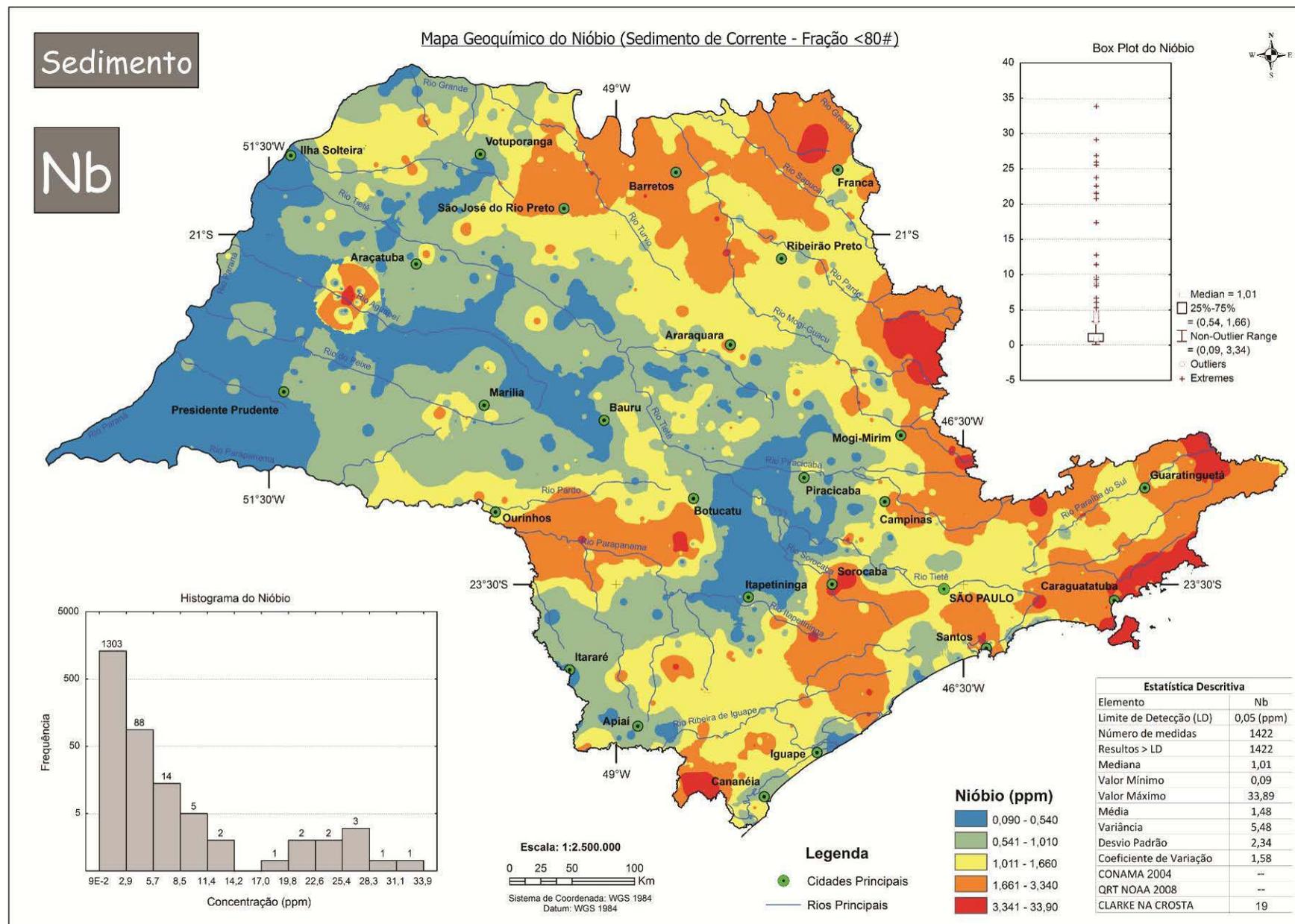


Figura 5.20: Distribuição do Nióbio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

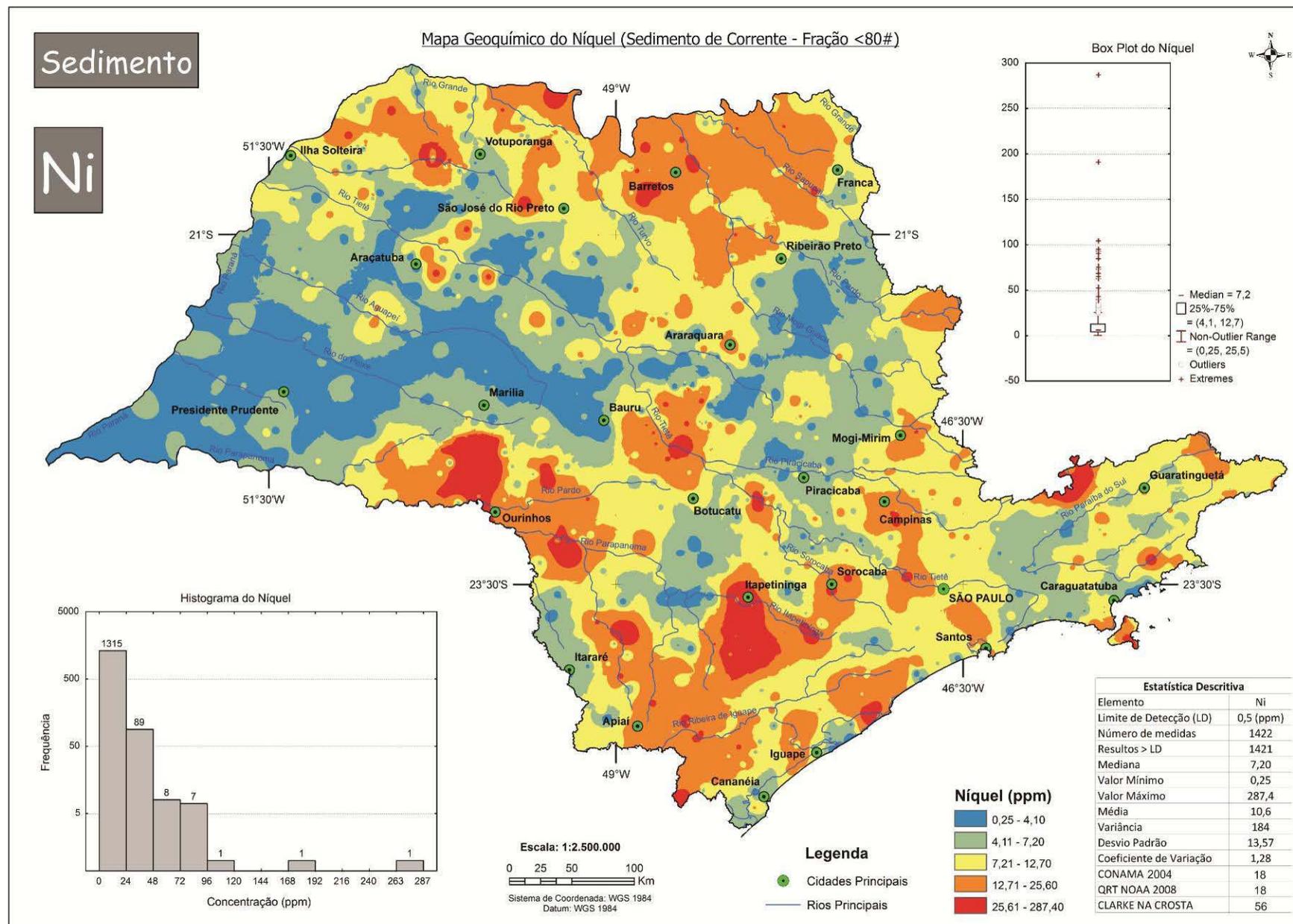


Figura 5.21: Distribuição do Níquel em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

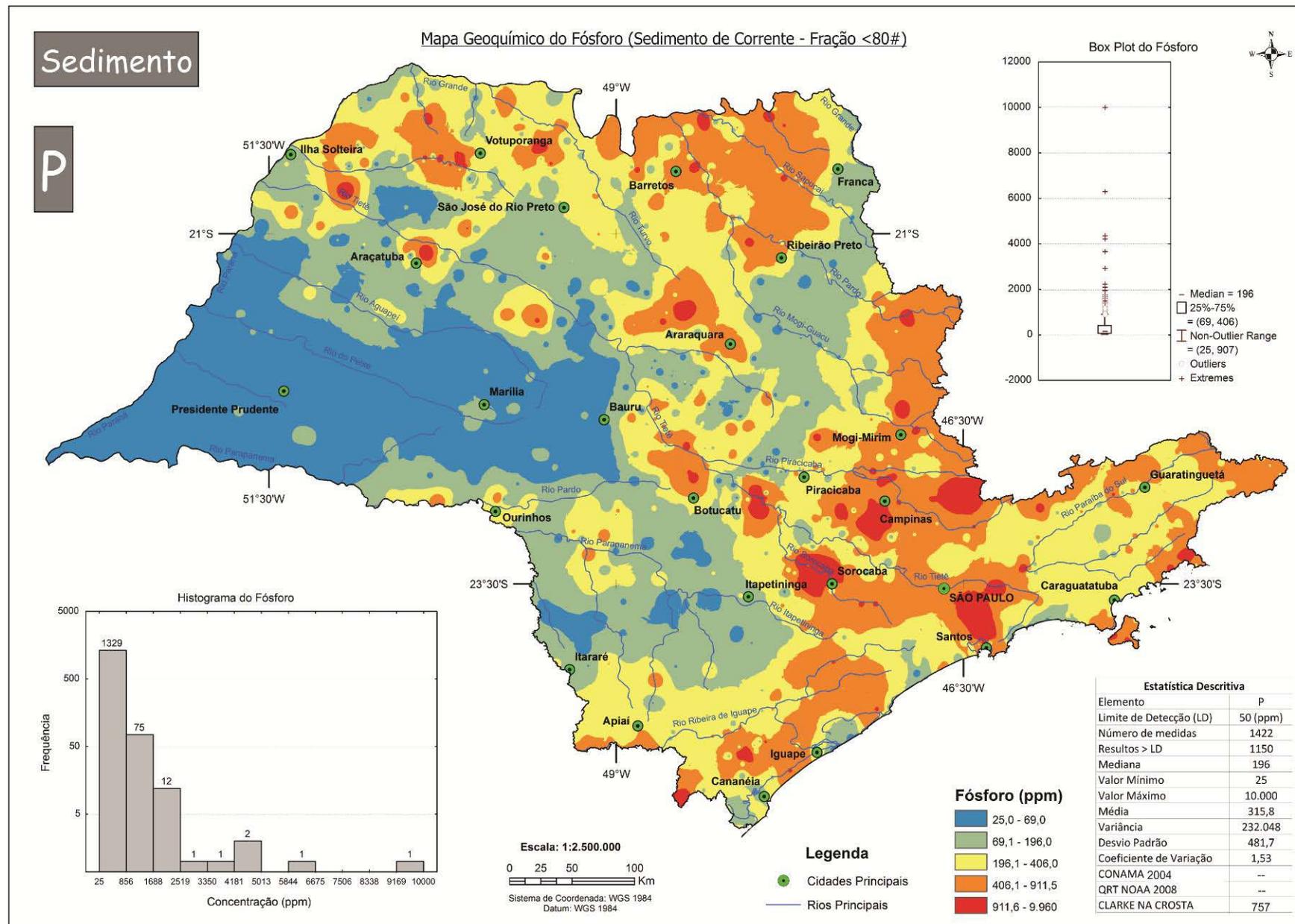


Figura 5.22: Distribuição do Fósforo em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

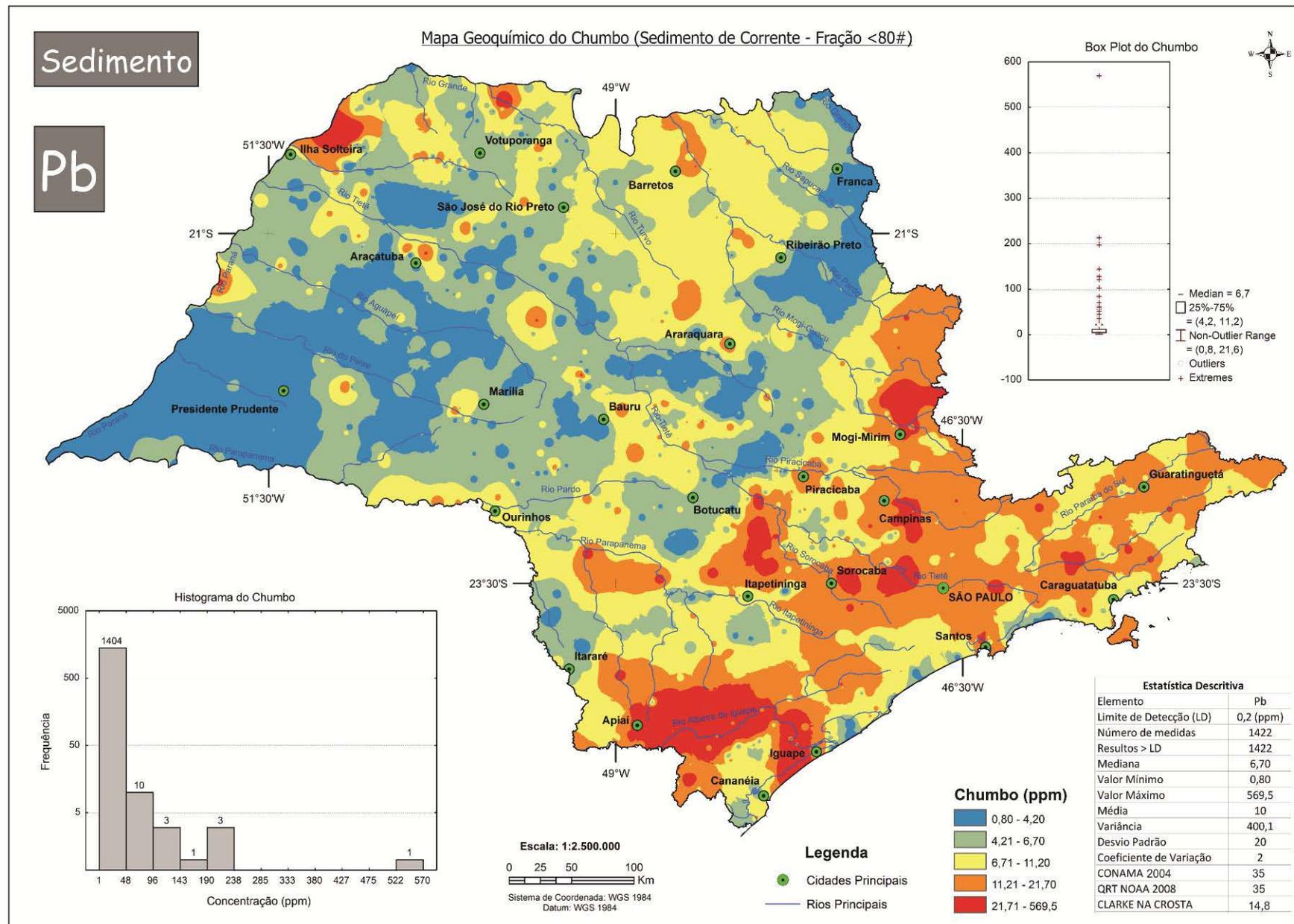


Figura 5.23: Distribuição do Chumbo em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

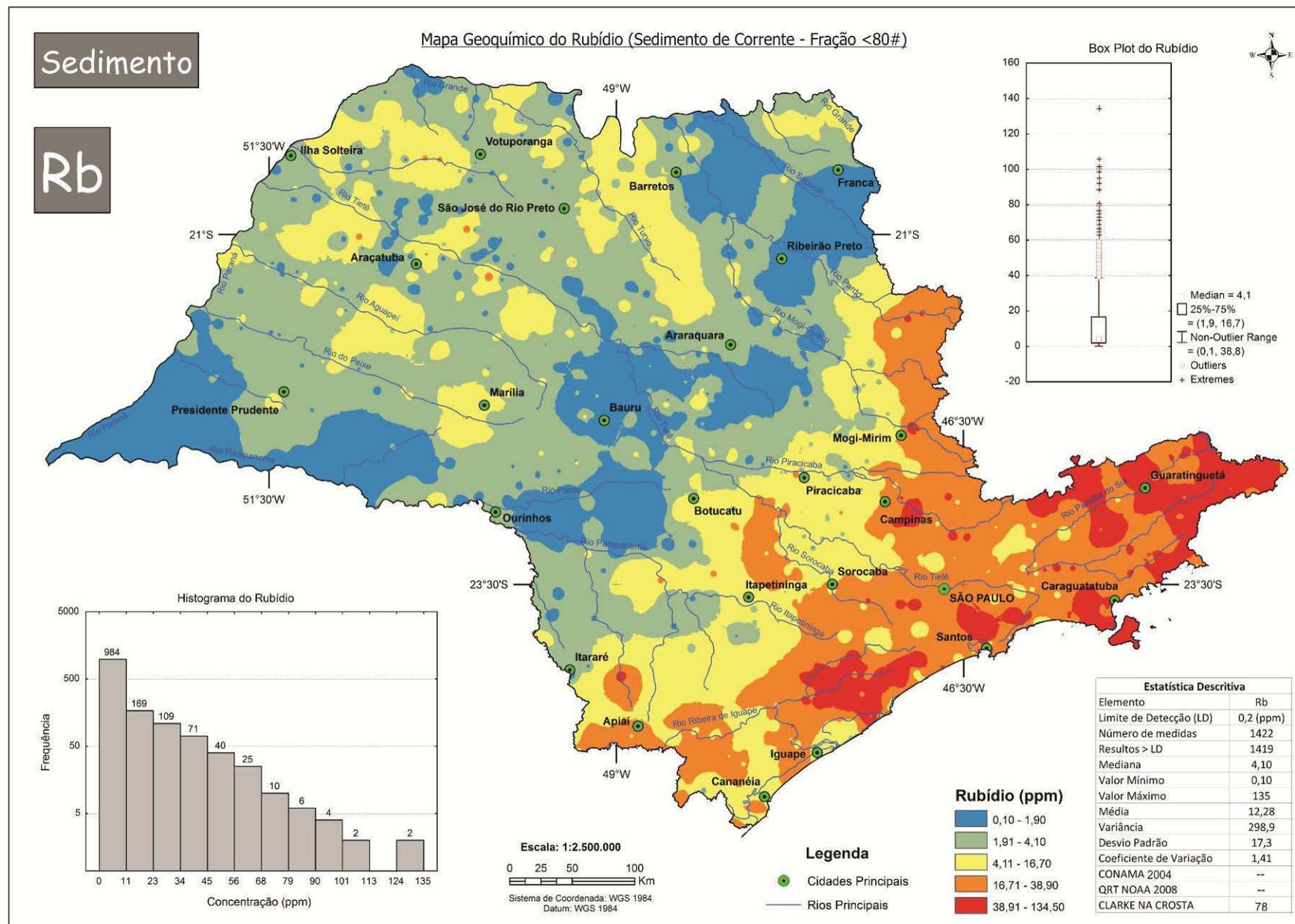


Figura 5.24: Distribuição do Rubídio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

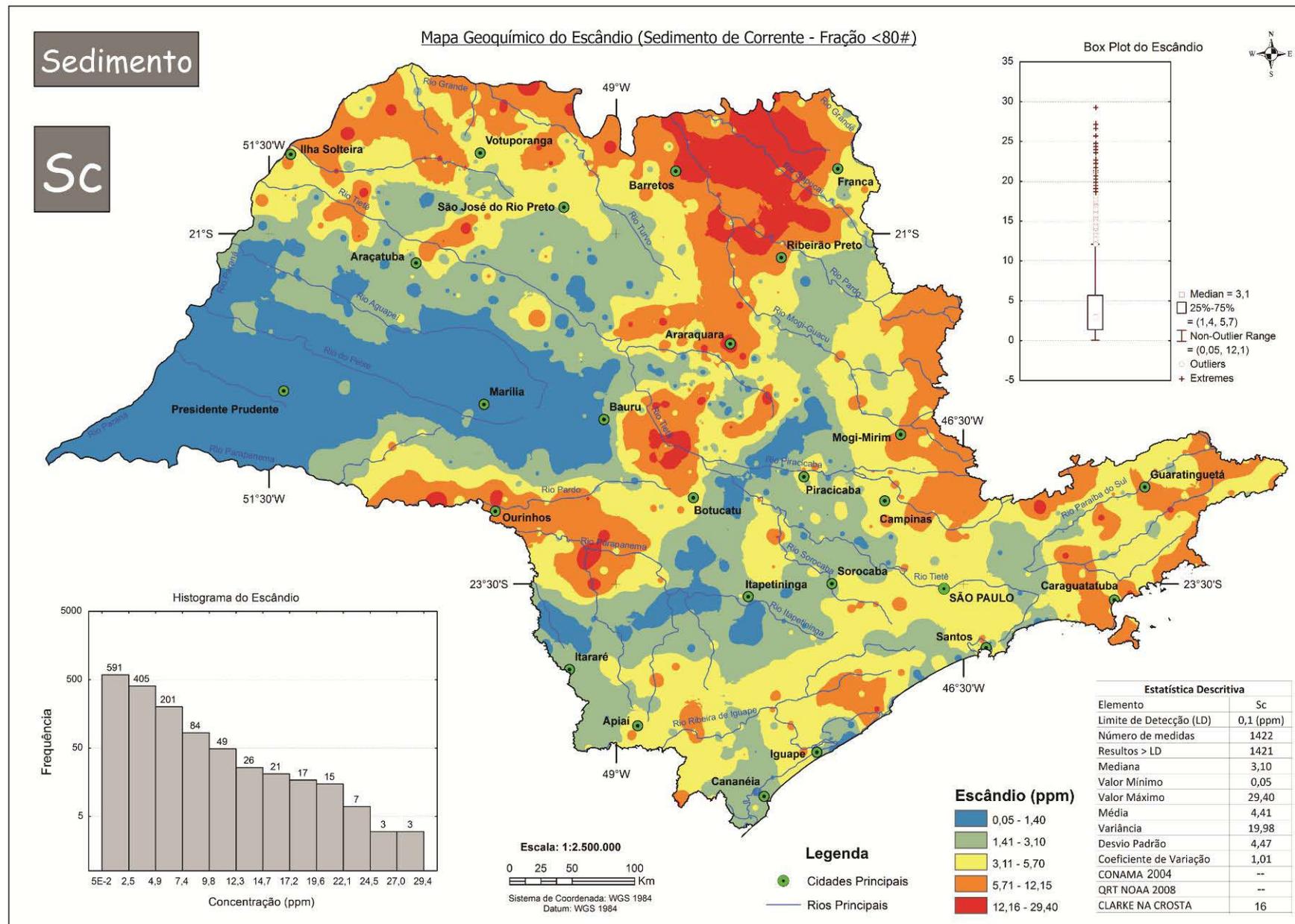


Figura 5.25: Distribuição do Escândio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

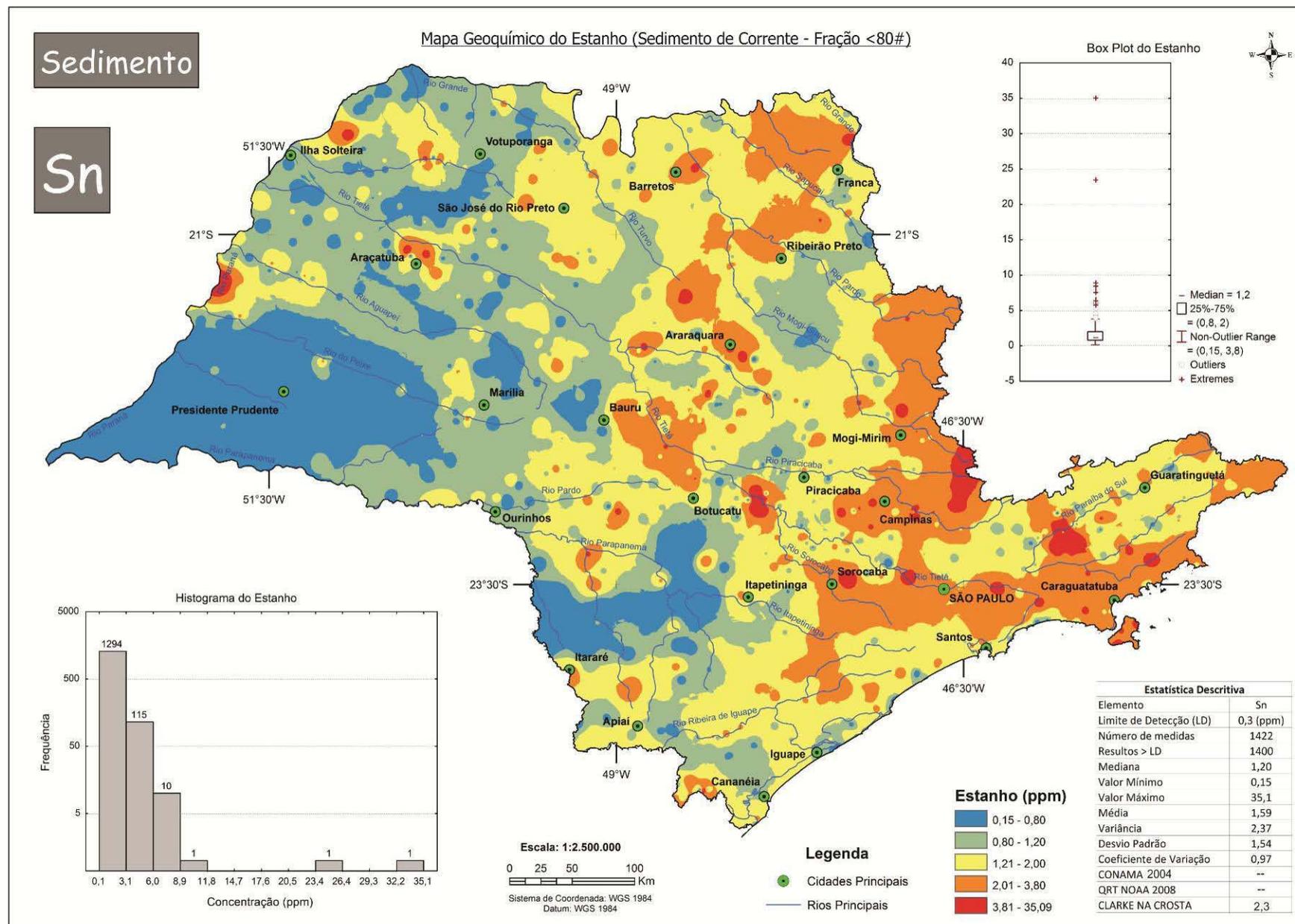


Figura 5.26: Distribuição do Estanho em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

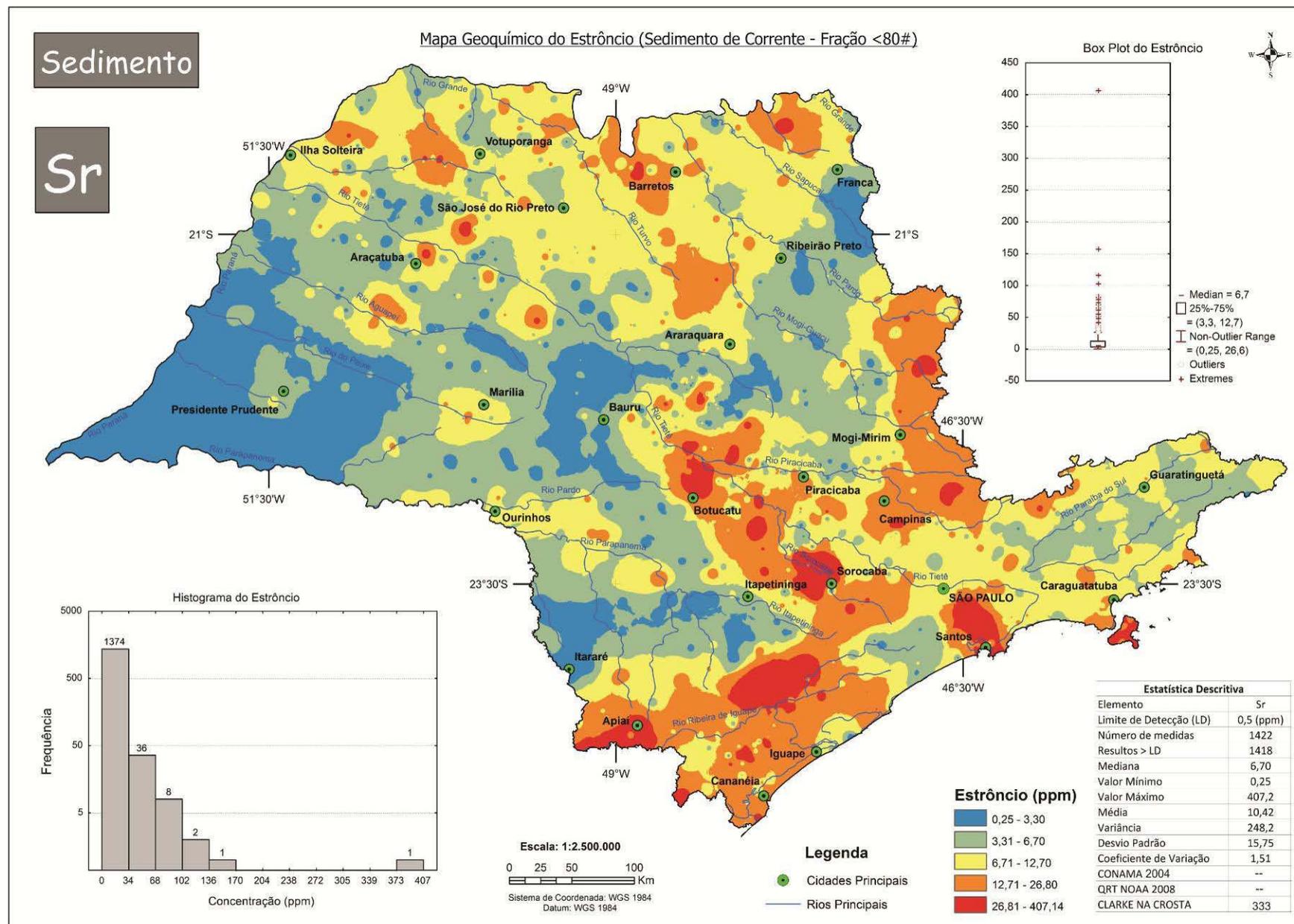


Figura 5.27: Distribuição do Estrôncio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

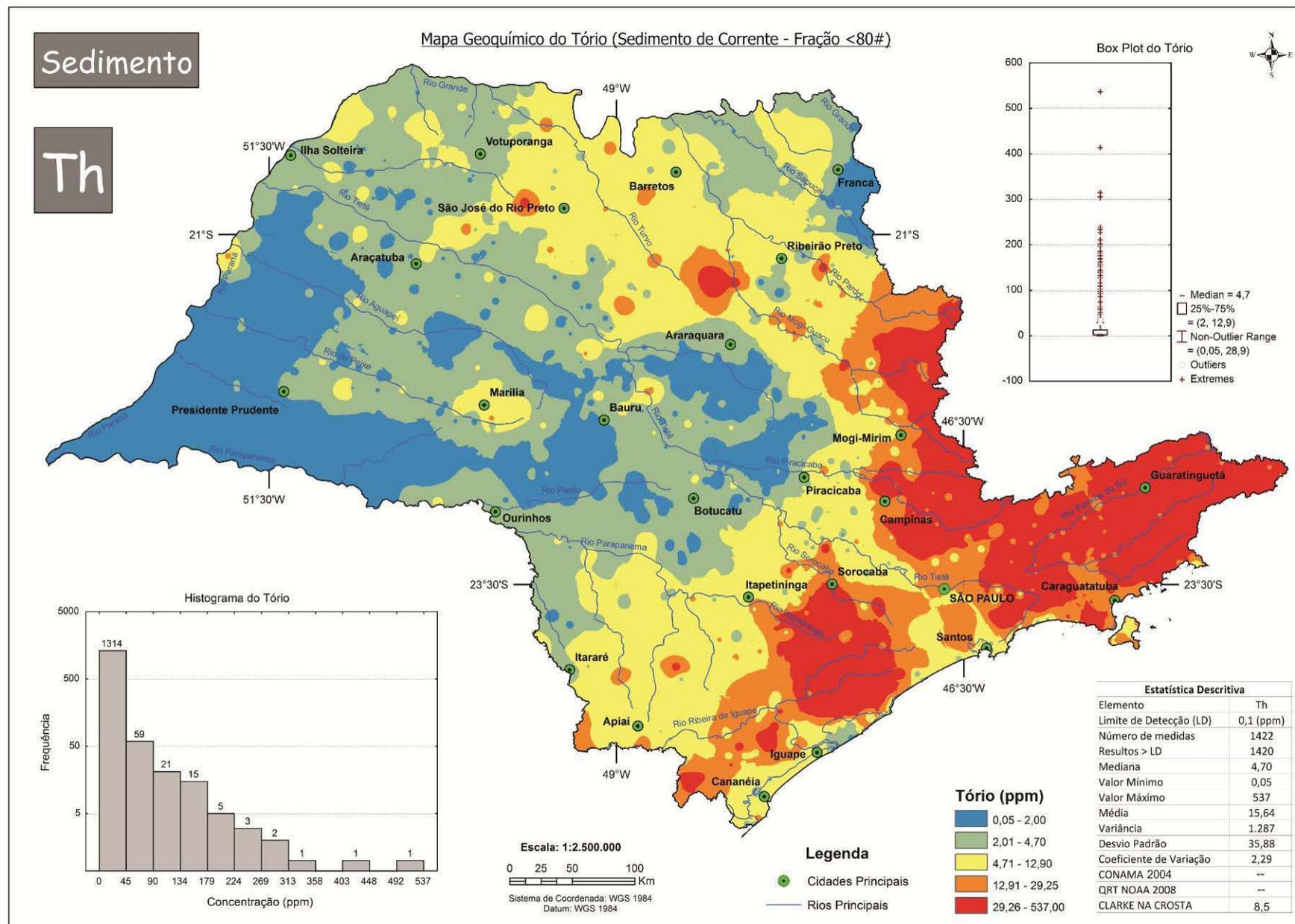


Figura 5.28: Distribuição do Tório em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

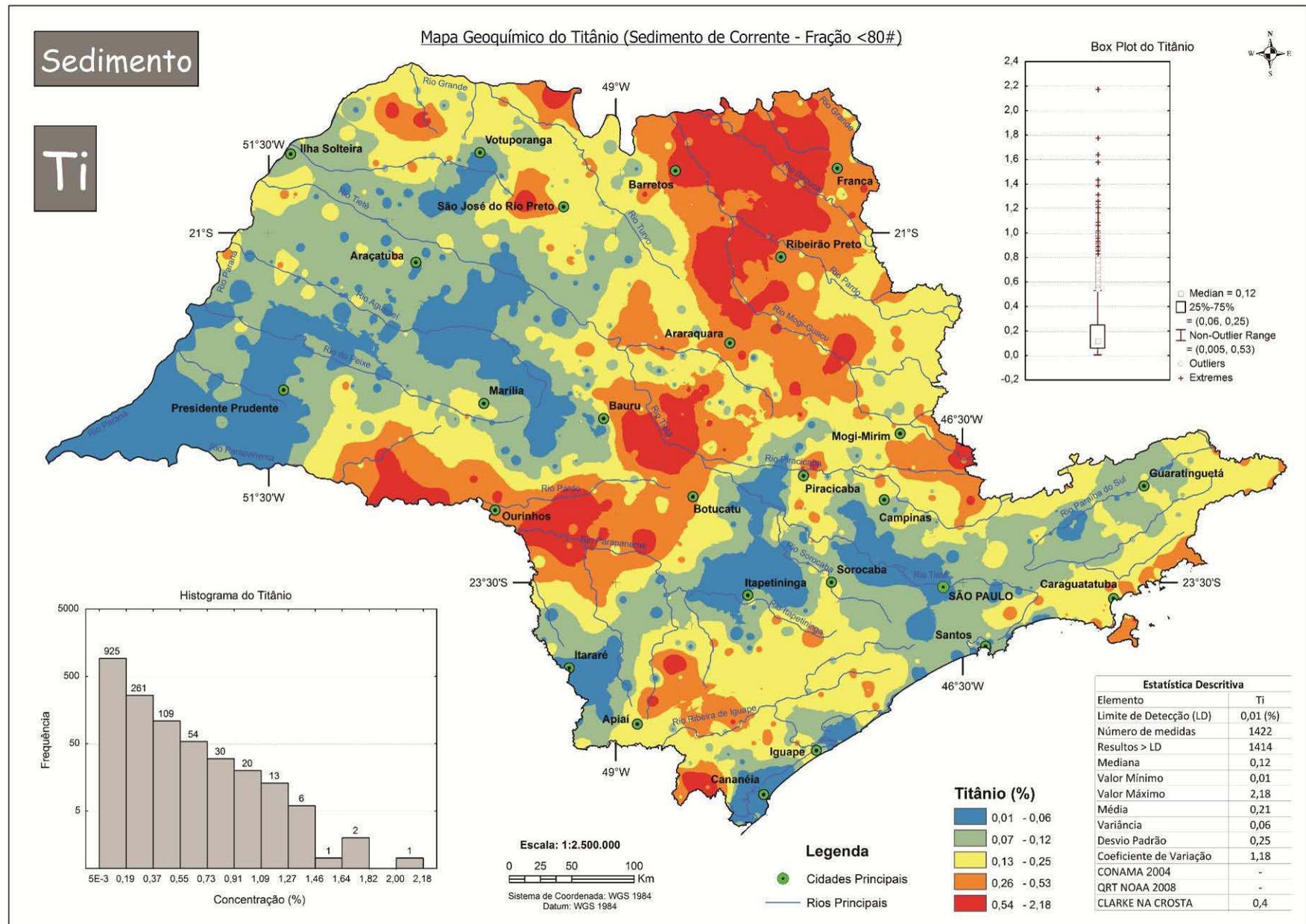


Figura 5.29: Distribuição do Titânio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

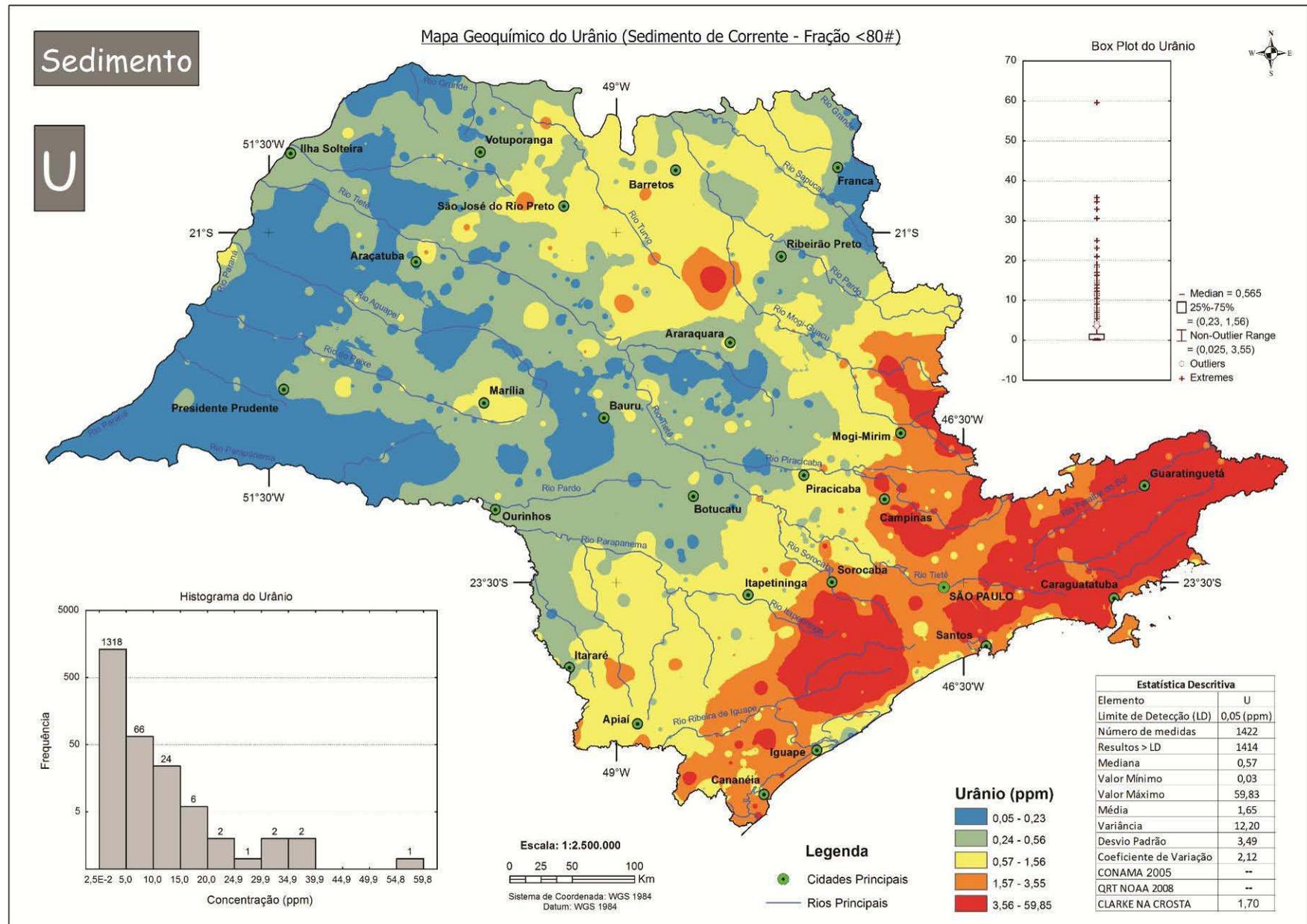


Figura 5.30: Distribuição do Urânio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

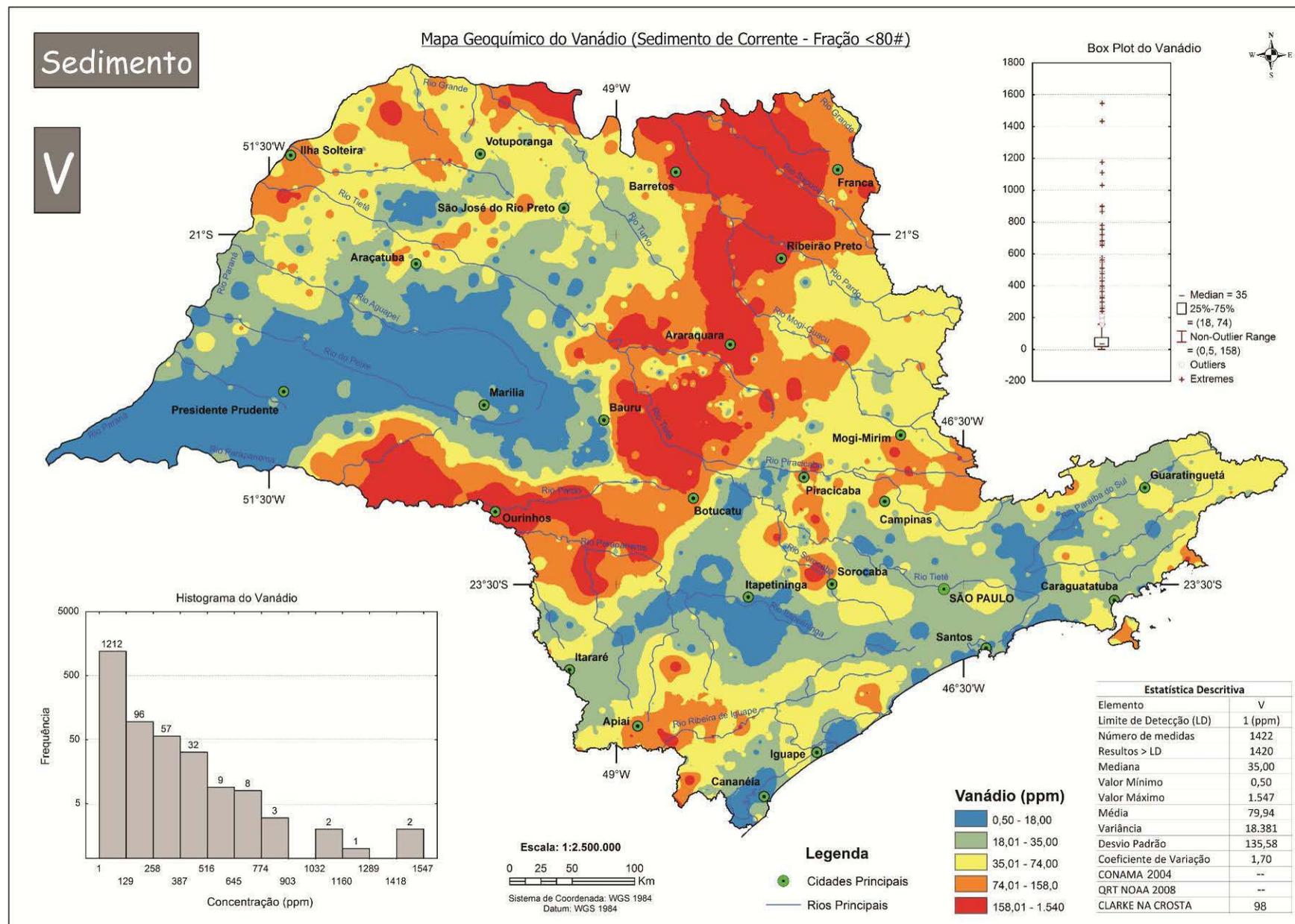


Figura 5.31: Distribuição do Vanádio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

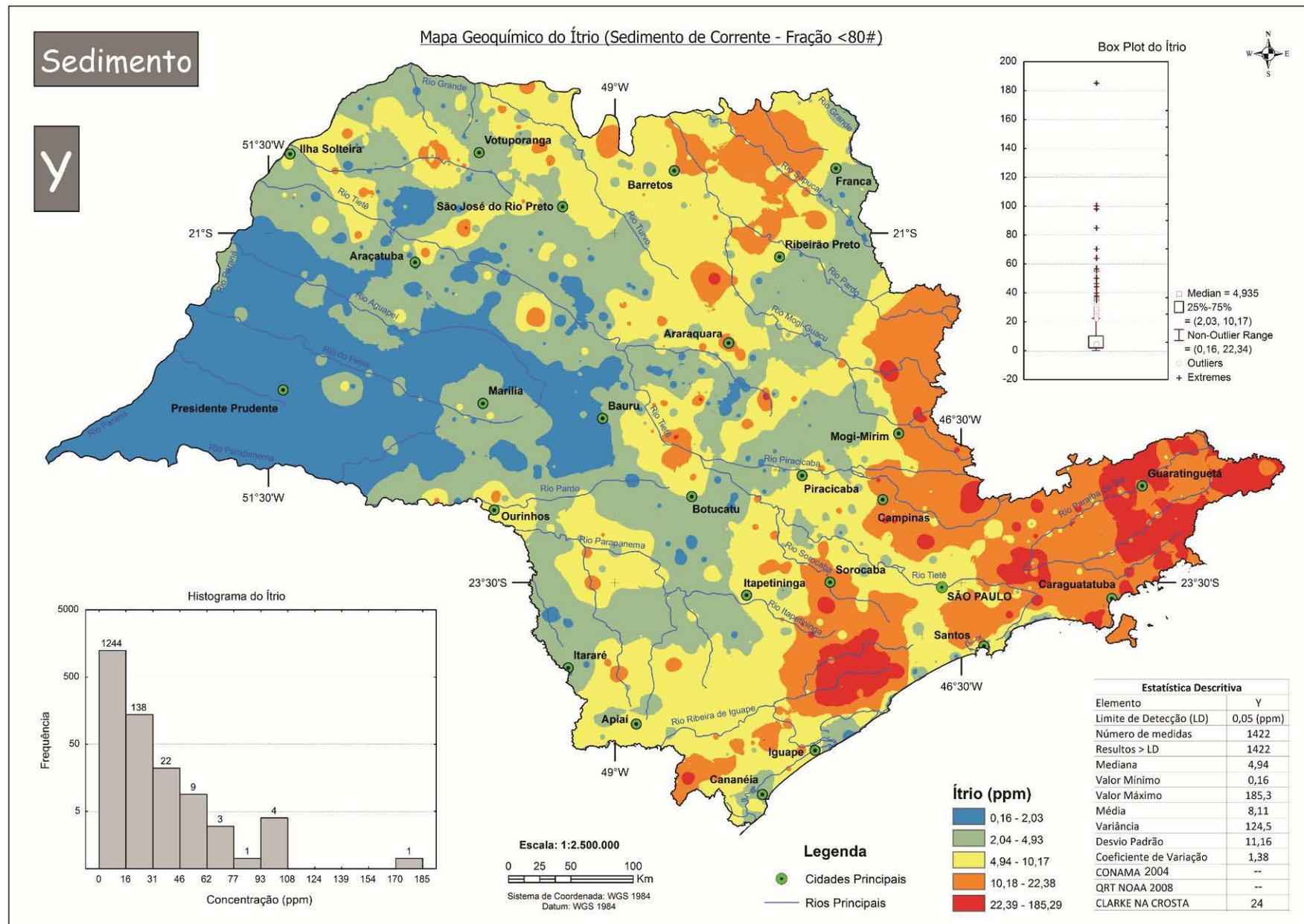


Figura 5.32: Distribuição do Ítrio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

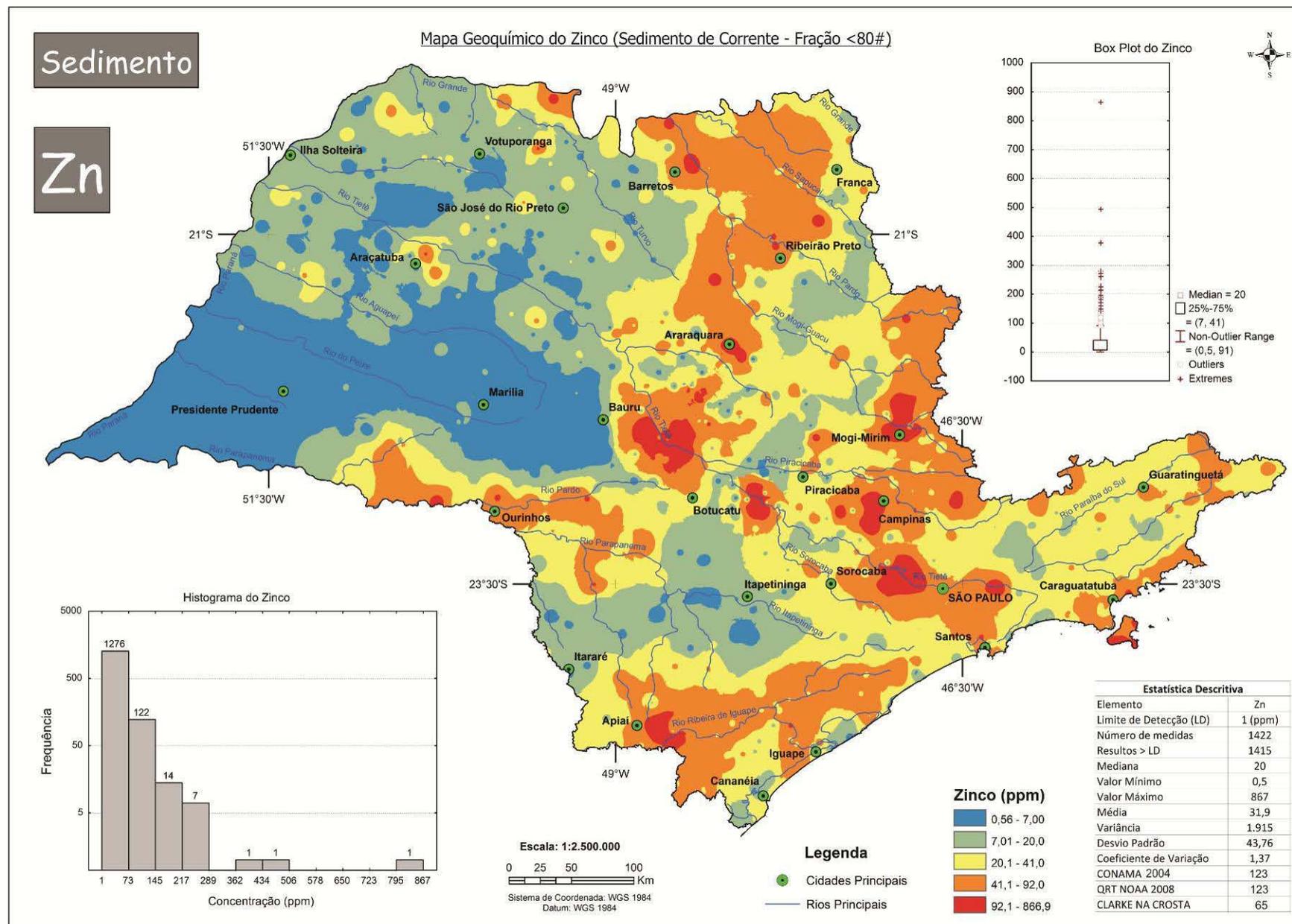


Figura 5.33: Distribuição do Zinco em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

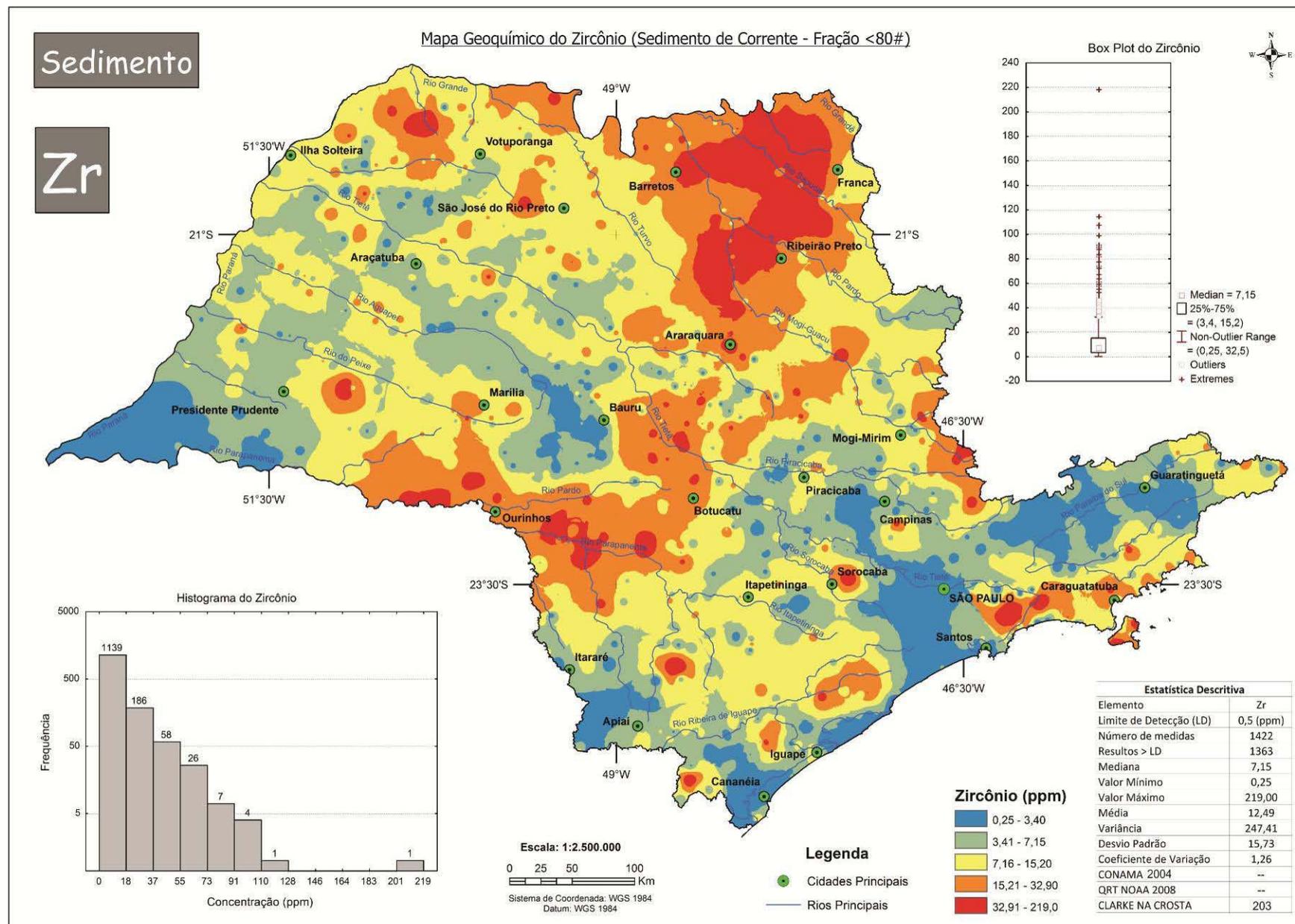


Figura 5.34: Distribuição do Zircônio em sedimentos de corrente no estado de São Paulo

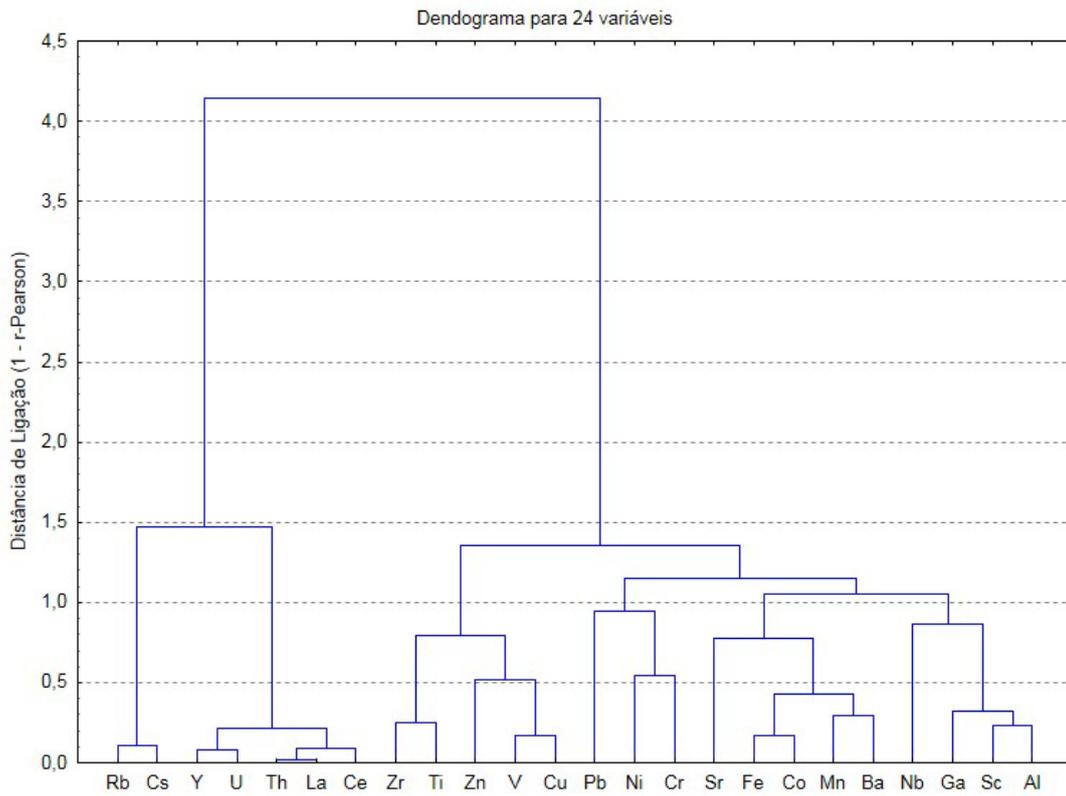


Figura 5.37: Dendrograma em modo R mostrando classificação de variáveis por correlação

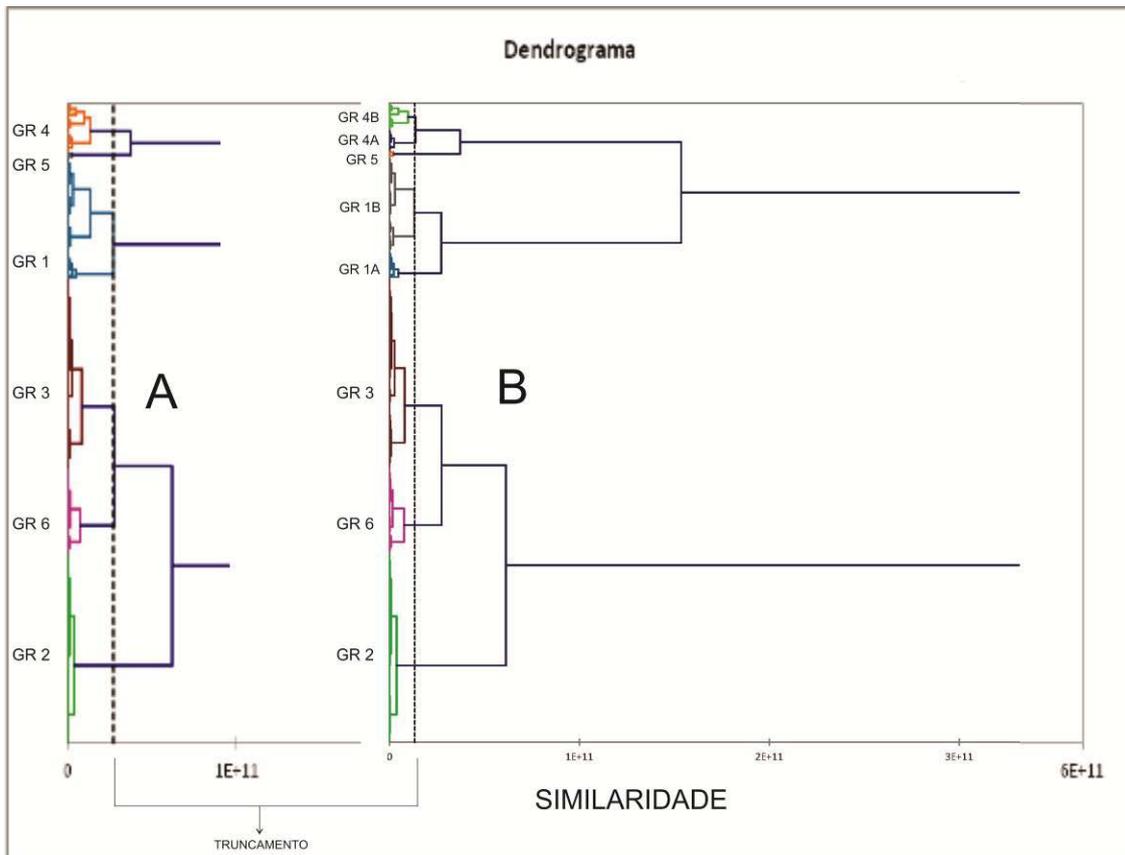


Figura 5.38: Dendrograma em modo Q mostrando classificação de amostras por similaridade (A/B- 6 e 8 Grupos)

Os grupos de variáveis definidos na análise em modo R são: Rb-Cs (1); Y-U-Th-La-Ce (2); Zr-Ti-Zn-V-Cu (3); Pb-Ni-Cr (4); Sr-Fe-Co-Mn-Ba (5); Nb-Ga-Sc-Al (6). Os grupos formados na análise em modo R ressaltam a correlação existente entre os elementos, baseado no coeficiente de correlação de Pearson. Quanto maior a correlação, menor a distância de ligação entre as variáveis. Além da formação dos grupos com distância menor que um, podemos observar os agrupamentos de elementos com correlação (r) alta a muito alta: U-Y e Th-La-Ce ($r > 0,9$); Rb-Cs, V-Cu e Fe-Co ($r > 0,8$); e Zr-Ti, Ba-Mn e Al-Sc ($r > 0,7$).

Os grupos formados na análise em modo Q são apresentados na **Tabela 5.4a**, onde também são observadas algumas funções estatísticas, além da quantidade de observações (amostras) que compõem cada grupo. Em seguida é apresentada a distribuição espacial das amostras classificadas em mapa (**Figura 5.39**).

Tabela 5.4a: Estatísticas multivariadas da análise de agrupamento em modo Q para 6 grupos

Classe	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5	Grupo 6
Objetos	269	422	422	104	14	191
Soma dos pesos	269	422	422	104	14	191
Variância intra-classe	240.080.114	15.491.849	42.152.900	397.970.500	254.233.333	73.002.109
Distância mínima ao centróide	2.117	172	793	2.782	6.537	1.068
Distância média ao centróide	13.353	3.484	5.867	17.844	14.768	7.434
Distância máxima ao centróide	84.968	8.626	15.373	61.048	23.388	24.242

A análise da distribuição espacial dos grupos formados na análise em modo Q (**Figura 5.39**) ressalta, de maneira geral, a divisão existente entre os quatro domínios geológicos geotectônicos (**Figura 5.0**). O grupo seis tem a maioria de suas amostras distribuídas na área do Complexo Cristalino (ACC). A distribuição das amostras dos grupos quatro e cinco ocorre, predominantemente, na área da Formação Serra Geral (BSG). As amostras do grupo dois estão distribuídas nas áreas que compreendem as unidades sedimentares da Bacia do Paraná (BBA e BDP). As amostras do grupo um ocorrem predominantemente em BSG, mas tem uma quantidade significativa de amostras em ACC. As amostras do grupo três estão espalhadas por todo estado. Os grupos um e três evidenciam a heterogeneidade litológica dos domínios geológicos. Na tentativa de separar melhor os grupos um e três, a distância de truncamento (**Figura 5.38 B**) foi reduzida. Com a distância de truncamento em $5,42 \times 10^{10}$, oito grupos se formam, de modo que os grupos um e quatro são desmembradas em dois subgrupos. Os grupos dois, três, cinco e seis permanecem com o mesmo conjunto de amostras (**Tabela 5.4b**).

Tabela 5.4b: Estatísticas multivariadas da análise de agrupamento em modo Q para 8 grupos

Grupo	1B	2	3	4B	5	4A	6	1A
Objetos	211	422	422	45	14	59	191	58
Soma dos pesos	211	422	422	45	14	59	191	58
Variância intra-classe	123.076.791	15.491.849	42.152.900	131.977.013	254.233.333	370.141.661	73.002.109	194.974.264
Distância mínima ao centróide	1.845	172	793	1.857	6.537	1.485	1.068	2.817
Distância média ao centróide	10.100	3.484	5.867	10.310	14.768	16.902	7.434	10.698
Distância máxima ao centróide	23.289	8.626	15.373	24.213	23.388	52.717	24.242	68.911

Apesar do grupo três não ter sido desmembrado, a análise espacial das amostras dos grupos desmembrados, 1A e 1B, evidenciam uma correlação com o domínio BSG e ACC, respectivamente. Já os grupos 4A e 4B, evidenciam uma divisão existente no domínio BSG. Enquanto o grupo 4A ocorre no sul da área de BSG, o grupo 4B ocorre no norte do mesmo domínio. Essas observações podem ser visualizadas na **Figura 5.39**.

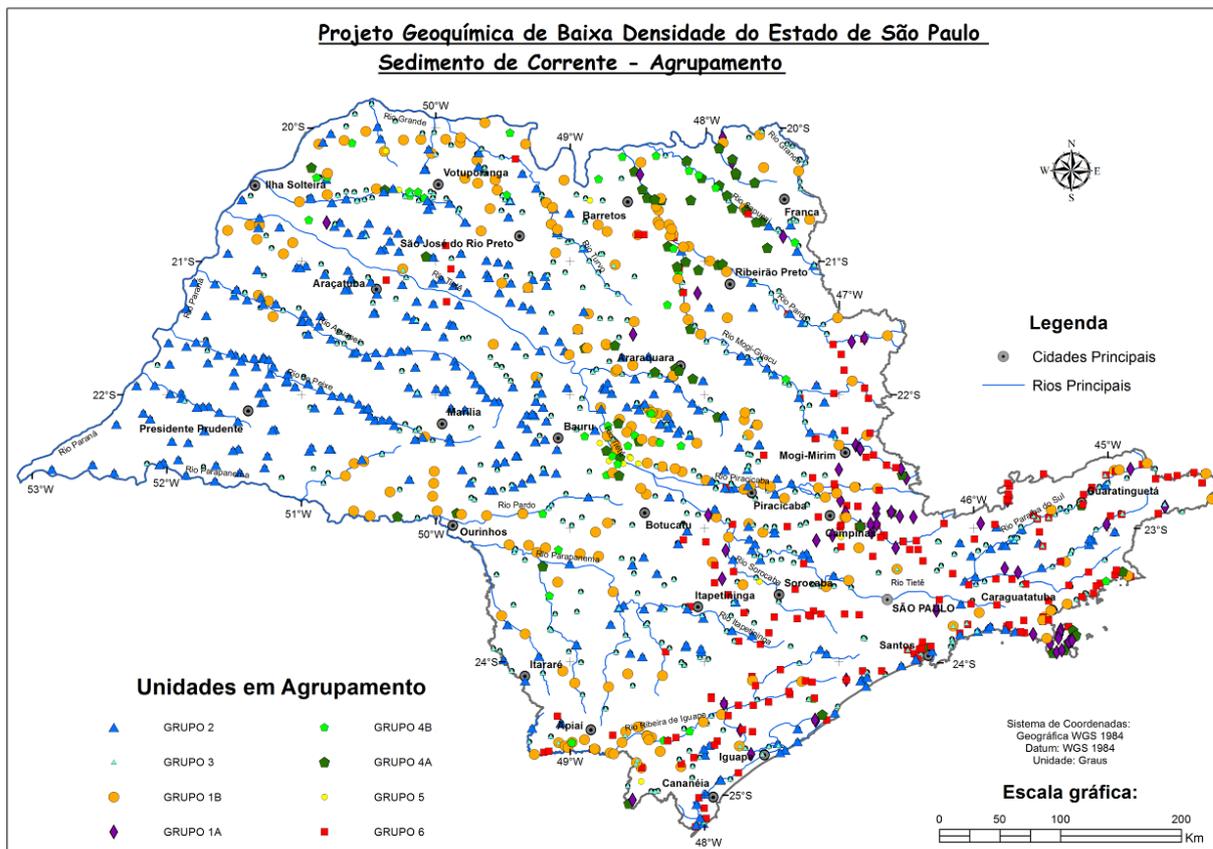


Figura 5.39: Distribuição dos grupos de amostras, classificados por análise de agrupamentos em modo Q

5.3.2 Análise Discriminante

Essa análise foi aplicada com o objetivo de verificar se os grupos de amostras (observações) estão corretamente discriminados. Ademais, esta análise traz informações importantes, tais como quais são as variáveis mais importantes para a discriminação dos grupos e a qual a probabilidade de uma amostra pertencer a outro grupo. Este método exige que as amostras estejam classificadas em grupos pré-definidos. A análise foi aplicada em duas classificações distintas. A primeira adotou a classificação das amostras em função de sua localização e relação com os domínios geológicos e geotectônicos definidos para todo o estado (**Figura 5.35**). A segunda adotou a classificação das amostras obtida pela análise estatística de agrupamento em modo Q (**Figura 5.39**). A primeira classificação adotou quatro grupos populacionais e a segunda, seis. A análise foi processada com os dados brutos de 1422 amostras e 24 variáveis.

Classificação por localização em função do ambiente geológico

A classificação adotada pode ser observada na **Figura 5.39**. As 1422 amostras foram classificadas de acordo com seu ambiente geológico: Grupos Bauru e Caiuá (BBA), Formação Serra Geral (BSG), Grupos Itararé, Guatá e Passa Dois (BPD) e Complexo Cristalino (ACC). A **Tabela 5.5** apresenta a correlação entre as variáveis e os fatores discriminantes, informando também a percentagem de discriminação.

Tabela 5.5: Fatores discriminantes e pesos das variáveis

Elemento	COEFICIENTES DOS FATORES DISCRIMINANTES		
	F1	F2	F3
Al	0,44	0,52	0,26
Ba	0,29	0,09	0,18
Ce	0,58	0,13	0,25
Co	-0,12	0,51	0,30
Cr	-0,14	-0,06	0,66
Cs	0,83	0,16	0,25
Cu	-0,25	0,66	0,15
Fe	-0,08	0,62	0,27
Ga	0,40	0,55	0,35
La	0,52	0,10	0,19
Mn	-0,02	0,27	0,19
Nb	0,33	0,17	0,29
Ni	0,06	0,31	0,09
Pb	0,28	0,08	0,01
Rb	0,87	0,11	0,29
Sc	-0,05	0,64	0,50
Sr	0,29	0,10	-0,08
Th	0,52	0,11	0,19
Ti	-0,26	0,78	0,25
U	0,58	0,11	0,19
Y	0,53	0,25	0,30
V	-0,34	0,72	0,25
Zn	0,19	0,52	-0,01
Zr	-0,27	0,53	0,30
Autovalor	1,76	0,64	0,12
Discriminação (%)	70,04	25,29	4,67
Discriminação acumulada (%)	70,04	95,33	100,00

O fator discriminante F1 apresenta 70% de discriminação e o fator discriminante F2, 25%. Os dois somados apresentam 95% de discriminação. Os elementos Rb e Cs têm as maiores correlações com o fator 1, enquanto o Ti e V são correlacionáveis com o fator 2. A **Figura 5.40 (A)** mostra o gráfico de dispersão das correlações variáveis/fatores e a **Figuras 5.40 (B)** mostra o centroide obtido para cada grupo. A **Figura 5.41** mostra o gráfico de dispersão das amostras agrupadas em relação ao seu centróide. Os gráficos são projetados no espaço definido pelos eixos discriminantes mais importantes, F1 e F2.

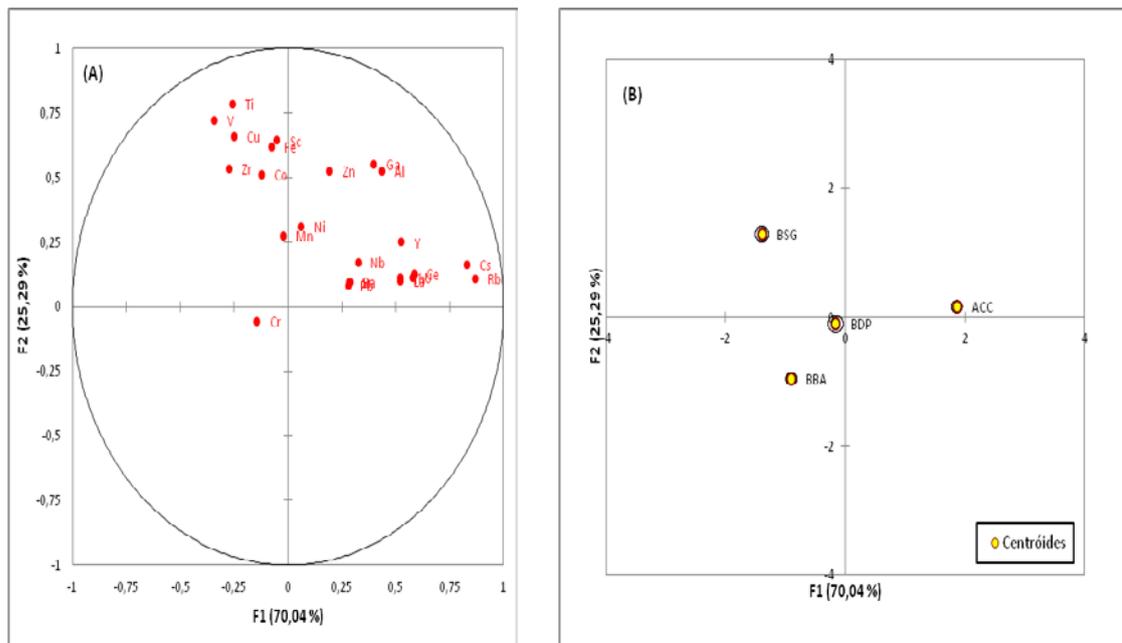


Figura 5.40: (A) Coordenadas das correlações das variáveis (B) Coordenadas dos centroides dos grupos

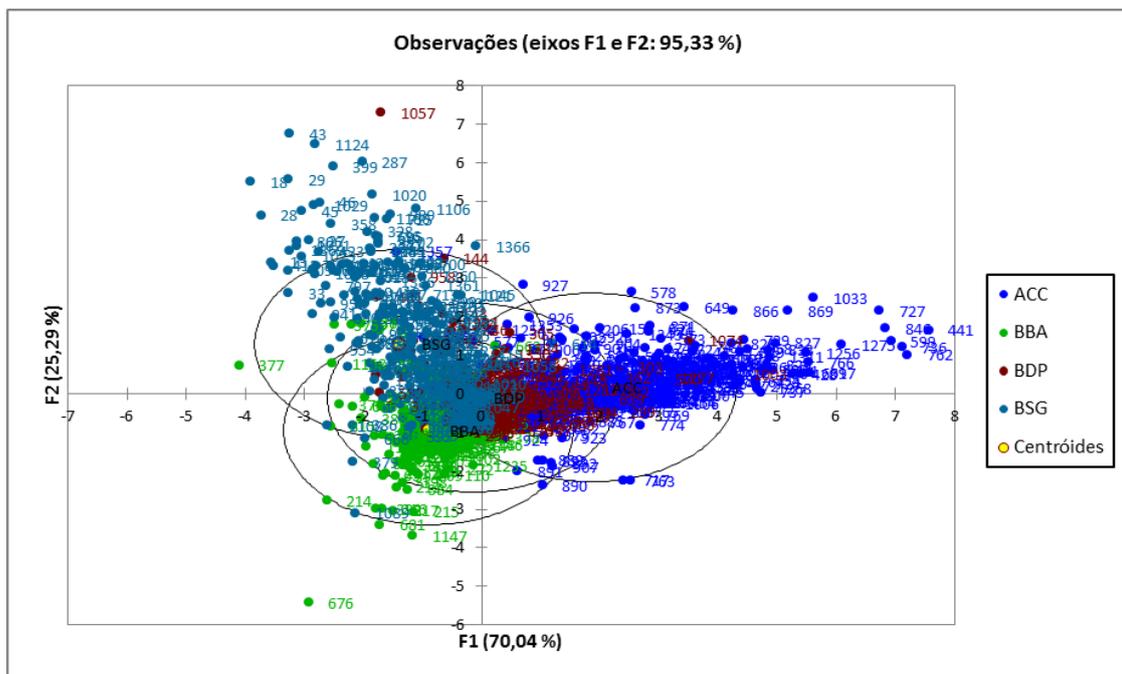


Figura 5.41: Análise discriminante multigrupos aplicada em grupos definidos por compartimento geológico

Apesar das funções discriminantes F1 e F2, mostrarem os centroides dos grupos correlacionados a fatores diferentes, o resultado gráfico evidenciado pela **Figura 5.41** mostra elevada sobreposição entre as amostras pertencentes aos grupos, o que indica a possibilidade de estarem erroneamente classificadas. O cálculo da probabilidade de cada observação pertencer ao seu grupo, em função da distância que ela se encontra do centroide do grupo, permite obter a percentagem de amostras mal classificadas (**Tabela 5.6**).

Tabela 5.6: Reclassificação das amostras em função da probabilidade de pertencer ao grupo

DE \ PARA	ACC	BBA	BDP	BSG	Total	% correto
ACC	347	40	58	6	451	76,94%
BBA	0	427	5	11	443	96,39%
BDP	32	107	82	16	237	34,60%
BSG	1	98	18	174	291	59,79%
Total	380	672	163	207	1422	72,43%

A análise discriminante multigrupos aplicada com a classificação de amostras em quatro grupos estabelecidos pela localização geográfica em função do compartimento geológico mostra que existe baixa discriminação para as amostras pertencentes ao grupo BDP e BSG (Tabela 5.6).

Embora, a **Figura 5.41** mostre uma clara tendência das amostras do grupo AAC se correlacionarem com F1, e as amostras do grupo BSG se correlacionarem com F2, a baixa percentagem de discriminação (menor que 70%), para os grupos BSG e BDP, indica que a classificação adotada para as amostras pode estar incorreta. Embora as amostras estejam corretamente classificadas em função do seu compartimento geológico, esta análise sugere que a classificação adotada não é satisfatória para separação das diferentes populações geoquímicas de sedimento de corrente.

Classificação por análise de agrupamento em função do ambiente geológico

A classificação adotada nesse cenário pode ser observada na **Figura 5.39**, onde 1422 amostras foram classificadas através do método de agrupamentos em modo Q. Foram adotados seis grupos e dois subgrupos que melhor abordam os quatro principais compartimentos geológicos da área.

O número de amostras pertencentes a cada grupo pode ser observado na **Tabela 5.4b**. A **Tabela 5.7** apresenta a correlação entre as variáveis e os fatores discriminantes, informando também a percentagem de discriminação.

O fator discriminante F1 apresenta 92% de discriminação e o fator discriminante F2, 5%. Os dois somados apresentam 97% de discriminação. Os elementos Fe, Co, Sc, V e Cu têm as maiores correlações com o fator 1, enquanto o Rb e Cs são correlacionáveis com o fator discriminante F2.

A **Figura 5.42 (A)** mostra o gráfico de dispersão das correlações variáveis/fatores e a **Figuras 5.42 (B)** mostra o centróide de cada grupo. A **Figura 5.43** mostra o gráfico de dispersão das amostras agrupadas em relação ao seu centróide. Os gráficos são projetados no espaço definido pelos eixos discriminantes mais importantes, F1 e F2.

Tabela 5.7: Fatores discriminantes e pesos das variáveis

Elemento	COEFICIENTES DOS FATORES DISCRIMINANTES				
	F1	F2	F3	F4	F5
Al	0,65	0,62	-0,10	-0,24	-0,23
Ba	0,63	0,28	0,23	0,18	-0,19
Ce	0,14	0,42	0,10	0,03	0,07
Co	0,83	-0,05	0,00	0,09	-0,05
Cr	0,49	0,05	-0,18	0,31	-0,28
Cs	0,21	0,81	0,37	-0,01	0,19
Cu	0,70	-0,20	0,09	-0,14	0,02
Fe	1,00	-0,06	-0,02	0,01	0,00
Ga	0,59	0,43	-0,06	-0,21	-0,07
La	0,08	0,35	0,10	0,04	0,07
Mn	0,63	-0,02	0,16	0,35	-0,19
Nb	0,27	0,29	-0,06	0,12	-0,18
Ni	0,46	0,11	0,01	0,14	-0,02
Pb	0,21	0,19	0,08	0,12	-0,21
Rb	0,20	0,80	0,40	-0,11	0,12
Sc	0,82	0,22	-0,35	-0,24	0,02
Sr	0,42	0,14	0,40	0,03	-0,06
Th	0,07	0,36	0,10	0,03	0,10
Ti	0,65	-0,05	-0,27	0,11	0,15
U	0,07	0,41	0,16	0,03	0,14
Y	0,32	0,42	0,07	-0,03	0,08
V	0,76	-0,31	0,04	-0,28	-0,04
Zn	0,57	0,21	0,09	0,11	-0,31
Zr	0,59	-0,02	-0,36	0,12	0,08
Autovalor	11,85	0,58	0,34	0,06	0,01
Discriminação (%)	92,23	4,54	2,65	0,51	0,07
Discriminação acumulada (%)	92,23	96,78	99,42	99,93	100,00

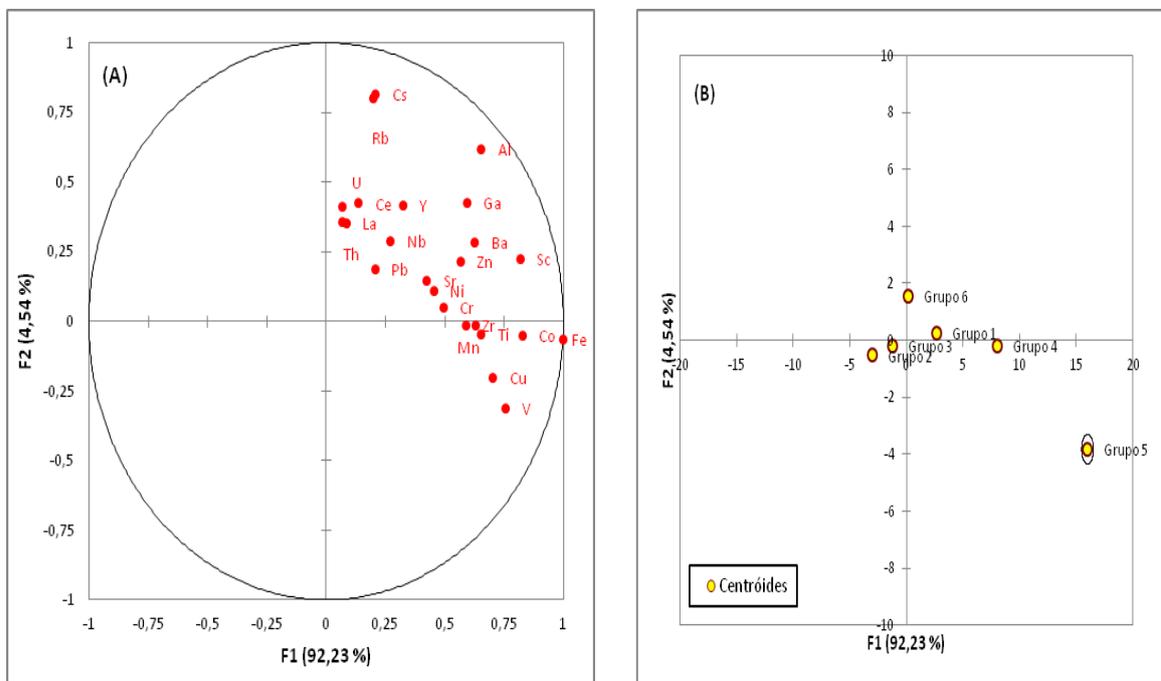


Figura 5.42: (A) Coordenadas das correlações das variáveis (B) Coordenadas dos centróides dos grupos

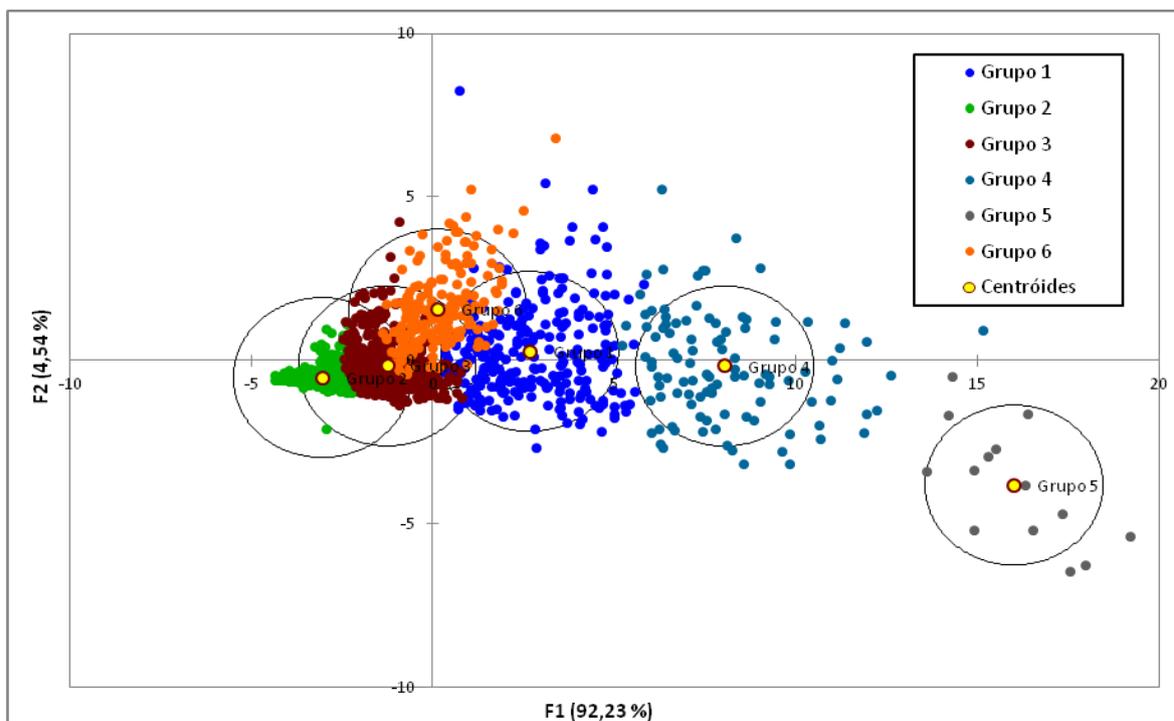


Figura 5.43: Análise discriminante multigrupos aplicada em grupos definidos por análise de agrupamentos (modo Q)

A função discriminante F1 mostra alto poder de discriminação dos grupos. O resultado gráfico evidenciado pela **Figura 5.43** mostra alguma sobreposição entre os grupos, mas eles estão muito bem discriminados. A **Tabela 5.8**, que indica a possibilidade das amostras estarem erroneamente classificadas em função da probabilidade da amostra pertencer a determinado grupo, comprova o sucesso da discriminação. O grupo 6 e 1 são os que mais mostram recobrimento, no entanto todos têm mais de 70% de suas amostras bem classificadas.

Tabela 5.8: Reclassificação das amostras em função da probabilidade de pertencer ao grupo

DE \ PARA	HUM	DOIS	TRES	QUATRO	CINCO	SEIS	Total	% correto
HUM	225	0	21	1	0	22	269	83,64%
DOIS	0	411	11	0	0	0	422	97,39%
TRES	1	31	379	0	0	11	422	89,81%
QUATRO	5	0	0	99	0	0	104	95,19%
CINCO	0	0	0	1	13	0	14	92,86%
SEIS	8	0	49	0	0	134	191	70,16%
Total	239	442	460	101	13	167	1422	88,68%

A análise discriminante multigrupos aplicada com os grupos estabelecidos pela análise de agrupamentos em modo Q mostra excelente discriminação entre os grupos. A análise evidencia a associação Fe-Co-Sc-V-Cu na composição do fator discriminante F1, mas mostra o Ferro com coeficiente de correlação elevado (igual à 1 em relação à F1), sugerindo que a diferença entre os grupos é a dada pela concentração de Fe nas amostras. Deste modo, essa classificação será adotada para abordar as diferenças geoquímicas entre os compartimentos geológicos.

5.3.3 Análise de Componentes Principais

Na análise de Componentes Principais é possível verificar as componentes que melhor explicam a variância de uma associação elementar e o peso que um determinado conjunto de elementos exerce sobre cada componente. Essa análise foi processada com os dados brutos de 1422 amostras e 24 variáveis.

A **Tabela 5.9** mostra a variabilidade de cada componente e seu respectivo autovalor. A **Tabela 5.10** mostra o peso que cada variável exerce nas componentes com autovalor maior que 1. A **Figura 5.44** mostra as coordenadas das variáveis e a **Figura 5.45** mostra as coordenadas das amostras. Ambas coordenadas são baseadas em correlações e estão plotadas em função das componentes CP1 e CP2.

Tabela 5.9: Componentes Principais e suas respectivas variabilidades

Componente	Autovalor	Variabilidade (%)	% Acumulada	Componente	Autovalor	Variabilidade (%)	% Acumulada
CP1	8,45	35,22	35,22	CP13	0,22	0,92	95,53
CP2	5,04	21,01	56,22	CP14	0,20	0,81	96,34
CP3	2,25	9,36	65,58	CP15	0,17	0,71	97,05
CP4	1,28	5,31	70,89	CP16	0,13	0,56	97,61
CP5	1,18	4,91	75,80	CP17	0,12	0,51	98,12
CP6	0,98	4,09	79,90	CP18	0,11	0,47	98,59
CP7	0,92	3,83	83,73	CP19	0,09	0,38	98,97
CP8	0,71	2,95	86,68	CP20	0,07	0,31	99,28
CP9	0,63	2,63	89,31	CP21	0,07	0,29	99,57
CP10	0,52	2,16	91,47	CP22	0,06	0,26	99,83
CP11	0,43	1,78	93,26	CP23	0,03	0,12	99,94
CP12	0,32	1,35	94,61	CP24	0,01	0,06	100,00

Tabela 5.10: Contribuição das variáveis nas componentes principais

Variáveis	Coeficientes das Componentes Principais (CP)					
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
Al	0,07	0,00	0,05	0,05	0,02	0,01
Ba	0,06	0,00	0,10	0,12	0,01	0,01
Ce	0,03	0,11	0,03	0,01	0,00	0,00
Co	0,07	0,04	0,00	0,07	0,00	0,02
Cr	0,02	0,02	0,00	0,09	0,00	0,35
Cs	0,03	0,04	0,13	0,04	0,00	0,01
Cu	0,04	0,05	0,02	0,01	0,07	0,05
Fe	0,08	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00
Ga	0,08	0,02	0,01	0,02	0,00	0,02
La	0,03	0,12	0,05	0,02	0,00	0,00
Mn	0,05	0,02	0,01	0,12	0,03	0,03
Nb	0,02	0,00	0,02	0,16	0,22	0,11
Ni	0,03	0,01	0,00	0,02	0,03	0,16
Pb	0,01	0,00	0,04	0,01	0,30	0,12
Rb	0,03	0,05	0,13	0,05	0,00	0,00
Sc	0,08	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01
Sr	0,02	0,00	0,08	0,06	0,01	0,00
Th	0,02	0,12	0,05	0,01	0,00	0,00
Ti	0,04	0,04	0,10	0,04	0,01	0,01
U	0,02	0,13	0,03	0,00	0,01	0,00
Y	0,05	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00
V	0,04	0,06	0,06	0,02	0,03	0,05
Zn	0,05	0,01	0,01	0,07	0,15	0,00
Zr	0,04	0,02	0,08	0,02	0,09	0,06

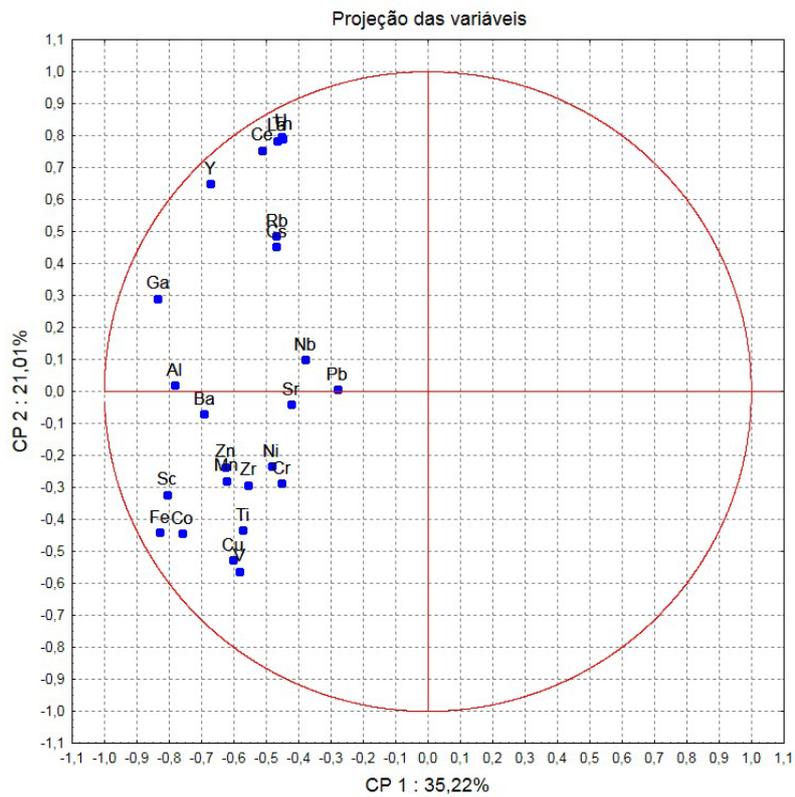


Figura 5.44: Coordenadas das variáveis no domínio CP1 x CP2

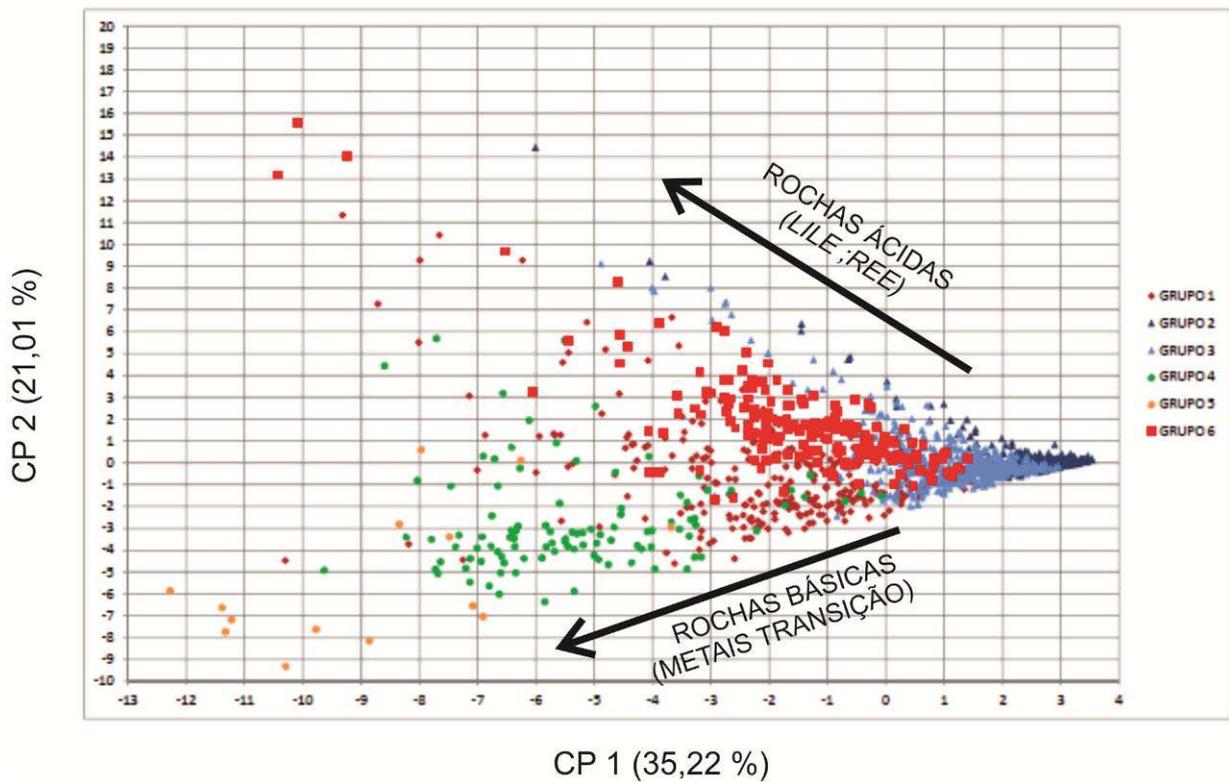


Figura 5.45: Coordenadas de amostras na análise de componentes principais em função de CP1 x CP2

A análise de componentes principais ressalta a correlação positiva entre as variáveis analisadas. A **Tabela 5.9** evidencia que as duas primeiras componentes explicam 56% da variabilidade dos dados, enquanto as seis primeiras componentes (CP) explicam 80%. A **Tabela 5.10** mostra os pesos que as variáveis exercem nas respectivas componentes: Fe, Ga, Al, Sc e Co exercem peso de 38% em CP1; as variáveis U, La, Th e Ce exercem peso de 48% na CP2; Rb e Cs exercem peso de 27% na CP 3; Nb, Mn e Ba exercem peso de 40% na CP 4; Pb exerce peso de 30% na CP5; e Cr exerce 35% de peso na CP6.

As **Figuras 5.44 e 5.45** evidenciam a correlação existente entre as duas primeiras componentes e os principais domínios geológicos do estado. Enquanto as amostras do grupo seis (relacionadas ao Embasamento Cristalino) tem tendência a se correlacionar com a associação geoquímica de CP2 (Rb-Cs), as amostras dos grupos um, quatro e cinco (relacionadas à Formação Serral Geral) tem tendência a se agrupar com a associação geoquímica de CP1 (Fe-Ga-Al-Sc-Co). Já as amostras dos grupos dois e três (relacionadas aos grupos Itararé, Guatá, Passa Dois, Bauru e Caiuá) evidenciam fraca correlação com qualquer componente específica.

Essa análise teve como objetivo evidenciar o comportamento natural das componentes principais, sem as transformações nos valores das amostras e os descartes de valores considerados anômalos numa distribuição normal. A aplicação do método com os dados transformados, cujo objetivo é ajustar a distribuição de dados e atender os princípios estatísticos de normalidade, será abordada na análise fatorial. Os resultados dos dois métodos serão oportunamente discutidos no Capítulo 6.

5.3.4 Análise Fatorial

A análise fatorial é baseada na análise de componentes principais, cujo processo de rotação das componentes principais tem por objetivo maximizar as cargas fatoriais em cada fator (ou componente) e reduzir o número de fatores que explicam a variância dos dados. Foram utilizadas apenas as componentes com autovalor maior que 1. Para os cálculos utilizaram-se os dados analíticos transformados em logaritmo natural. Os valores extremos (anômalos) da distribuição logtransformada foram descartados pelo método da média \pm três desvio-padrão, de modo que 1379 amostras foram validadas para esta análise. O descarte de amostras teve como objetivo eliminar valores aberrantes que pudessem comprometer os cálculos da análise e apresentar correlações não significativas. O método de extração é o de componentes principais e o de rotação o método varimax total.

Devido à dificuldade em separar os grupos de amostras que melhor representem os quatro domínios geológicos-geotectônicos propostos neste trabalho, optou-se pela simplificação dos domínios BDP, BSG e BBA. Eles foram agrupados e vão compor um domínio único: a Bacia do Paraná (PAR). Nessa análise, foram abordados dois cenários com áreas geográficas distintas. O primeiro abrange o estado como um todo. O segundo e terceiro cenários abrangem os domínios ACC e PAR em análises separadas. Essa divisão teve como objetivo maximizar as assinaturas geoquímicas multivariadas e auxiliar na posterior discussão, uma vez que o Complexo Cristalino e a Bacia do Paraná são compartimentos geológicos e geotectônicos muito distintos e apresentam variações litológicas muito diferentes.

Cenário 1: Área do Estado de São Paulo

O resultado dessa análise resultou em três componentes principais, que explicam 82% do total da variância dos dados. A **Tabela 5.11** mostra o total de variância explicada por cada componente e o peso que cada variável exerce em cada componente. A composição de cada componente é fornecida pelas variáveis com coeficientes maiores que 0,7. Essas componentes são brevemente resumidas a seguir: a componente primária explica 59% do total da variância dos dados e é dominada por carregamentos positivos dos elementos U, Th, La, Ce, Y, Rb e Cs; a segunda componente principal explica 17% do total da variância dos dados e é dominada por carregamentos positivos dos metais de transição Co, Cu, Fe, V, Sc, Ni, Mn e Ba; a terceira componente principal explica 6% do total da variância dos dados e é dominada pelos elementos Ti e Zr). A **Figura 5.46** mostra coordenada das variáveis em função da primeira e segunda componente principal. As **Figuras 5.47, 5.48 e 5.49** apresentam a distribuição espacial dos escores fatoriais obtidos em cada observação (amostra) para cada componente principal.

Tabela 5.11: Componentes principais da análise fatorial e peso das variáveis

Elemento	COEFICIENTES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS		
	CP1	CP2	CP3
Al	0,66	0,65	0,04
Ba	0,52	0,72	-0,17
Ce	0,94	0,21	0,12
Co	0,24	0,92	0,18
Cr	0,13	0,70	0,12
Cs	0,84	0,31	-0,28
Cu	0,09	0,85	0,28
Fe	0,25	0,88	0,25
Ga	0,67	0,61	0,23
La	0,95	0,14	0,08
Mn	0,24	0,80	0,11
Nb	0,60	0,37	0,43
Ni	0,32	0,79	0,08
Pb	0,65	0,54	-0,11
Rb	0,84	0,17	-0,38
Sc	0,41	0,79	0,27
Sr	0,51	0,64	-0,21
Th	0,96	0,08	0,14
Ti	0,11	0,51	0,78
U	0,96	0,11	0,06
Y	0,84	0,44	0,15
V	0,00	0,81	0,49
Zn	0,49	0,69	0,22
Zr	-0,06	0,35	0,75
Auto Valor	14,23	4,19	1,40
Total Variância (%)	59,29	17,44	5,82
Total Variância Acumulada (%)	59,29	76,73	82,55

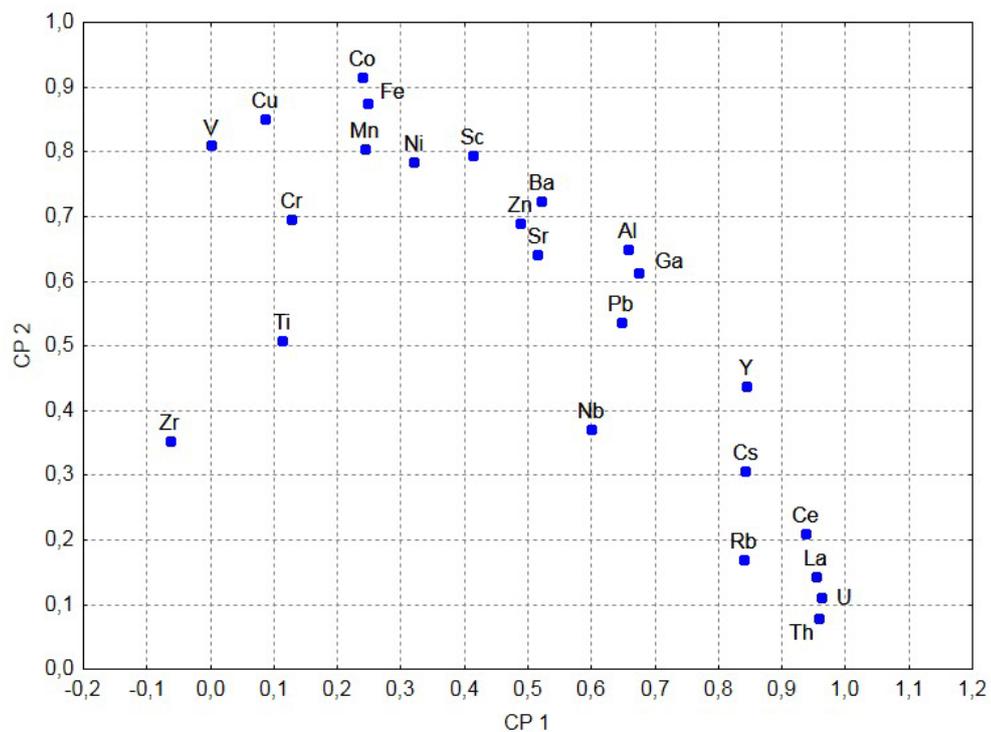


Figura 5.46: Coordenadas das variáveis em função dos primeiro e segundo fatores.

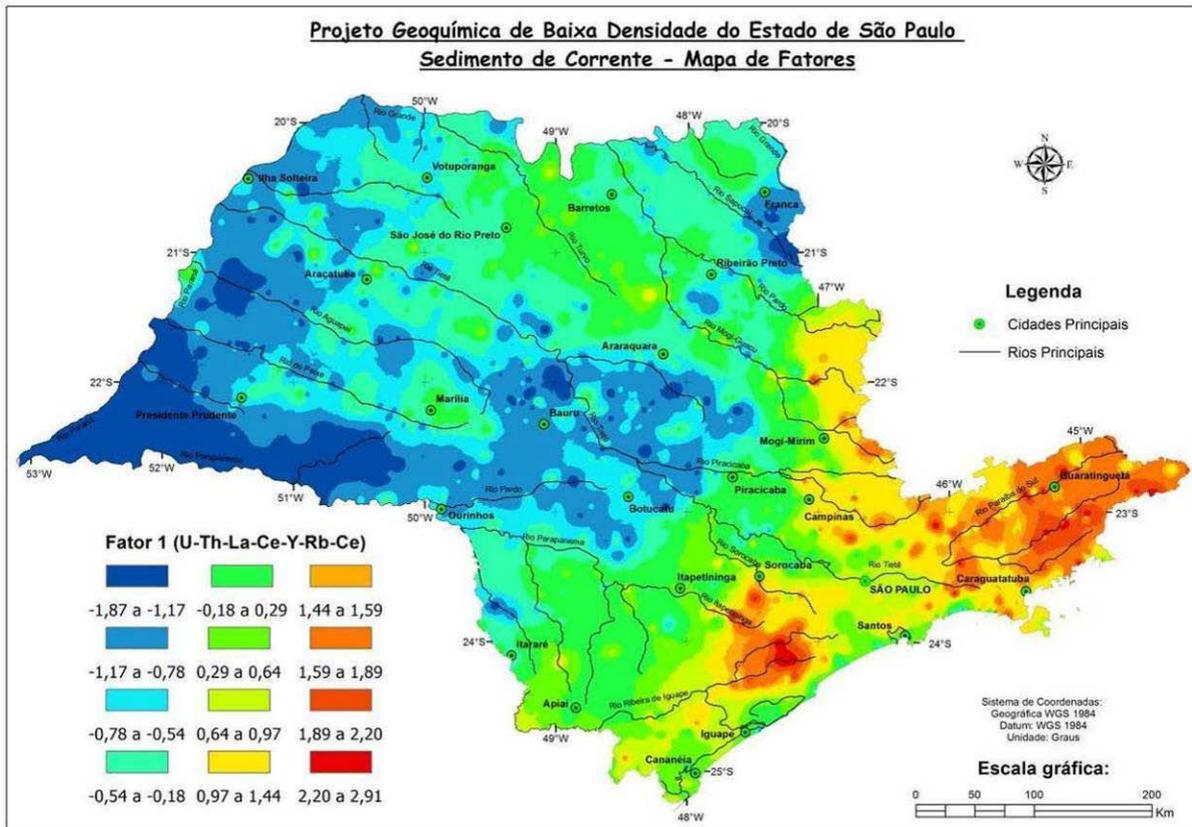


Figura 5.47: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 1 para área do estado de São Paulo

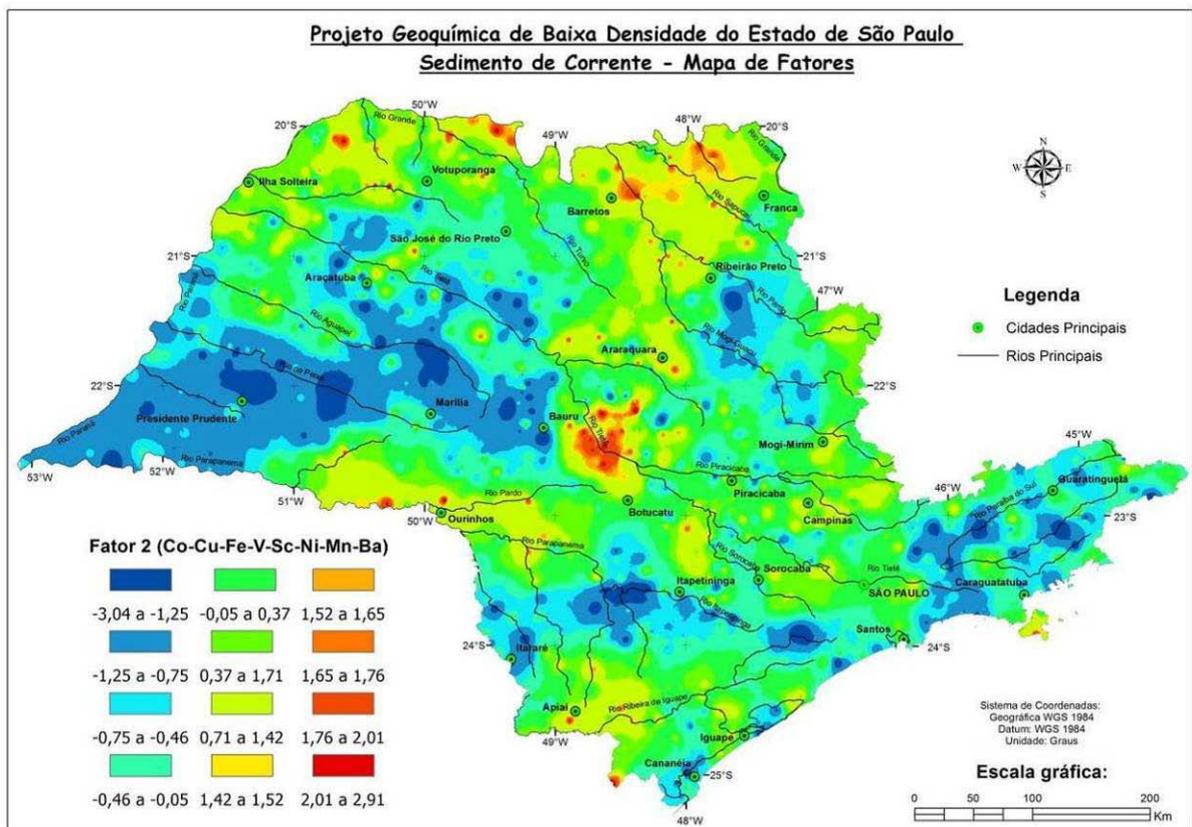


Figura 5.48: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 2 para área do estado de São Paulo

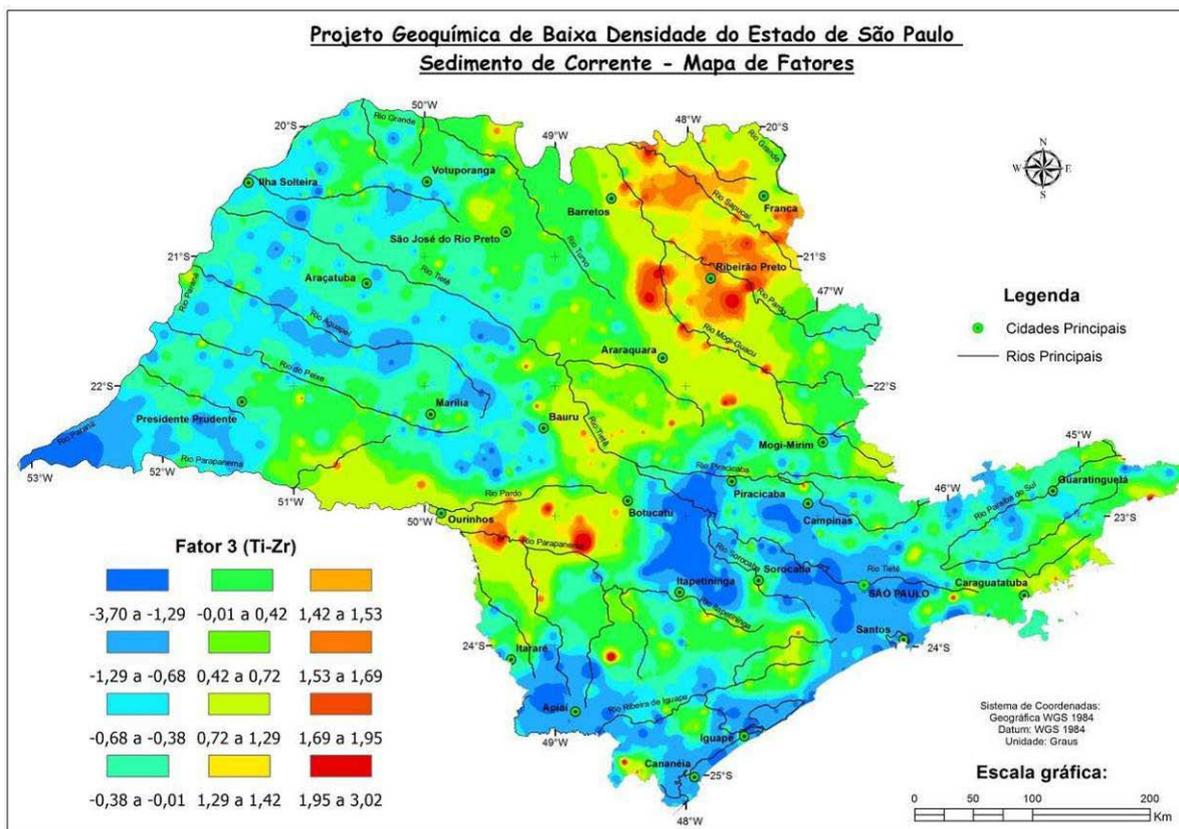


Figura 5.49: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 3 para área do estado de São Paulo

Cenário 2: Área da Bacia do Paraná

Nesse cenário foram selecionadas as amostras localizadas geograficamente na Bacia do Paraná, totalizando 927 casos validos. O resultado dessa análise resultou em três fatores, que explicam 84% do total da variância dos dados. A **Tabela 5.12** mostra o total de variância explicada por cada fator e o peso que cada variável exerce sobre ele. A composição de cada fator é fornecida pelas variáveis com coeficientes maiores que 0,7. Os fatores são brevemente resumidos a seguir: o primeiro fator explica 64% do total da variância dos dados e é composto por carregamentos positivos dos elementos V, Ti, Cu, Co, Fe, Sc, Zn, Zr, Ga e Ni; o segundo fator explica 14% do total da variância dos dados e é composto por carregamentos positivos dos elementos Th, La, U e Ce; o terceiro fator explica 6% do total da variância dos dados e é composto pelos elementos Ba e Rb. A **Figura 5.50** mostra as coordenadas das variáveis em função do primeiro e segundo fator. As **Figuras 5.51, 5.52 e 5.53** apresentam a distribuição espacial dos escores fatoriais obtidos em cada observação (amostra) para cada fator.

Tabela 5.12: Componentes principais da análise fatorial e peso das variáveis

Elemento	COEFICIENTES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS		
	CP1	CP2	CP3
Al	0,67	0,42	0,46
Ba	0,45	0,36	0,74
Ce	0,30	0,88	0,30
Co	0,86	0,20	0,41
Cr	0,55	0,29	0,30
Cs	0,22	0,54	0,67
Cu	0,88	0,09	0,27
Fe	0,85	0,22	0,36
Ga	0,81	0,41	0,30
La	0,18	0,92	0,29
Mn	0,70	0,23	0,50
Nb	0,65	0,53	-0,12
Ni	0,71	0,30	0,37
Pb	0,43	0,55	0,43
Rb	-0,17	0,51	0,73
Sc	0,83	0,32	0,31
Sr	0,41	0,43	0,69
Th	0,19	0,94	0,14
Ti	0,89	0,20	-0,25
U	0,26	0,89	0,21
Y	0,56	0,65	0,42
V	0,95	0,09	0,10
Zn	0,82	0,29	0,19
Zr	0,82	0,33	-0,06
Auto Valor	15,43	3,32	1,39
Total Variância (%)	64,28	13,82	5,80
Total Variância Acumulada (%)	64,28	78,10	83,90

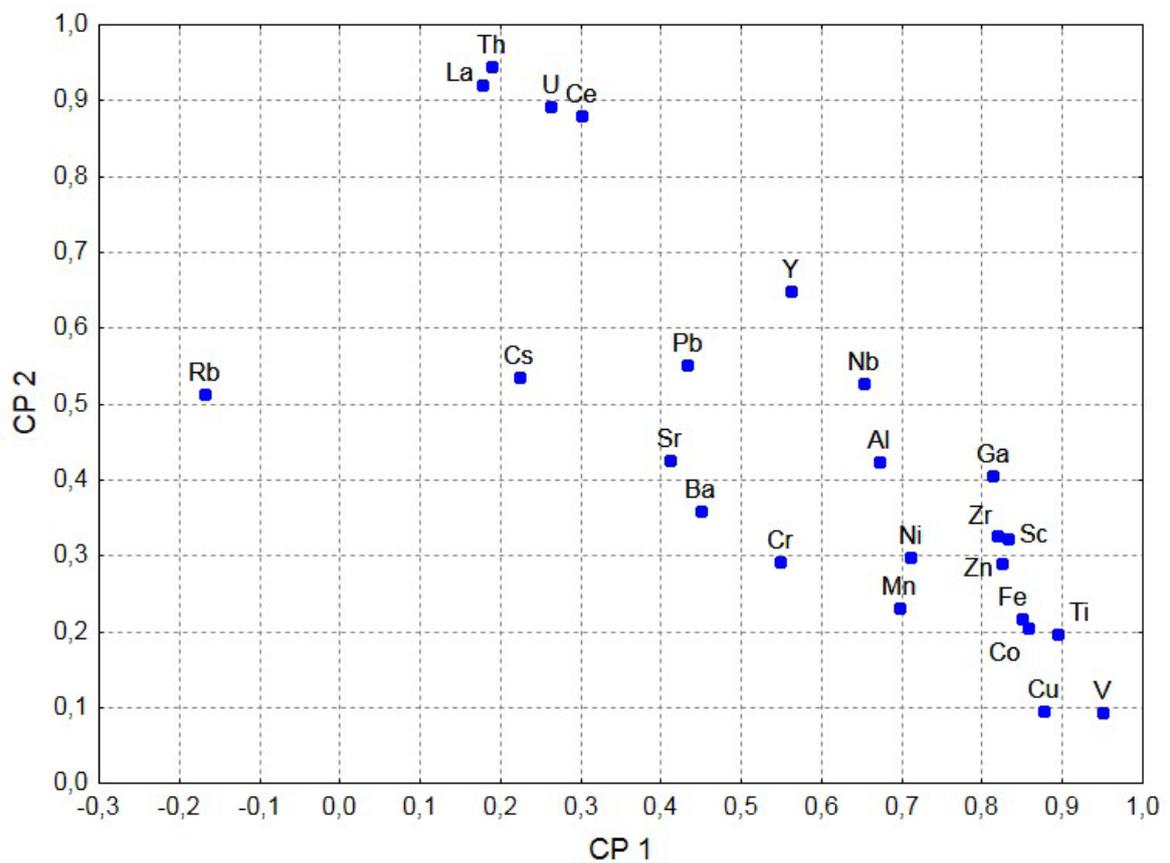


Figura 5.50: Coordenadas das variáveis em função dos primeiro e segundo fatores.

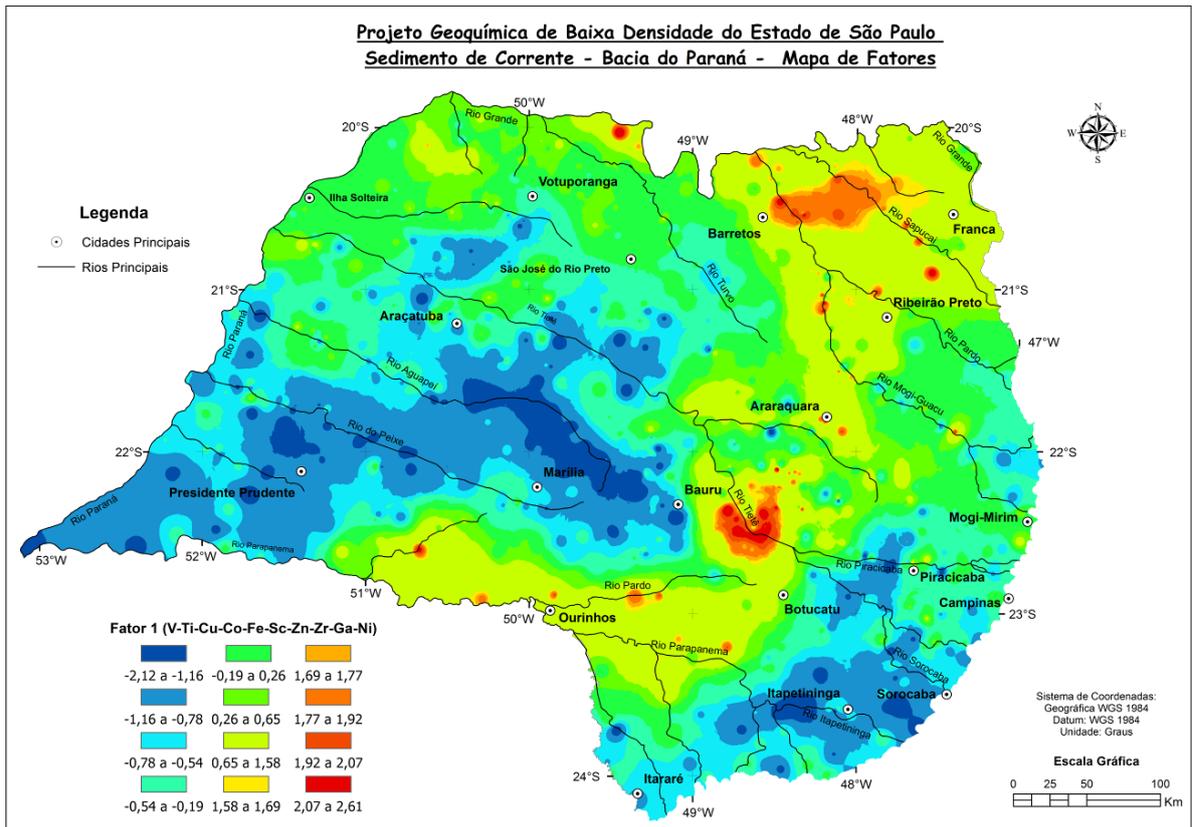


Figura 5.51: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 1 para área da Bacia do Paraná

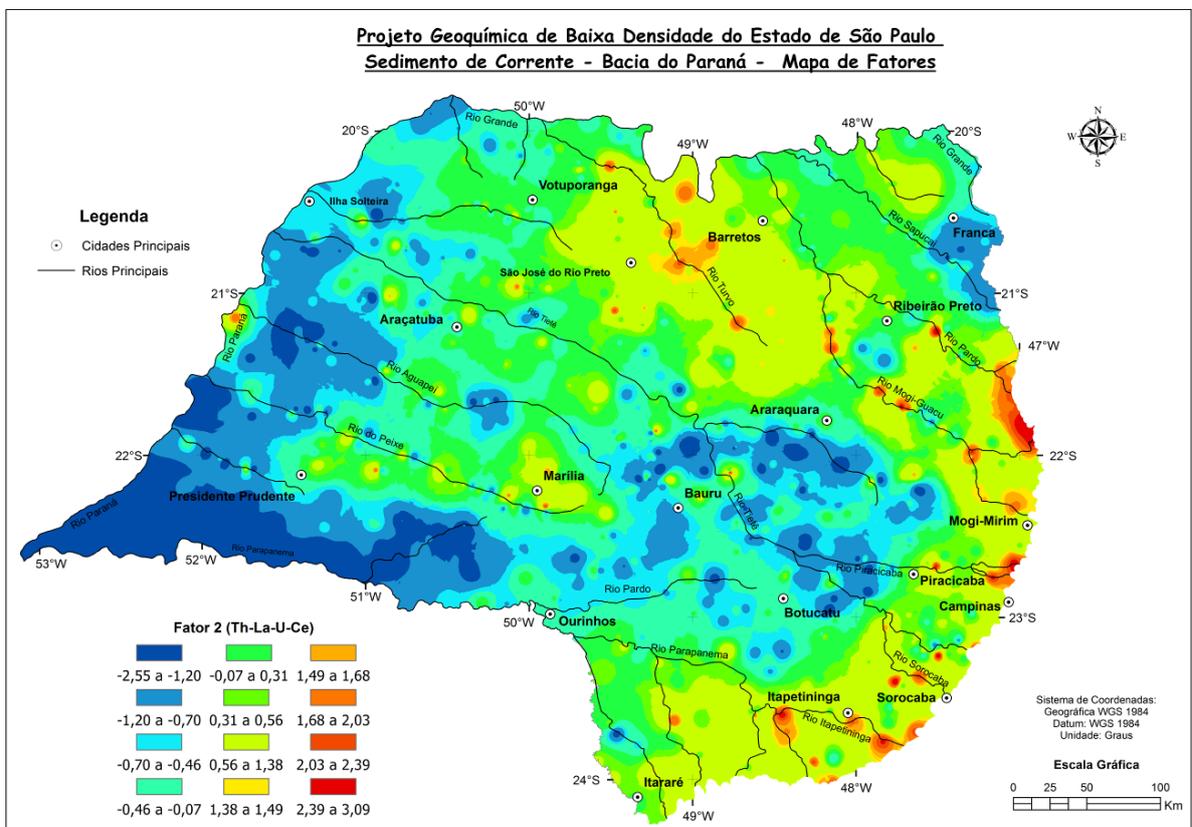


Figura 5.52: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 2 para área da Bacia do Paraná

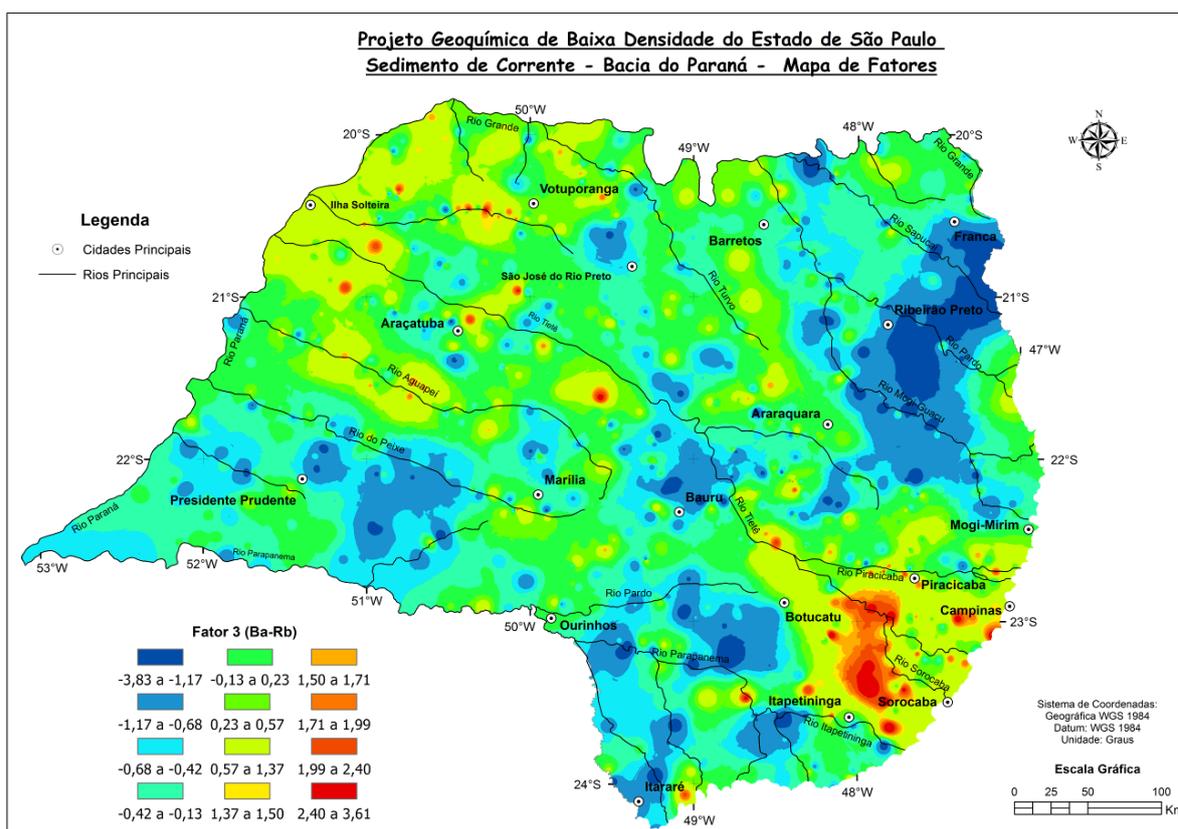


Figura 5.53: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 3 para área da Bacia do Paraná

Cenário 3: Área do Embasamento Cristalino

Nesse cenário foram selecionadas as amostras localizadas geograficamente no Embasamento Cristalino e excluídos os valores extremos, totalizando 413 casos válidos. O resultado dessa análise resultou em quatro componentes principais, que explicam 79% do total da variância dos dados. A **Tabela 5.13** mostra o total de variância explicada por cada fator e o peso que cada variável exerce nela. A composição de cada fator foi fornecida por variáveis com coeficientes maiores que 0,7. Os fatores são brevemente resumidos a seguir: o primeiro fator (CP1), explica 49% do total da variância dos dados e é composto por carregamentos positivos dos elementos Co, Cu, Cr, Ni, V, Fe, Pb e Zn; o segundo fator (CP2) explica 17% do total da variância dos dados e é composto por carregamentos positivos dos elementos Ce, La, Th, U e Y; o terceiro fator (CP3) explica 7% do total da variância dos dados e é composto pelos elementos Rb, Cs, Al; o quarto fator (CP4) explica 6% do total da variância dos dados e é composto pelos elementos Zr e Ti. A **Figura 5.54** mostra coordenada das variáveis em função do primeiro e segundo fator. As **Figuras 5.55, 5.56, 5.57 e 5.58** apresentam a distribuição espacial dos escores fatoriais obtidos em cada observação (amostra) para cada fator.

Tabela 5.13: Componentes principais da análise fatorial e peso das variáveis

Elemento	COEFICIENTES DAS COMPONENTES PRINCIPAIS			
	CP1	CP2	CP3	CP4
Al	0,51	0,17	0,70	0,19
Ba	0,70	0,15	0,45	0,26
Ce	0,13	0,96	0,08	0,07
Co	0,89	0,10	0,23	0,07
Cr	0,86	0,16	0,05	0,01
Cs	0,24	0,25	0,80	-0,19
Cu	0,87	0,02	0,18	-0,06
Fe	0,79	0,09	0,27	0,38
Ga	0,33	0,68	0,47	0,04
La	0,11	0,96	0,05	0,10
Mn	0,69	0,25	0,11	0,29
Nb	0,17	0,27	0,54	0,54
Ni	0,83	0,02	0,11	-0,04
Pb	0,71	0,17	0,22	-0,12
Rb	0,23	0,27	0,84	0,05
Sc	0,62	0,22	0,61	0,25
Sr	0,54	-0,22	0,15	0,38
Th	0,01	0,95	0,07	0,18
Ti	0,33	0,36	0,12	0,74
U	-0,09	0,90	0,19	0,04
Y	0,18	0,85	0,30	0,22
V	0,80	0,13	0,25	0,33
Zn	0,70	-0,05	0,50	0,20
Zr	0,05	0,37	-0,10	0,77
Auto Valor	11,39	4,57	1,71	1,35
Total Variância (%)	47,47	19,03	7,11	5,62
Total Variância Acumulada (%)	47,47	66,50	73,61	79,23

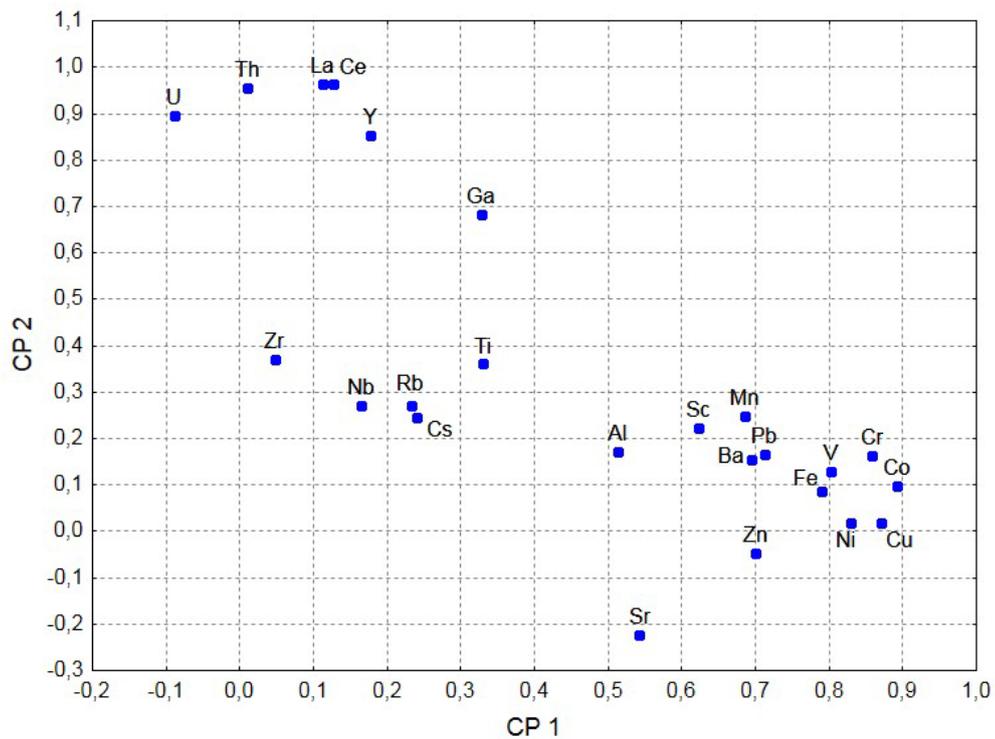


Figura 5.54: Coordenadas das variáveis em função dos primeiro e segundo fatores.

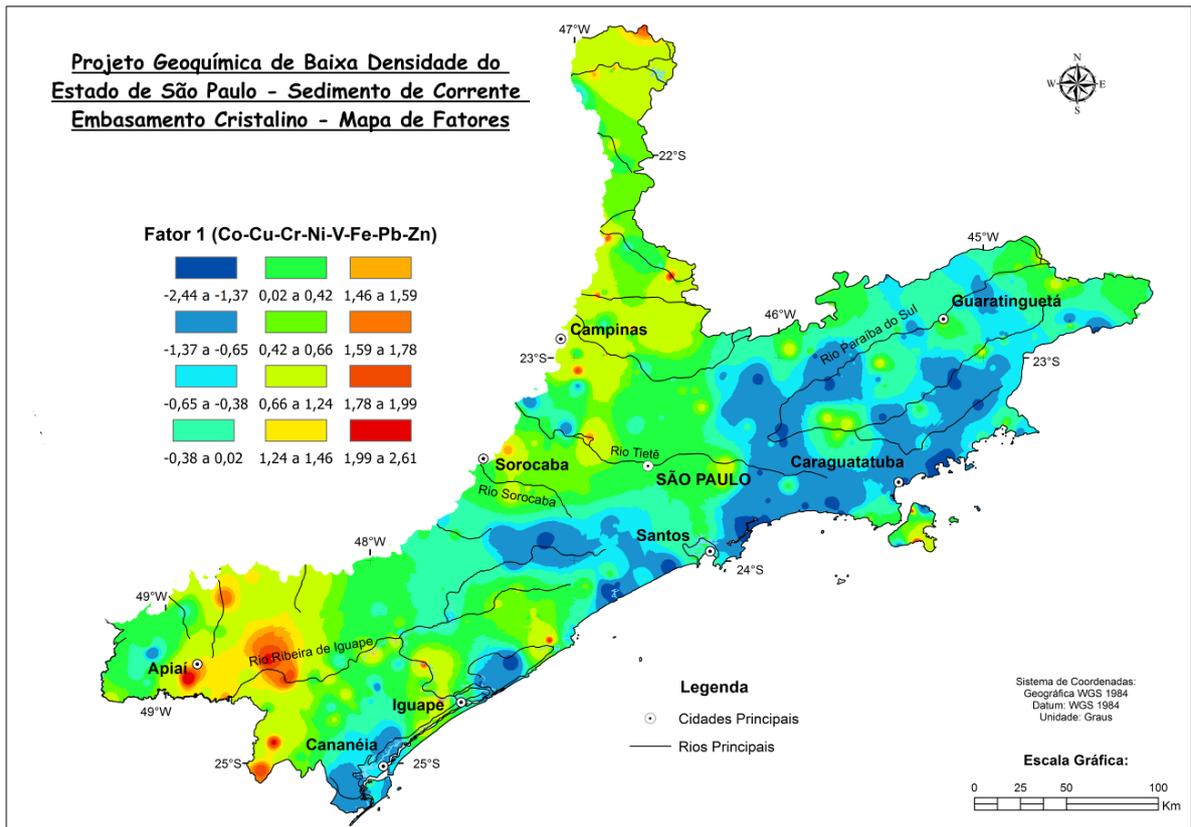


Figura 5.55: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 1 para área do Complexo Cristalino

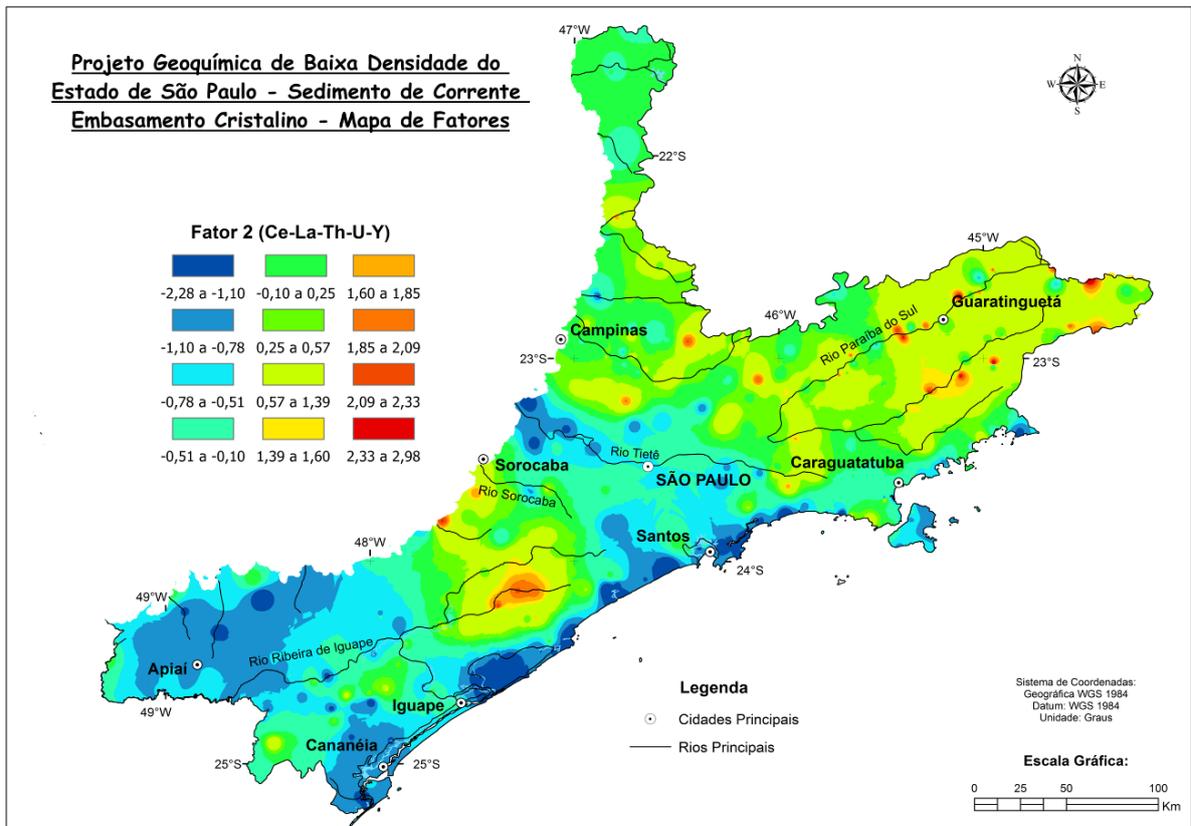


Figura 5.56: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 2 para área do Complexo Cristalino

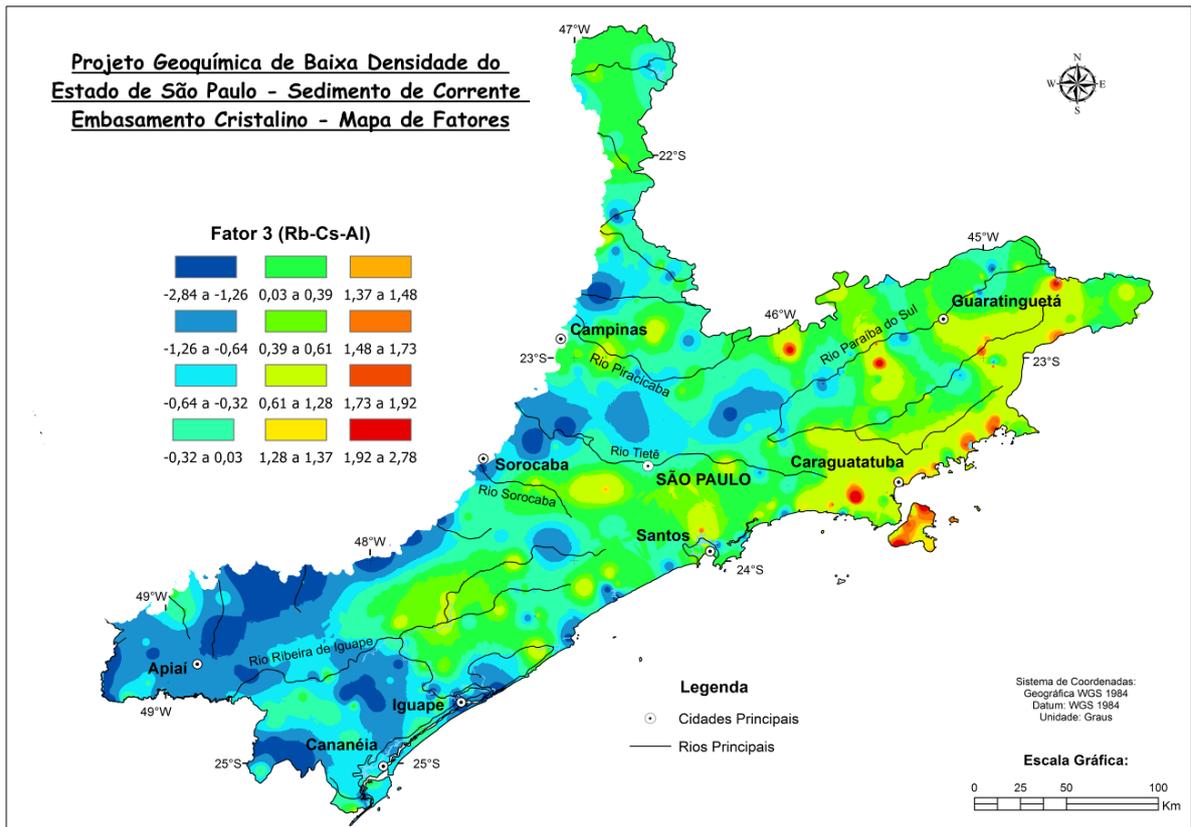


Figura 5.57: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 3 para área do Complexo Cristalino

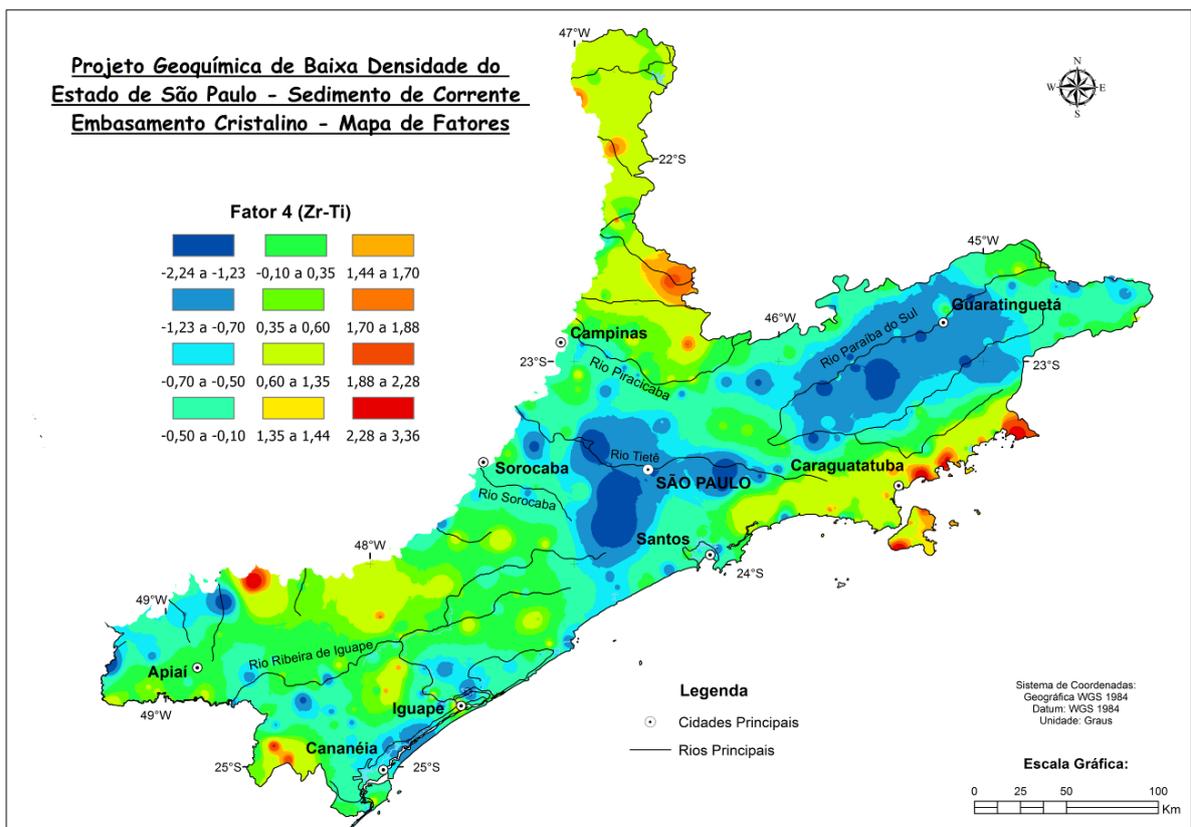


Figura 5.58: Mapa geoquímico multivariado de escores fatoriais - Fator 4 para área do Complexo Cristalino

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados da análise estatística de dados geoquímicos de sedimento de corrente forneceram um panorama geoquímico regional para todo o Estado de São Paulo. A distribuição do fundo geoquímico (*background*) e das assinaturas geoquímicas dos sedimentos de corrente ressaltaram os principais compartimentos geológicos da área e permitiram definir províncias geoquímicas consistentes.

A discussão foi pautada em duas linhas: a primeira, com os resultados univariados, que forneceram os valores de *background* e traçaram as paisagens geoquímicas unielementares; a segunda com os resultados multivariados, que forneceram subsídios necessários para delimitar as principais províncias geoquímicas e suas associações multielementares. Por fim, os compartimentos geológicos foram confrontados com as províncias geoquímicas definidas e novas fronteiras para novos estudos geológicos e ambientais foram delineadas.

6.1 Resultados univariados e as paisagens geoquímicas

Com base nos resultados da análise estatística univariada, que mostrou a distribuição geoquímica e os valores de *background* em mapas geoquímicos unielementares para 32 elementos (**Figuras 5.03 a 5.35**), é possível constatar o limite das duas principais províncias geológicas do estado: Bacia do Paraná (PAR) e Embasamento Cristalino (ACC). A análise da distribuição dos elementos maiores K e Mg resalta fielmente essa divisão. A unidade magmática da Bacia do Paraná, ou Formação Serra Geral (BSG) também é claramente definida nos contornos de algumas distribuições unielementares como o Fe e Ti.

Os outros dois compartimentos da bacia do Paraná, BBA e BDP não tem limites muito bem estabelecidos na análise da distribuição geoquímica unielementar, embora ocorra uma extensa área no oeste do estado (pontal do Paranapanema), com concentrações abaixo do *background* para a maioria dos elementos químicos. Isso sugere que os litotipos presentes nessa região, formado por rochas da Formação Vale do Rio do Peixe (essencialmente arenitos de ambiente eólico) estejam refletindo a elevada concentração de quartzo.

O Complexo Cristalino é destacado pela distribuição do Potássio (K), Cálcio (Ca) e Magnésio (Mg). Enquanto a amplitude do *background* desses elementos varia entre 0,02 a 0,15 % (K), 0,03 e 0,10% (Ca) e 0,03 a 0,14 % (Mg) em todo o estado, na área do Embasamento, as concentrações estão preferencialmente acima do *background*: entre 0,15 e 1,07% (K), 0,11 e 3,43 (Ca) e 0,15 e 0,97% (Mg). O mesmo ocorre na distribuição de alguns elementos traços como Ba, Be, Ce, Cs, La, Pb, Rb, Sr, Th, U e Y. A Formação Serra Geral (BSG) é destacada pela distribuição do Titânio (Ti) e Ferro (Fe). Enquanto o *background* no estado desses elementos varia entre 0,06 e 0,25% (Ti), 1,29 e 3,61% (Fe), na área da Formação Serra Geral,

as concentrações estão preferencialmente acima do *background*: entre 0,26 e 2,18% (Ti), 3,62 e 14,95% (Fe). O mesmo ocorre na distribuição de alguns elementos traços como Co, Cu, Hf, Sc, V e Zr. A distribuição do Alumínio (Al), cujo *background* varia entre 0,27 e 1,47% ressalta as unidades ACC e BSG. Nas duas áreas, os teores de Al variam acima do *background*, entre 1,48 e 9,9% (Al). Os elementos Ga, Nb, Sn e Zn também seguem o comportamento similar do Al, destacando as duas áreas.

Os compartimentos BDP e BBA, os quais representam as unidades sedimentares da Bacia do Paraná, também são destacados na maioria das distribuições unielementares com concentrações elementares variando abaixo do *background*. A distribuição do Pb reflete, de modo mais fiel, os dois domínios geológicos, destacando as baixas concentrações nesses compartimentos. O extremo oeste do estado (pontal do Paranapanema) destaca-se com baixíssimas concentrações em todas as distribuições, exceto na distribuição elementar do Mo. Nesta área o Mo encontra-se baixa, porém dentro do *background* do estado. No compartimento BBA existe uma divisão geoquímica entre o norte e sul dessa área, observado, principalmente pela distribuição do Cromo. As elevadas concentrações de cromo, superiores ao *background* do estado, ocorrem principalmente a norte do rio Tietê. Bertolo *et al.* (2009) identificou teores anômalos e naturais de cromo nas águas subterrâneas do Aquífero Adamantina no município de Urânia. Os autores reconheceram a ocorrência de mineral cromífero (diopsídio) na mineralogia das rochas sedimentares da Formação Vale do Rio do Peixe, indicando concentrações de cromo substancialmente elevadas em relação às concentrações médias de um arenito genérico. Nesta área também são evidenciadas concentrações de REE acima do *background* geoquímico do estado. Coimbra (1976) indica contribuição de rochas basálticas da Formação Serra Geral e rochas alcalinas do Triângulo Mineiro na formação dos sedimentos do Grupo Bauru, o que sugere que a divisão geoquímica existente nessa região esteja refletindo tal proveniência.

Em algumas distribuições ocorrem anomalias que podem estar associadas com contaminação antrópica. Este caso pode ser visto na distribuição dos metais Mn, Pb e Zn, no polígono formado pelos municípios São Paulo-Sorocaba-Botucatu-Piracicaba-Campinas-São Paulo. Coincidentemente, esta área está situada na Bacia do Rio Tiete, que, além de receber todo tipo de poluente da capital paulista, também recebe dois importantes afluentes: Rios Piracicaba e Sorocaba. Esses rios estão situados à jusante das principais cidades do estado, ou seja, as anomalias podem estar intimamente relacionadas com a poluição antrópica das cidades de São Paulo, Campinas e Sorocaba. Na região de Santos ocorrem anomalias de Cu, Pb e Zn que possivelmente estão associadas à contaminação antrópica.

Na comparação dos valores médios de *background* estabelecido para o estado de São Paulo com os valores médios da crosta terrestre (Tabela 5.3b), estabelecidos por Wedepohl (1995), observa-se que os elementos Ce, Th, Fe, Mn e Sn tem valores médios acima de 50% em relação à média da crosta. Já os elementos Ca, K, Mg, Sr, Hf, Rb, Nb e Zr tem a

concentração média do *background* muito inferior à média na crosta (abaixo de 5%). Essa relação, entre o valor médio de *background* local e o valor médio da crosta terrestre, deve refletir a capacidade que determinado íon tem de se concentrar nos argilominerais presentes em sedimentos de drenagem. Os elementos litófilos de grande raio iônico (*Large Ion Lithophile Elements- LILE*), representado pelos metais da série alcalina e alcalina terrosa, e neste caso, pelos elementos Ca, K, Mg, Rb e Sr, têm baixa capacidade de se concentrar em sedimentos de drenagem, devido ao baixo potencial iônico (razão entre a carga e o raio iônico) e a alta solubilidade e mobilidade em ambientes aquosos. Os elementos de alta força de campo (*High Field Strength Elements - HFSE*) representados pelos metais de transição, e neste caso pelos elementos Hf, Nb e Zr tem o mesmo comportamento dos *LILE*. Os elementos terras raras (*Rare Earth Elements - REE*), representados pelos metais das séries dos lantanídeos e actinídeos, e neste caso pelos elementos Ce e Th, tem alta capacidade de se concentrar em sedimentos de corrente, devido ao seu alto potencial iônico e sua baixa solubilidade e mobilidade em ambientes aquosos. Os elementos Fe e Mn também têm baixa mobilidade em ambientes aquosos e devem estar refletindo a formação de óxidos hidratados de Fe-Mn nos sedimentos de corrente.

6.2 Resultados multivariados e as províncias e associações geoquímicas

Os resultados da análise estatística multivariada de dados geoquímicos de sedimento de corrente, para 24 elementos químicos, permitiu identificar as assinaturas geoquímicas dos principais compartimentos geológicos do estado. Essas assinaturas estão baseadas em correlações matemáticas e geoquímicas consistentes, obtidas através das quatro análises estatísticas multivariadas abordadas neste trabalho.

Na análise de agrupamentos, seis grupos de amostras foram formados. A análise da distribuição espacial desses grupos permitiu que os compartimentos geológicos da área tivessem sua população de amostra devidamente classificada:

1. Domínio ACC: representado pelas amostras do grupo 6 e 1
2. Domínio BDP: representado pelas amostras do grupo 2 e 3
3. Domínio BSG: representado pelas amostras dos grupos 1, 4 e 5.
4. Domínio BBA: representado pelos grupos 2 e 3.

Apesar dos grupos representarem satisfatoriamente os compartimentos geológicos, verificou-se a ocorrência de grupos em mais de um compartimento. Após essa constatação, a análise de agrupamentos foi retomada, de modo que oito grupos fossem obtidos. Verificou-se, então, que os dois novos grupos formados eram sub-grupos dos grupos 1 e 4 e a análise espacial de suas amostras (**Figuras 6.1a e 6.1b**) evidenciou a segmentação do compartimento BSG e ACC.

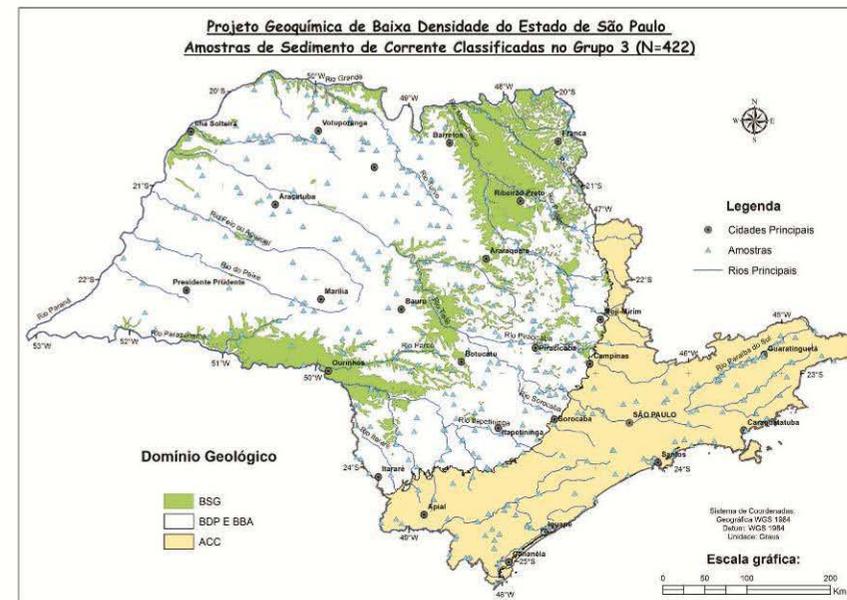
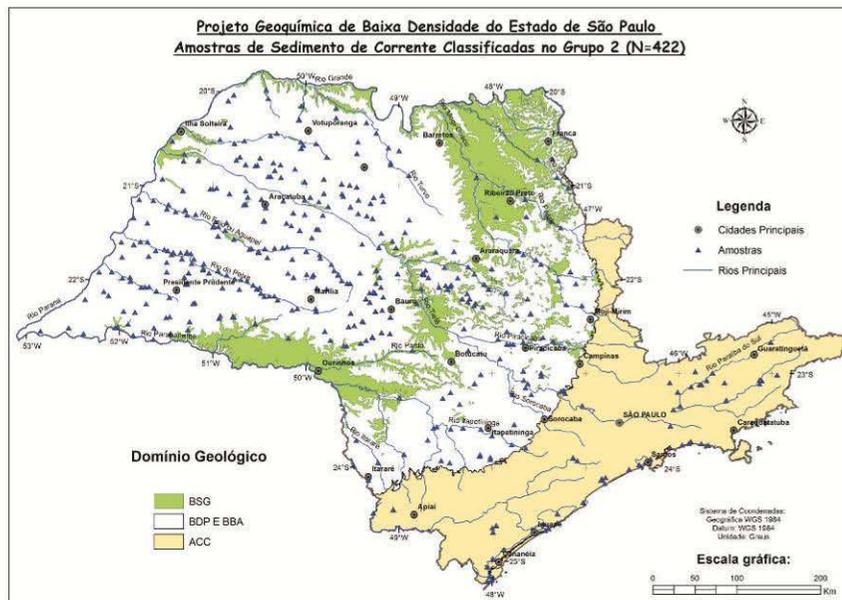
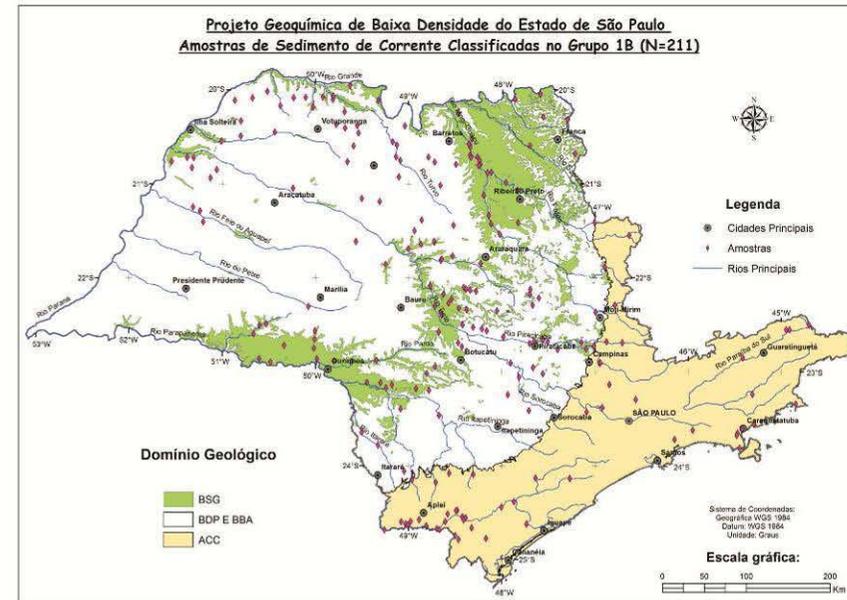
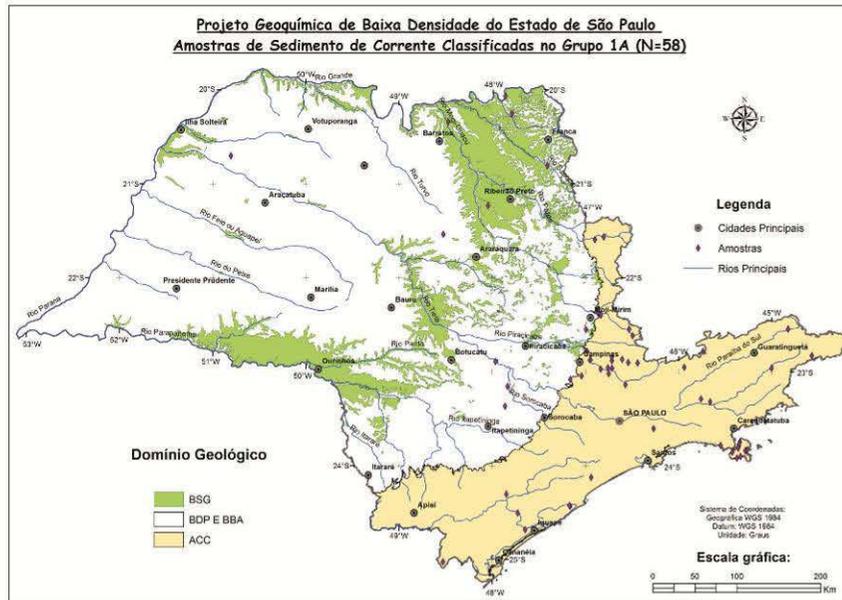


Figura 6.1a: Distribuição dos grupos obtidos pela análise de agrupamentos e suas relações com os compartimentos geológicos

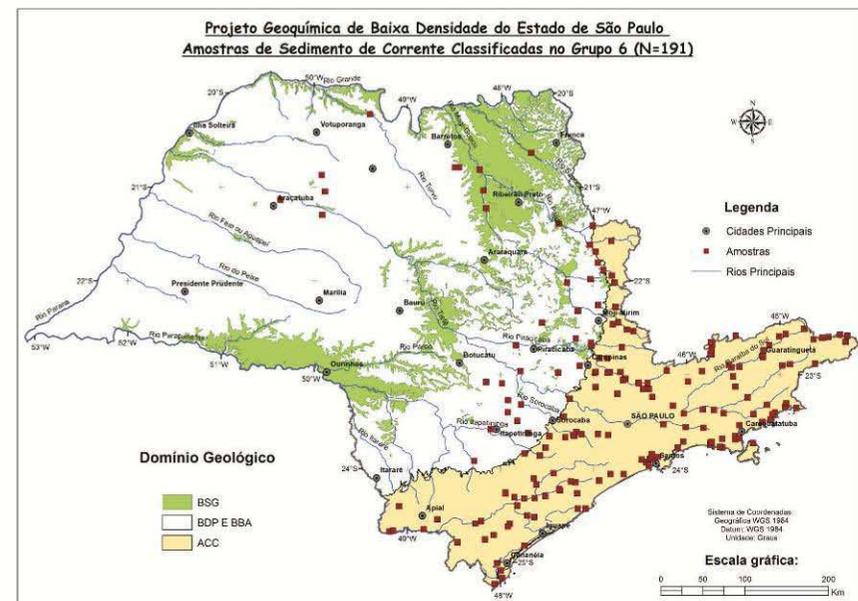
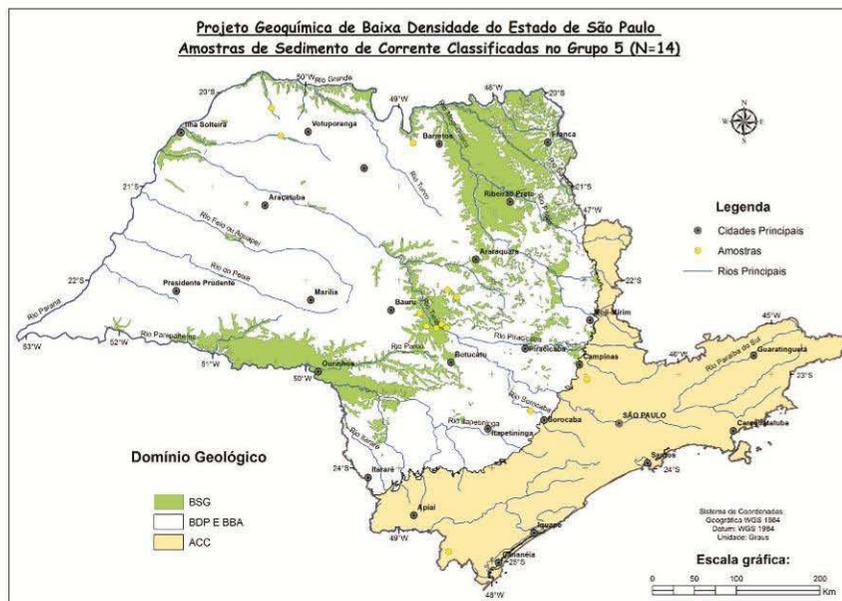
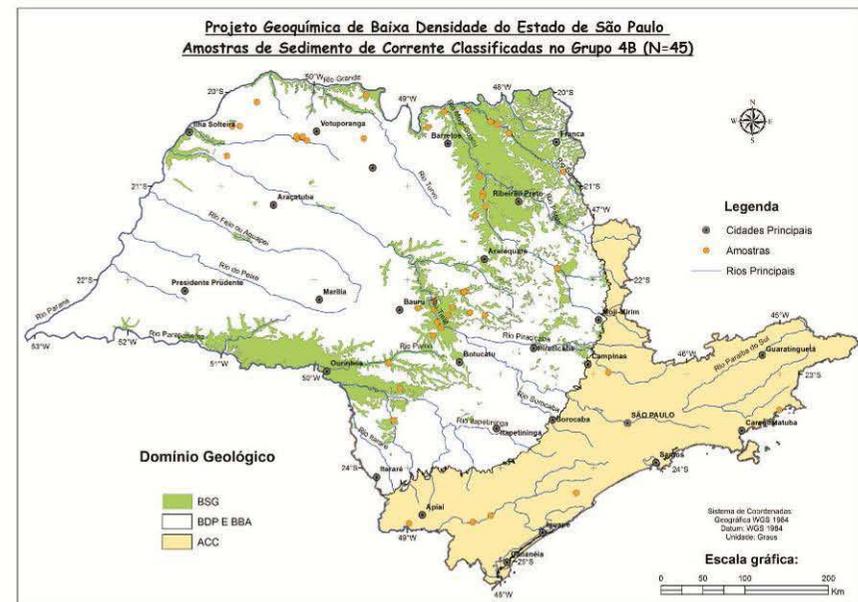
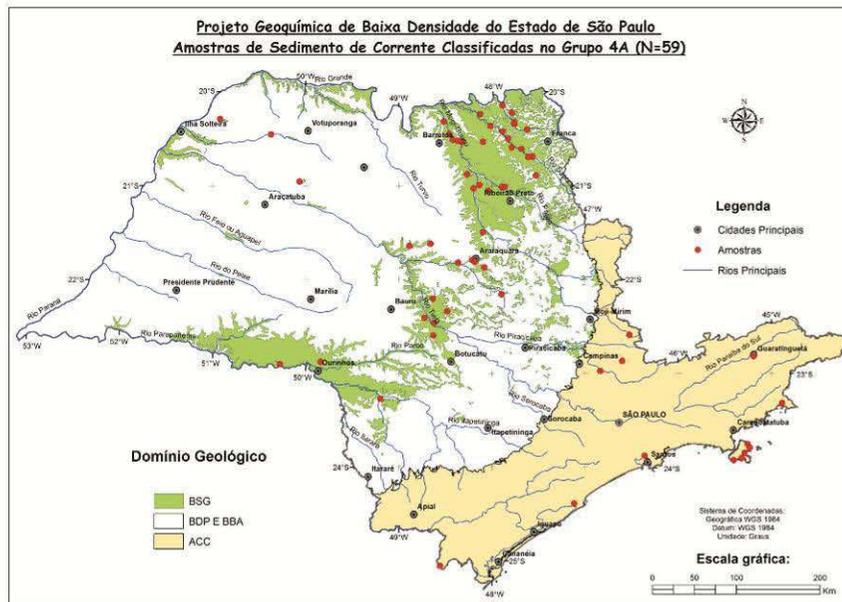


Figura 6.1b: Distribuição dos grupos obtidos pela análise de agrupamentos e suas relações com os compartimentos geológicos

Desse modo, esses dois compartimentos foram classificados da seguinte maneira:

1. Domínio ACC:

- Unidade Ácida: representado pelas amostras do grupo 6
- Unidade Alcalina: representado pelas amostras do grupo 1A
- Unidade Básico-alcalina: representado pelas amostras do grupo 1B

2. Domínio BSG:

- Unidade Básico-alcalina: representado pelas amostras do grupo 1B
- Unidade Básica alto alumínio: representado pelas amostras do grupo 4A
- Unidade Básica baixo alumínio: representado pelas amostras do grupo 4B

A análise discriminante multigrupos ressaltou a discriminação dos grupos em função da função discriminante F1, com 95% de discriminação e forte correlação com os elementos Fe, Co, Cu, Sc e V. A extrema correlação de F1 com o Ferro (correlação igual à 1) sugeriu que a classificação dos grupos foi proporcionada pela concentração de Fe nas amostras. A análise de gráficos *boxplot* comparativos entre os grupos formados constatou o Ferro como o principal elemento discriminante entre os grupos (**Figura 6.2**).

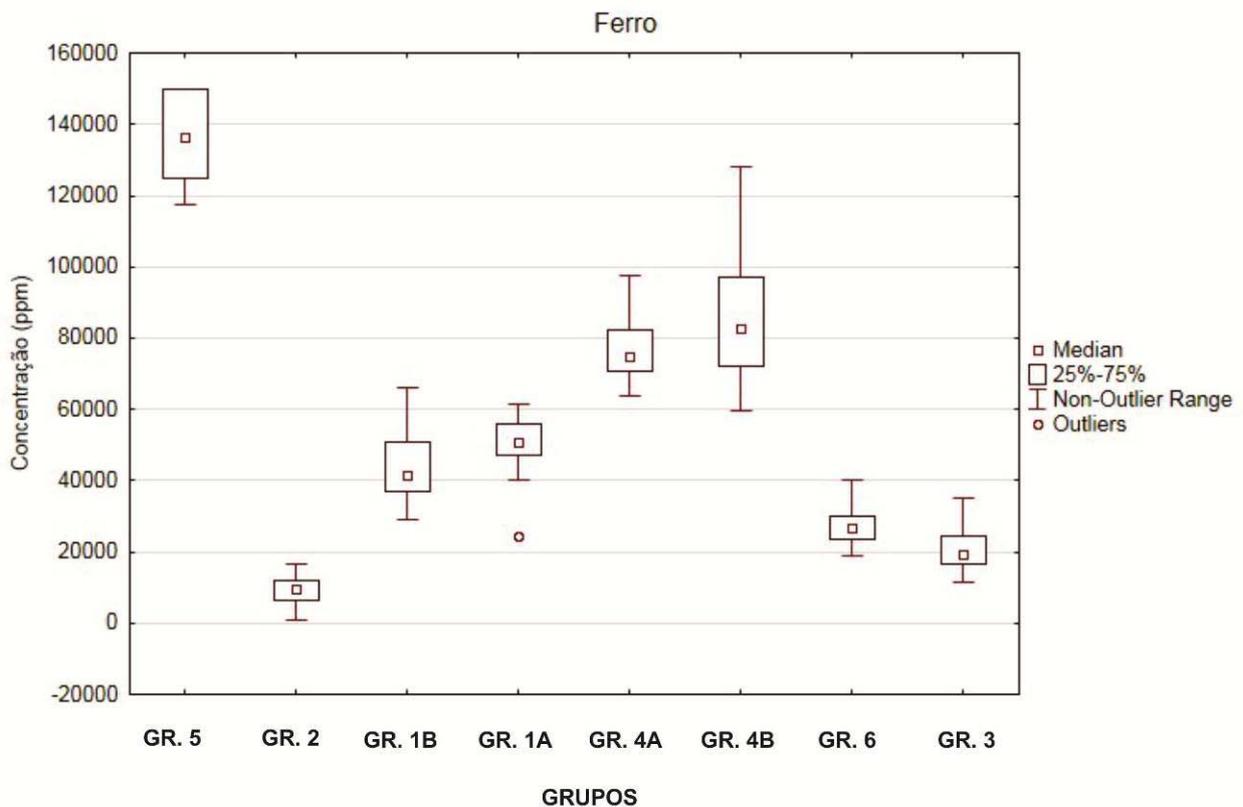


Figura 6.2: Box Plot do Ferro para os grupos de amostras discriminados por análise de discriminante multigrupos.

Através da análise de gráficos *boxplot* comparativos entre os grupos, foi possível fazer a distinção das principais assinaturas geoquímicas que ocorrem em cada domínio geológico. Devido à semelhança e homogeneidade dos litotipos presentes nos compartimentos BDP e BBA, e a difícil separação dessas duas províncias geológicas, tanto pelos grupos formados na análise de agrupamento, quanto pela falta de discriminação do compartimento BDP (análise discriminante da classificação geológica), elas foram discutidas sempre em conjunto como uma unidade única de rochas sedimentares. Ao contrário dos compartimentos compostos por rochas sedimentares, o compartimento ACC possui elevada heterogeneidade de litotipos e uma história evolutiva complexa. Isso acarretou na formação de dois grupos de amostras na análise de agrupamentos. Deste modo, o compartimento foi segmentado em duas unidades: ACC-A e ACC-B. Logo, os compartimentos geológicos podem ser diagnosticados da seguinte forma:

- O compartimento BBA e BDP, definido pelas amostras dos grupos 2 e 3 (principalmente pelas amostras do grupo 2) é caracterizado por baixas concentrações em todos os 24 elementos químicos e ocupa a área dominada por rochas sedimentares da Bacia do Paraná, principalmente no sul do estado. A **Figura 6.3** evidencia as baixas concentrações para os elementos Al, Mn e Ti. As rochas predominantes deste domínio, os arenitos, sugerem a assinatura geoquímica com baixas concentrações dos elementos, provavelmente devido à elevada presença de quartzo na composição mineral dessas rochas. A área norte do compartimento BBA e central de BDP têm a presença de muitas amostras de outros grupos, sugerindo a dispersão dos elementos químicos para o interior desses domínios, ou ainda, a interação dos sedimentos de drenagem com litotipos desconhecidos ou não cartografados. Estes casos são evidenciados pela distribuição das amostras do grupo 1A no interior deste compartimento.

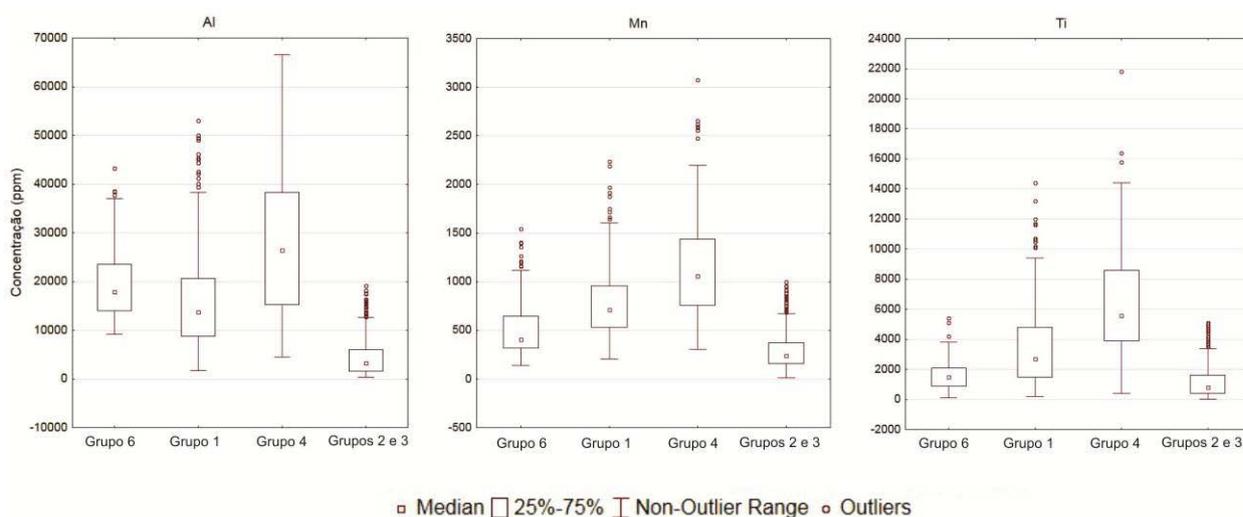


Figura 6.3: Box Plot comparativo do Al, Mn e Ti para os grupos 1, 2/3, 4 e 6

- O compartimento BSG, definido pelas amostras dos grupos 1A, 4A, 4B e 5 é caracterizado por concentrações elevadas de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Ni, Sc, Ti, V, Zn, Zr, em relação aos demais compartimentos, e ocupa a área dominada por rochas ígneas básicas da Formação Serra Geral. As rochas predominantes deste domínio, os basaltos e andesitos, sugerem uma assinatura geoquímica dos metais de transição, provavelmente devido à elevada presença de minerais ferromagnesianos (piroxênios) nas composições mineralógicas dessas rochas. O compartimento também possui nítida segmentação geoquímica, evidenciada pela distribuição dos grupos que a compõem. Marques & Ernesto (2004) diagnosticaram a compartimentação geoquímica das rochas desse domínio: basaltos de alto e baixo titânio. A **Figura 6.4** evidencia as diferenças de concentrações para os elementos Al, Ti, Cu, Co, Cr, V, Nb, Zr. Pode, portanto, ser dividido em quatro domínios distintos:
 1. Rochas Básicas, Alto Alumínio, Alto Titânio, definidos pelas amostras do grupo 4A. As amostras estão distribuídas por toda área de BSG, mas ocorrem principalmente no norte da área.
 2. Rochas Básicas, Baixo Alumínio, Alto Titânio, definidos pelas amostras do grupo 4B e maiores concentrações de Cr, V e Ti em relação às amostras do grupo 4A. Estas amostras estão distribuídas por toda área de BSG, mas ocorrem principalmente no centro-sul.
 3. Rochas Básico-alcálinas, definidos pelas amostras do grupo 1B e menores concentrações dos elementos diagnósticos desta província em relação aos grupos 4A e 4B. As amostras estão distribuídas por toda área de BSG.
 4. Rochas Ultrabásicas(?) ou anômalias, definidos pelas amostras do grupo 5 e elevadas concentrações de Fe (acima de 12%), Mn e Ni. Ocorrem na área central de BSG.
- O compartimento ACC-A, definido pelas amostras do grupo 6 é caracterizado por concentrações elevadas de Ce, Cs, La, Rb, Th e U. As amostras estão distribuídas na área das rochas de composição ácida que ocorrem no norte, nordeste e sudeste de ACC. Compreendem as áreas dos terrenos Paranaguá, Costeiro, Faixa Brasília e parte do terreno Embu. As rochas predominantes deste domínio, os granitos, sugerem uma assinatura geoquímica dos metais *REE*, provavelmente devido a elevada presença de bitotita na sua composição mineralógica. A **Figura 6.5** evidencia as diferenças de concentrações para os elementos Ce, La, Th e U.

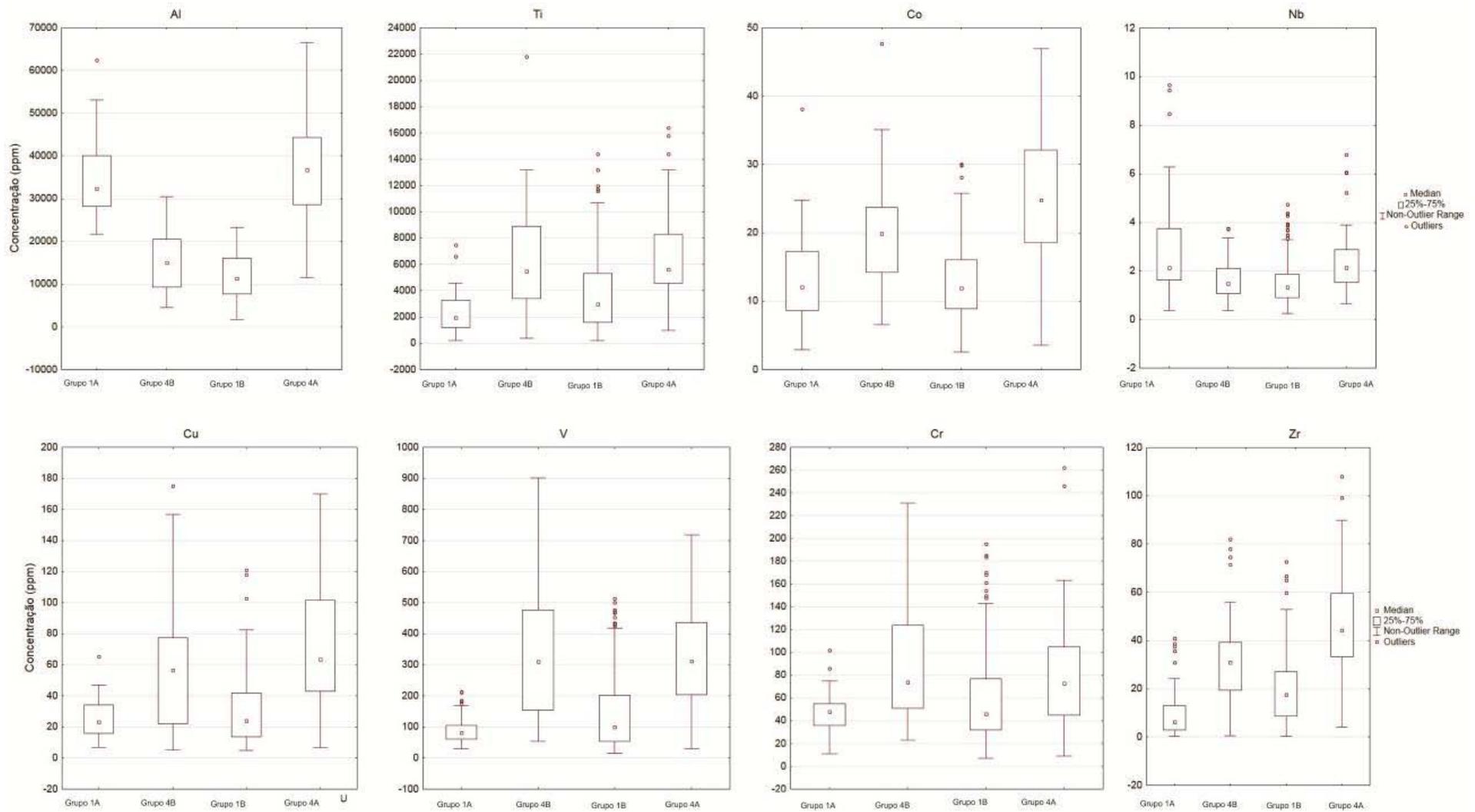


Figura 6.4: Boxplot comparativo do Al, Ti, Co, Nb, Cu, V, Cr, Zr para os grupos 1A, 1B, 4A e 4B

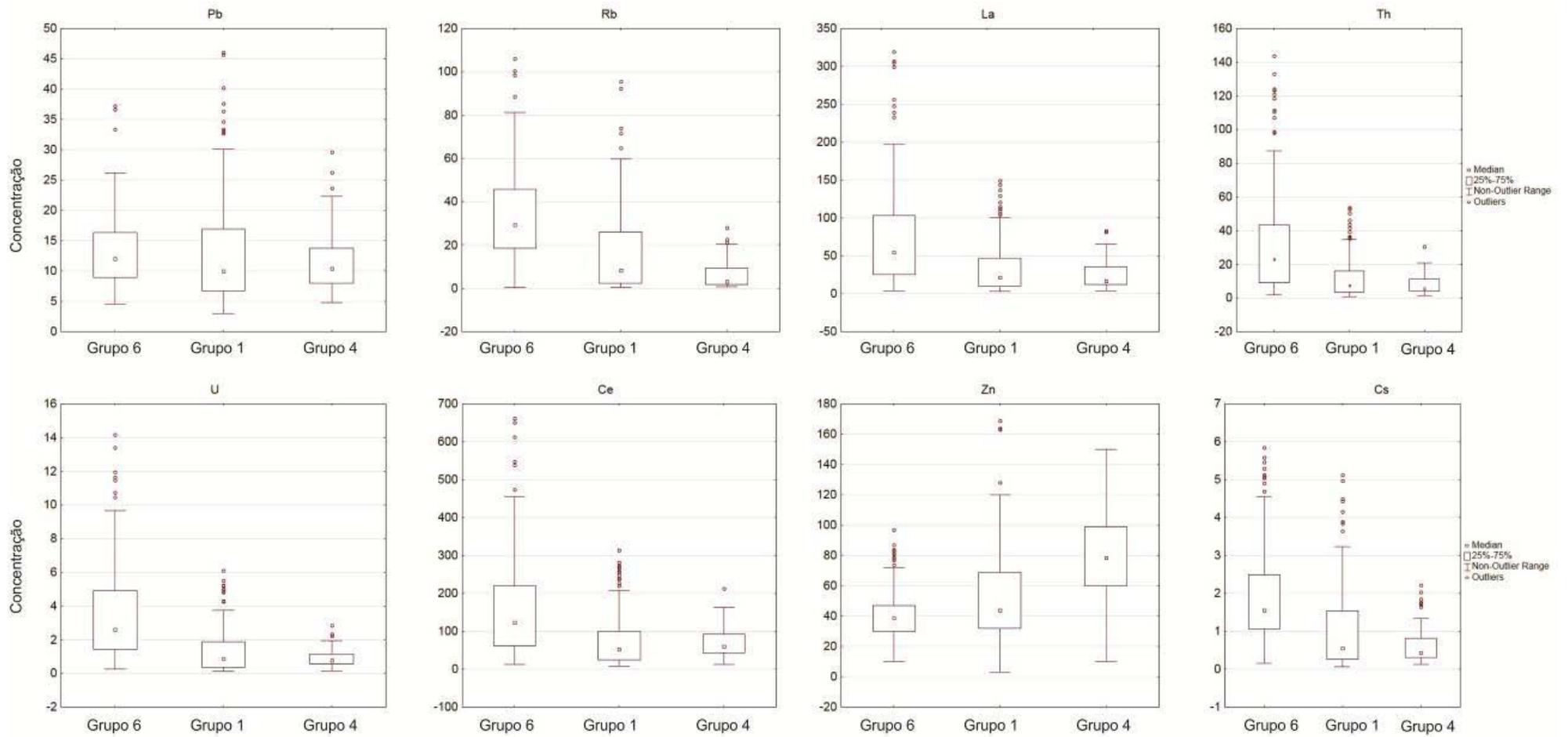


Figura 6.5: *Boxplot* comparativo do Pb, Rb, La, Th, U, Ce, Zn e Cs para os grupos 6, 1 e 4

- O compartimento ACC-B, definido pelas amostras dos grupos 1A e 1B é caracterizado por concentrações intermediárias de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, Ti, V, Zn, Zr em relação às amostras dos grupos 4 e 6. Possui maiores concentrações de Nb e Pb em relação às amostras do grupo 4. Ademais, possui segmentação geoquímica, evidenciada pela distribuição dos grupos que a compõem. Pode, portanto, ser dividido em dois domínios distintos:
 1. Rochas Básico-alcálinas, definidos pelas amostras do grupo 1B. As amostras estão distribuídas em área restrita, no sul do estado, que compreende as rochas metassedimentares dos terrenos Apiaí e São Roque.
 2. Rochas Alcalinas, definidos pelas amostras do grupo 1A. As amostras estão distribuídas em áreas restritas: ocorrem em bacias que drenam plutões alcalinos, como os de Ilhabela e Poços de Caldas.

As **Tabelas 6.1a e 6.1b** apresentam os valores de *background* para cada grupo. Nele é possível constatar as variações geoquímicas existentes nos diferentes domínios. A análise da variação de *background* nos diferentes domínios reflete, de modo eficiente, os litotipos mais frequentes que ocorrem em cada um deles. Por exemplo, a variação do *background* do Fe no domínio de rochas básicas varia entre 7 e 9%, enquanto no domínio de rochas sedimentares o *background* não ultrapassa os 2%. Como já observado, essa diferença sugere a baixa presença de argilominerais e a grande quantidade de quartzo nos sedimentos que drenam as unidades sedimentares. Os *backgrounds* dos elementos Co, Cu, Fe, Ti, V e Zr no domínio de rochas básicas (Grupo 4) são relativamente superior aos *backgrounds* observados no domínio de rochas básico-alcálinas (Grupo 1). Isso pode refletir diferenças na natureza geoquímica das rochas básicas da Província Magmática do Paraná (BSG). Já os *backgrounds* dos elementos Ce, Cs, La, Rb, U e Th no domínio de rochas ácidas (Grupo 6) evidenciam a forte correlação com rochas de composição granítica.

Tabela 6.1a: Valores de *background* (ppm) dos principais compartimentos geológico-geoquímicos

Elemento	GRUPO 2			GRUPO 6			GRUPO 1A		
	1º Quartil	Mediana	3º Quartil	1º Quartil	Mediana	3º Quartil	1º Quartil	Mediana	3º Quartil
Al	1100	1800	2900	14000	17900	23500	28200	32300	40100
Ba	17	24	33	77,9	102	132	121	167,5	205
Ce	6,52	11,53	23,28	62,36	122,57	219,7	83,66	116,615	179,26
Co	1,3	1,8	2,5	5,2	7,2	9,5	8,7	12,05	17,3
Cr	9	14	23	21	29	39	36	48	55
Cs	0,1	0,14	0,22	1,06	1,56	2,49	1,33	1,88	2,32
Cu	2,5	3,7	5,8	9,5	12,4	16,5	15,8	23,4	34,3
Fe	6500	9600	12000	23400	26600	30200	47100	50950	55800
Ga	0,7	1	1,6	6,1	8,1	11,2	11,4	13,95	17,5
La	2,9	4,8	9,8	25,6	54,3	103,1	34,2	50,5	72,9
Mn	120	169,5	231	321	404	644	570	795,5	1169
Nb	0,34	0,48	0,71	1,29	1,77	2,55	1,63	2,135	3,74
Ni	2,2	3	4,3	7,4	10,4	14,3	10,1	15,5	21
Pb	2,6	3,5	4,7	8,9	12	16,4	13,8	17,55	22,3
Rb	1,3	2,2	3,7	18,4	29,4	45,6	20,4	35,5	48,4
Sc	0,6	1	1,5	3,9	4,8	6,1	7,4	8,9	11
Sr	1,8	2,9	4,5	7,7	12,7	20,4	16,8	21,45	25,8
Th	1	1,8	3,6	9	23,1	43,5	10	15,7	28
Ti	300	600	900	900	1500	2100	1200	1950	3300
U	0,12	0,185	0,4	1,44	2,6	4,93	1,17	1,93	2,86
Y	0,91	1,4	2,43	8,04	11,92	17,35	11,88	15,265	20,16
V	8	13	22	30	39	51	61	80,5	105
Zn	3	5	9	30	39	47	43	63,5	91
Zr	2,5	4,1	6,5	2,5	5,5	12,5	3	6,4	13,1

Tabela 6.1b: Valores de *background* (ppm) dos principais compartimentos geológico-geoquímicos

Elemento	GRUPO 1B			GRUPO 4A			GRUPO 4B		
	1º Quartil	Mediana	3º Quartil	1º Quartil	Mediana	3º Quartil	1º Quartil	Mediana	3º Quartil
Al	7700	11300	16100	28600	36700	44300	9300	15100	20500
Ba	59	93	126	99	140	189	64	96	153
Ce	23,38	41,44	76,3	55,07	65,14	96,44	28,31	43,77	70,5
Co	8,9	11,9	16,1	18,6	24,8	32,1	14,2	19,9	23,7
Cr	32	46	77	45	73	105	51	74	124
Cs	0,23	0,39	1,14	0,37	0,53	0,91	0,22	0,35	0,6
Cu	13,8	24	41,9	42,9	63,6	101,4	22,3	56,6	77,3
Fe	37000	41800	50700	72300	82700	97200	70800	74800	82100
Ga	5,1	6,7	8,3	15,3	18	21,4	8,1	11	13,4
La	8,2	15,6	33,2	15	18,3	38,2	9,3	13,2	33,6
Mn	527	688	927	830	1067	1508	720	941	1299
Nb	0,9	1,34	1,86	1,52	2,13	2,88	1,06	1,48	2,1
Ni	9,7	12,7	17,6	16,9	23,8	28,3	14,6	19,5	22,4
Pb	6,1	8,4	13,2	8,8	11,7	17,4	7,1	9,1	12,3
Rb	2	4,5	17,5	1,9	3,7	16,8	1,2	2,4	7,2
Sc	4,3	6	7,9	15,1	18,2	21	7,9	9,8	13,4
Sr	6,3	10,2	17,3	10,8	14,4	24,5	7,4	11,7	19,3
Th	2,7	5,3	10,8	5	6,1	11,3	3,2	4,6	8,2
Ti	1600	3000	5300	4600	5600	8300	3400	5500	8900
U	0,34	0,6	1,31	0,73	0,87	1,24	0,37	0,56	0,89
Y	4,8	6,96	10,26	12,86	14,98	18,36	6,41	9,06	11
V	54	99	202	204	312	437	155	310	477
Zn	30	40	58	66	83	108	41	70	95
Zr	8,8	17,6	27	33,4	44,4	59,5	19,5	30,8	39,2

Os resultados da análise de componentes principais e análise fatorial forneceram as principais assinaturas multivariadas. A associação multielementar dos fatores e seus respectivos escores fatoriais permitiram associá-los aos principais compartimentos geológicos da área.

Compartimento BBA e BDP: Rochas Sedimentares da Bacia do Paraná

As rochas sedimentares da Bacia do Paraná são reveladas pelos baixos escores fatoriais do Fator 1 e 2 extraídos da análise fatorial para todo o estado de São Paulo (1º cenário). Compreende a área do extremo oeste do estado (Pontal do Paranapanema). A grande proporção da variabilidade dos dados não explicada por esses fatores (76%) revelam que a associação dos metais de transição (V-Ti-Cu-Co-Fe-Sc-Zn-Zr-Ga) e REE/LILE (Ce-La-U-Th-Rb-Cs) possuem baixíssimas concentrações nessa área. A combinação da análise do *background* geoquímico deste domínio e dos baixos escores fatoriais observados na mesma área refletem as rochas areníticas do Grupo Bauru e Caiuá. Os baixos escores fatoriais desses fatores delimitam a área da Província Geoquímica de Rochas Sedimentares Siliciclásticas (PGRS).

Compartimento BSG: Rochas Básicas da Formação Serra Geral

As rochas básicas da Formação Serra Geral estão ressaltadas pelos altos escores fatoriais do Fator 1 extraídos da análise fatorial para a área da Bacia do Paraná (2º cenário). Compreende uma faixa norte-sul na região central do estado (Formação Serra Geral). A grande proporção da variabilidade dos dados explicada por esse fator (59%) tem a associação dos metais de transição V-Ti-Cu-Co-Fe-Sc-Zn-Zr-Ga. A presença dos metais Fe-Co-Cu-Ti-V-Ni na composição desta associação reflete a ocorrência de minerais como piroxênios, olivina e anfibólios, comumente encontrados nas composições de rochas básicas. A assinatura geoquímica dessa província também reflete o elevado intemperismo químico destas rochas, cujos produtos são grandes quantidades de óxidos ferro-magnesianos, que se acumulam na superfície e adsorvem os demais metais. Os altos escores fatoriais do fator 2 da análise fatorial para todo estado de São Paulo também refletem esse compartimento (ver **Figura 6.6**) e delimitam a área da Província Geoquímica de Rochas Básicas (PGRB).

Compartimento ACC-A: Rochas Graníticas do Embasamento Cristalino

As rochas graníticas constituem grande parte do Embasamento Cristalino (**Figura 6.6**). Esse domínio é revelado pelos altos escores fatoriais do Fator 1 extraídos da análise fatorial para todo estado de São Paulo (1º cenário). Compreende a área central e norte do Cinturão

Ribeira (norte do Terreno Apiaí, Terreno Embu e Terreno Costeiro) e a área da Nappe Socorro-Guaxupé. A grande proporção da variabilidade dos dados explicada pelo Fator 1 (59%) tem a associação dos elementos *REE* e *LILE*, U-Th-La-Ce-Y-Rb-Cs. Esta associação sugere forte relação com as rochas graníticas do embasamento (ver **Figura 6.6**). A presença dos metais Ce-La-Y na composição desta associação pode refletir a ocorrência de minerais resistatos, como zircão e monazita. Já a presença dos elementos U-Th-Rb-Cs sugere associação com filossilicatos do grupo da mica, como a biotita. A associação dos *LILE* Rb-Cs sugerem a presença de feldspatos potássicos. Feldspato potássio e biotita são os principais minerais formadores de rochas graníticas. Os altos escores fatoriais do Fator 2 extraídos pela análise fatorial para a área do Complexo Cristalino (3º cenário) também delimitam a mesma área, porém sua associação é feita pelos elementos Ce-La-Th-U-Y e a proporção da variabilidade dos dados explicada por esse fator é menor (19%). Neste caso, os elementos Rb-Cs não estão presentes nesta associação deste fator, indicando áreas que possuem elevada composição mineralógica de minerais resistatos. Os altos escores desses fatores delimitam a área da Província Geoquímica de Rochas Ácidas (PGRA).

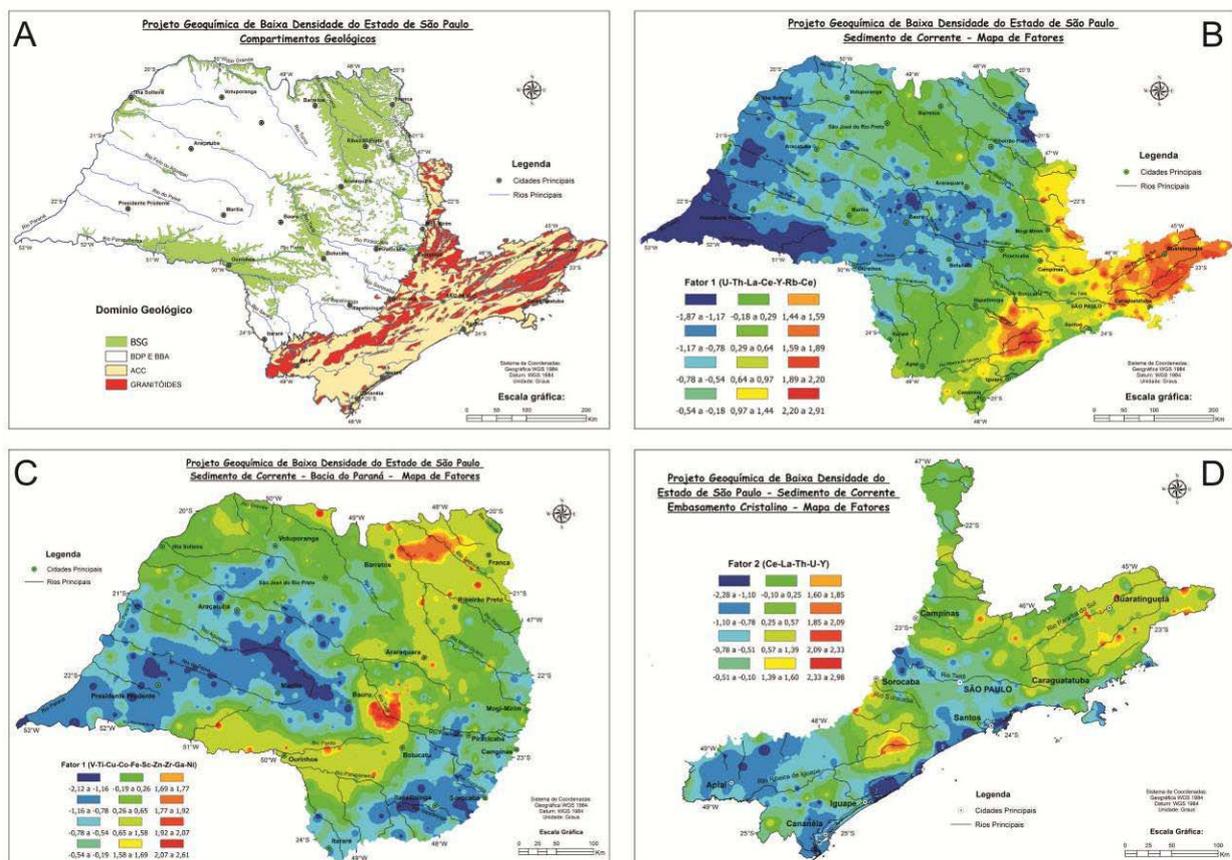


Figura 6.6: (A) Distribuição dos basaltos e granitos no estado de São Paulo; (B, C e D) Mapas geoquímicos multivariados

Compartimento ACC: Rochas Básico-Alcalinas do Complexo Cristalino

As rochas básico-alcalinas do Embasamento Cristalino são reveladas pelos altos escores fatoriais do Fator 1 extraídos da análise fatorial para a área do Complexo Cristalino (3º cenário). Compreendem as áreas sul do Terreno Apiaí e norte da Nappe Socorro-Guaxupé. Os altos escores delimitam a área da Província Geoquímica de Rochas Básico-Alcalinas do embasamento. A grande proporção da variabilidade dos dados explicada pelo Fator 1 na área do embasamento (47%) tem a associação dos metais de transição Co-Cu-Cr-Ni-V-Fe-Pb-Zn. Esta associação sugere estar relacionada às rochas supracrustais e metassedimentares. A presença dos metais Cu-Pb-Zn na composição desta associação reflete a ocorrência de mineralizações desses metais na região de Apiaí e devem estar associados aos minerais de minério (sulfetos de cobre, chumbo e zinco). Essa mesma associação pode estar associada à contaminação antrópica na região entre São Paulo, Sorocaba e Campinas. Mortatti *et al.* (2010) diagnosticaram contaminação de Zn e Ni em sedimentos nessa área. A presença dos metais Cr-Ni-V na composição desta associação sugere a correlação com rochas básicas que ocorrem intercalados nas unidades metassedimentares, como os metabasitos da Formação Votuverava (Faleiros *et al.*, 2012) e do Grupo Serra do Itaberaba (Juliani, 2003). Correlação de Cr e Ni nessas rochas indicam comportamento compatível desses elementos com a evolução de magmas básicos e a consequente presença de minerais máficos (Faleiros *et al.*, 2012). Os altos escores fatoriais do Fator 2 na área do estado (3º cenário) também delimita a mesma área, porém sua associação é feita pelos elementos Co-Cu-Fe-V-Sc-Ni-Mn-Ba e a proporção da variabilidade dos dados explicada por esse fator é menor (17%). Neste caso, os elementos Cr, Pb e Zn não estão presentes na associação deste fator. Mas, os elementos Ba, Mn e Sc ingressam se associando aos demais. A presença de Ba nessa associação sugere correlação com as mineralizações plumbo-zincíferas do Vale do Ribeira, que também possuem ocorrência de níveis de barita intercaladas às mineralizações de chumbo (Daitx, 1996).

Neste compartimento ocorrem, de maneira restrita, rochas tipicamente alcalinas (sienitos). Essa província é definida pelos altos escores fatoriais do Fator 3 e 4 extraídos da análise fatorial para a área do Complexo Cristalino (3º cenário). Compreende a área de Ilha Bela, porção da Nappe Socorro-Guaxupé que drena o Maciço Alcalino de Poços de Caldas-MG e toda área norte da Serra do Mar (Complexo Costeiro). A proporção da variabilidade dos dados explicada pelo fator 3 (7%) e fator 4 (6%) tem a associação dos elementos Rb-Cs-Al e Zr-Ti, respectivamente. Estas associações sugerem correlações com rochas de natureza alcalina. A associação Rb-Cs-Al indica a presença de feldspatos alcalinos e a associação Zr-Ti indica a presença de titanita e zircão. Esses minerais são os principais minerais formadores de rochas alcalinas. Os altos escores desses fatores delimitam a área da Província Geoquímica de Rochas Alcalinas. Esta província também está refletida nos altos escores fatoriais dos fatores F1 do 1º Cenário, composto pela associação dos metais *REE* e *LILE*.

Compartimento BBA: Rochas Básico-Alcalinas não mapeadas?

Uma vasta área no norte do compartimento BBA é ressaltada pelo fator 1 do 1º cenário (**Figura 6.6**) e fator 2 do 2º cenário. Ambos possuem a associação dos metais *REE* e segmentam o compartimento BBA em norte (com escores fatoriais intermediários a elevados) e sul (com escores fatoriais baixos). A geoquímica dos sedimentos de corrente nessa área, principalmente na área da bacia hidrográfica do Rio Turvo, pode indicar a existência de rochas de natureza básico-alcalinas em sub-superfície e gerando as anomalias de metais *REE*. As rochas descritas nessa área compreendem litotipos sedimentares areníticas, mas a associação multielementar sugere a presença de outros litotipos nessa região. Existe também a possibilidade dessa anomalia estar associada às rochas sedimentares com fontes de rochas básicas. Porém, uma pequena anomalia no mapa multivariado do fator 1 do 1º cenário coincide com a pequena ocorrência alcalina de Jaboticabal (Vallarelli, 1985). O trend noroeste observado pelos altos escores fatoriais do fator 2 no 2º cenário (**Figura 5.52**) acompanha a direção dos Rios Mogi-Guaçu e Rio Turvo e seu prolongamento em direção ao embasamento sugere alinhamento com os maciços alcalinos de Poços de Caldas e Ilhabela.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A avaliação e interpretação de dados geoquímicos é uma tarefa que exige o conhecimento das relações entre as amostras coletadas em campo e as variáveis analisadas em laboratório. A estrutura e inter-relação entre os dados geoquímicos só pode ser conhecida através de correta manipulação e tratamento adequado. Para os dados geoquímicos adquiridos no Projeto “Levantamento Geoquímico de Baixa Densidade de São Paulo” não foi diferente. As técnicas estatísticas abordadas neste trabalho mostraram todo seu potencial para a correta apresentação dos resultados e revelaram-se indispensáveis às interpretações dos dados.

Os métodos estatísticos univariados mostraram eficácia durante o controle de qualidade dos dados e permitiram selecionar apenas as variáveis com confiabilidade adequada. A apresentação dos 32 elementos químicos (Al, Ba, Be, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Hf, K, La, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr) permitiu a definição de valores *background* consistentes para todo o estado de São Paulo. Esta definição é de grande valia para as ciências geológicas e para os pesquisadores de diversas áreas correlatas, pois representa o primeiro levantamento geoquímico regional do estado, no qual se obteve a informação preliminar, de caráter básico, para levantamentos futuros.

Os métodos estatísticos multivariados também se mostraram extremamente úteis e eficientes. A análise multivariada entre 24 elementos químicos (Al, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, La, Mn, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, Ti, U, V, Y, Zn e Zr) foi além da compreensão tridimensional dos dados e permitiu definir associações geoquímicas que podem ser associadas aos principais domínios geológicos e as rochas que os constituem. Mapas das principais associações geoquímicas revelam províncias geoquímicas que delimitam áreas mineralizadas conhecidas (caso das mineralizações de Pb-Zn do Vale do Ribeira) e áreas favoráveis a novas pesquisas de exploração mineral: a região norte do Complexo Cristalino. Os mesmos mapas delimitam áreas com elevada contaminação antropogênica já conhecida, como é o caso da região metropolitana de São Paulo e da Baixada Santista, e indicam áreas favoráveis a novos estudos de contaminação ao meio-ambiente: toda área da Bacia Hidrográfica do Alto e Médio Tietê.

Com base em uma visão integrada dos resultados obtidos neste trabalho, recomenda-se a extensão dos levantamentos geoquímicos de baixa densidade para todo país, em caráter de prioridade, visto que são altamente eficazes na definição de *backgrounds* regionais e delimitação de províncias geoquímicas com interesse metalogenético e ambiental. Recomenda-se também o mapeamento geológico contínuo em escala adequada (maiores que 1:100.000) para toda área do estado de São Paulo, principalmente nas porções norte do Complexo Cristalino e da Bacia do Paraná, uma vez que os mapas geoquímicos apontam para possíveis existência de unidades não cartografadas nos mapas atuais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOARRAGE, A.M., LOPES, R.C., 1986. Projeto Borda Leste da Bacia do Paraná: integração geológica e avaliação econômica. Porto Alegre, Departamento Nacional da Produção Mineral-Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 18 v.

ALBA, J.M.F.; SOUZA FILHO, C.R.; FIGUEIREDO, B.R. 2008. Análise da assinatura geoquímica de solos e de sedimentos de corrente no Vale do Ribeira (SP) por meio de um sistema de informação geográfica. Revista Brasileira de Geociências, v. 38, p. 66-77.

ALMEIDA, F.F.M., BARBOSA, O., 1953. Geologia das quadrículas de Piracicaba e Rio Claro, estado de São Paulo. Rio de Janeiro, Departamento Nacional de Produção Mineral, 96 p. (Boletim Divisão de Geologia e Mineralogia, 143)

ALMEIDA, M. A.; ALMEIDA, F. F. M.; PONÇANO, W. L. DANTAS, A. S. L.; CARNEIRO, C. D. R.; MELO, M. S.; BISTRICHI, C. A. 1981. Nota Explicativa do Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000. São Paulo. 126p .

ANDRIOTTI, J.L.S. 2010. Interpretação de dados de prospecção geoquímica com o auxílio de estatística. Superintendência Regional de Porto Alegre, CPRM, Porto Alegre, 67 p.

ANDRIOTTI, J.L.S. 2003. Fundamentos de Estatística e Geoestatística. Editora Unisinos, São Leopoldo, 165p

ANDRIOTTI, J. L. S. 1999; Interpretação e Modelamento de Dados Geoquímicos e de Sensoriamento Remoto por meio da Análise de Componentes Principais: Implicações na Exploração de Depósitos de Metais no Escudo Sul-rio-grandense. Tese de Doutorado Ufrgs, Porto Alegre / RS, p. 1-227

ASSINE, M.L., SOARES, P.C., MILANI, E.J., 1994. Seqüências tectono-sedimentares mesopaleozóicas da Bacia do Paraná, sul do Brasil. Revista Brasileira de Geociências, 24(2):77-89.

BASEI, M.A.S., CAMPOS NETO, M.C., BERGMANN, M., FIGUEIREDO, M.C.H., 1986. Geologia da Folha Amparo (SP). Relatório Final. São Paulo: Instituto de Geociências-Universidade de São Paulo/PRÓMINÉRIO, v. 1, 109 p.

BERTOLO, R.A.; MARCOLAN, L N O ; BOUROTTE, C., 2009. Relações água-rocha e a hidrogeoquímica do cromo na água subterrânea de poços de monitoramento multiníveis em Urânia, SP, Brasil. Geologia USP. Série Científica, v. 9, p. 47-62

BIGARELLA, J.J., SALAMUNI, R., 1958. Estudos preliminares na Série Açungui: VII – A Formação Votuverava. Curitiba, Instituto de História Natural, Geologia: Boletim 2, 6p.

BIRKE, M., RAUCH, U., & STUMMEYER, J, 2015. How robust are geochemical patterns? A comparison of low and high sample density geochemical mapping in Germany. Journal of Geochemical Exploration. Volume 154, Pages 1-264

BISTRICHI, C.A; ALMEIDA, M. A.; ALMEIDA, F. F. M.; PONÇANO, W. L. DANTAS, A. S. L.; CARNEIRO, C. D. R.; MELO, M. S.; 1981. Nota Explicativa do Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000. São Paulo. 126p .

BISTRICHI, C.A., SAAD, A.R., GIMENEZ FILHO, A. ET AL., 1990. Geologia das folhas Jacareí SF.23-Y-D-II-3, Tremembé SF.23-Y-B-V-4, Taubaté SF.23-Y-D-II-2 e Pindamonhangaba SF.23-Y-B-VI-3: escala 1:50.000. Estado de São Paulo. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas/ Secretaria de Ciência,

Tecnologia e Desenvolvimento/Programa de Desenvolvimento de Recursos Minerais, 3 v. Relatório n. 28.732.

BJORNBERG, A.J.S., LANDIM, P.M.B., 1966. Sobre os arenitos da Serra da Mantiqueira e os arenitos da Formação Botucatu (Eocretáceo). Boletim Paranaense de Geografia, Curitiba, n.18/20, p. 19-24.

BRASIL - Ministério do Meio Ambiente, 2004. Conselho Nacional de Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA Nº 344/2004. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos mínimos para a avaliação do material a ser dragado em águas jurisdicionais brasileiras, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em: 10 nov. 2015.

BUCHMAN, M. F., 2008. NOAA Screening Quick Reference Tables. NOAA OR&R Report 08-1. Seattle WA, Office of Response and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration. 34 pages

CAMPANHA, G.A.C., 1991. Tectônica Proterozóica no Alto e Médio Vale do Ribeira, Estados de São Paulo e Paraná. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. Tese de Doutorado.

CAMPANHA, G.A.C., GIMENEZ FILHO, A., CAETANO, S.L.V., PIRES, F.A., DANTAS, A.S.L., TEIXEIRA, A.L., DEHIRA, L.K., 1985. Geologia das Folhas Iporanga (SG.X-B-V-2) e Gruta do Diabo (SG.22- X-B-VI-1) São Paulo, PROMINÉRIO/Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Relatório 22.352.

CAMPOS NETO, M.C., 1991. A porção ocidental da Faixa Alto Rio Grande: ensaio de evolução tectônica. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 210 p.

CALADO, B. O., 2008. Geoquímica elemental e isotópica (Sr e Nd) como traçadores de poluentes antrópicos, caso de estudo: fosfogesso de Cubatão (SP). Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

CAVALCANTE, J.C., CUNHA, H.C.S., CHIEREGATTI, L.A., KAEFER, L.Q., ROCHA, J.M., DAITX, E.C., COUTINHO, M.G.N., YAMAMOTO, K., DRUMOND, J.B.V., ROSA, D.B., RAMALHO, R., 1979. Projeto Sapucaí: relatório final, esc. 1:250.000. São Paulo, Departamento Nacional da Produção Mineral /Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 5v.

COIMBRA, A.M., 1976. Arenitos da Formação Bauru: estudo de áreas fonte. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2v.

CUNHA, F. G., 2003. Contaminação humana e ambiental por chumbo no Vale do Ribeira, nos estados de São Paulo e Paraná. Tese de Doutorado - Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

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). Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita, Rio Claro. 453 p.

DAVIS, J.C. S. 1986. Statistics and Data Analysis in Geology. 2. ed. John Wiley & Sons, New York, 646 p.

DAVIS, J.C. S. 2002. Statistics and Data Analysis in Geology. 3. ed. John Wiley & Sons, New York, 656 p.

DARNLEY, A.G., BJÖRKLUND, A., BÖLVIKEN, B., GUSTAVSSON, N., KOVAL, P.V., PLANT, J.A., STEENFELT, A., TAUCHID, M., XIE 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.

DERBY, O.A., 1887. On Nepheline rocks in Brazil; with special reference to the association of Phonolite and Foyaite- Quarterly Journal of the Geological Society, London, 48:457-475

DERBY, O.A., 1891. Apatita no Minério de Ferro de Ipanema. São Paulo. Revista de Engenharia, 271(13): 634,

FALEIROS, F. M.; MORAIS, S. M.; COSTA, V. S., 2012. Geologia e recursos minerais da Folha Apiaí - SG.22-X-B-V, Estado de São Paulo e Paraná, Escala 1:100.000 - São Paulo: CPRM, 2012. 107 p.

FERNANDES, A.J.O., 1991. Complexo Embu no leste do estado de São Paulo: contribuição ao conhecimento da litoestratigrafia e da evolução estrutural e metamórfica. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 120 p.

FERNANDES, L.A., 1998. Estratigrafia e evolução geológica da parte oriental da Bacia Bauru (Ks, Brasil). Mapa Litoestratigráfico da Parte Oriental da Bacia Bauru 1:1.000.000. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado.

FERNANDES, L.A., COIMBRA, A.M., 1994. O Grupo 1 v. Caiuá (Ks): revisão estratigráfica e contexto deposicional. Revista Brasileira de Geociências, 24(3):164-176.

FERNANDES, L.A., COIMBRA, A.M., 2000. Revisão Estratigráfica da parte oriental da Bacia Bauru (Neocretaceo). Revista Brasileira de Geociências, 30(4):717-728.

FRANÇA, A.B., POTTER, P.E., 1988. Estratigrafia, ambiente deposicional e análise de reservatório do Grupo Itararé (Permocarbonífero), Bacia do Paraná (Parte 1). Boletim de Geociências da Petróleo Brasileiro S.A., 2(2-4):147-191.

FREITAS, R.O., 1947. Geologia e Petrologia da Ilha de São Sebastião. Boletim da FFCL-Universidade de São Paulo, São Paulo, 85(3): 244 p.

FRIZZO, S.J; LICHT, O.A.B., 2007. Estatística uni e bivariada aplicadas à prospecção geoquímica. In: Licht, O.A.B., Mello, C.S.B. & Silva, C.R. (Eds). Prospecção Geoquímica Depósitos Minerais Metálicos, Não-Metálicos, Óleo e Gás. SBGq/CPRM. Rio de Janeiro. 778p. Cap 20, p. 619-660

GARRETT, R. G., 1969. The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry. Econ. Geol., 64: 568-569

GASPAR, J.C., 1989. *Géologie et minéralogie du complexe carbonatique de Jacupiranga, Brésil*. Université d'Orléans, França, Tese de Doutorado, 343 p.

GRUNSKY, E.C. 2010. The interpretation of geochemical survey data. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 10, 27-74.

HARTMANN, L.A.; SILVA, L.C.; ORLANDI FILHO, V., 1979. O Complexo Granulítico de Santa Catarina. Descrição e implicações genéticas. Acta Geológica Leopoldensia, 3(.6):93-112.

HEILBRON, M., 1993. Evolução tectono-metamórfica da seção Bom Jardim de Minas (MG) e Barra do Pirai (RJ), setor central da Faixa Ribeira. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 268 p.

HEILBRON, M. ; SOARES, A. C. P.; CAMPOS NETO, M. ; SILVA, L. C. ; TROUW, R.; JANASI, V., 2004. Província Mantiqueira. In: Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. p. 203-234. Beca Produções Culturais Ltda. São Paulo.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2014. Área Territorial Brasileira. Resolução Nº PR-04, de 22 de dezembro de 2014. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br>. Acesso em: 10 nov. 2015.

JANASI, V.A., ULBRICH, H.H.G.J., 1992. Inventário bibliográfico de granitos do Estado de São Paulo. Boletim Instituto de Geociências-Universidade de São Paulo, Publicação Especial, n. 11.

JULIANI, C., 1993. Geologia, petrogênese e aspectos metalogenéticos dos grupos Serra do Itaberaba e São Roque nas regiões das Serras de Itaberaba e Pedra Branca, NE da cidade de São Paulo (SP). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Tese de Doutorado, 803 p.

JULIANI, C., BELJAVSKIS, P., 1995. Revisão da litoestratigrafia da Faixa São Roque/Serra do Itaberaba (SP). Revista do Instituto Geológico, 16(1/2):33-58.

KAUL, P.F.T., TEIXEIRA, W., 1982. Archean and early Proterozoic complexes of Santa Catarina, Paraná and São Paulo states, south-southeastern, Brazil: an outline of their geological evolution. Revista Brasileira Geociências, 12(1/3):172-182.

LANDIM, P.M.B., SOARES, P.C., 1976. Estratigrafia da Formação Caiuá. In: Sociedade Brasileira de Geologia, Congresso Brasileiro de Geologia, 25, São Paulo. Anais, 1:15-31.

LANDIM, P.M.B.; MELLO, C.S.B.; SERRA, A.C.S.; MACEDO, A.B. 2007. Metodologia estatística multivariada em geoquímica. In: Licht, O.A.B., Mello, C.S.B. & Silva, C.R. (Eds). Prospecção Geoquímica Depósitos Minerais Metálicos, Não-Metálicos, Óleo e Gás. SBGq/CPRM. Rio de Janeiro. 778p. Cap 20, p. 619-660

LANDIM, P. M. B. 2011. Análise estatística de dados geológicos multivariados. Oficina de Textos, São Paulo, 208p .

LEINZ, V., 1940. Petrologia das jazidas de apatita de Ipanema – SP. Ministério da Agricultura, Serviço de Publicidade Agrícola, Boletim n. 40, 52 p.

LICHT, O.A.B. 1998. Prospecção Geoquímica: Princípios, Técnicas e Métodos. CPRM. Rio de Janeiro, 236p.

LINS, C.A.C.; LICHT, O.A.B., 2007. Mapeamento geoquímico de baixa densidade e aplicações em prospecção geoquímica. In: LICHT, O.A.; de MELLO, C.S.B.; da Silva, C.R. al (Eds). Prospecção Geoquímica de depósitos minerais metálicos, não metálicos, óleo e gás. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Geoquímica – SBGq/CPRM- Serviço Geológico do Brasil. 2007. P. 433-456.

LOPES JR., I., 2005. Atlas geoquímico do Vale do Ribeira: geoquímica dos sedimentos ativos de corrente. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, São Paulo, 77p.

MACCIOTTA, G., BARBIERI, M., BECALUVA, L., BORN, H. BROTZU, P., CONTE, A., GARBARINO, C., GOMES, C.B., MORBIDELLI, L., RUBERTI, E., SCIENA, F., TRAVERSA, G., 1988. Petrological and geochemical studies of alkaline rocks from continental Brazil. The Juquiá intrusive alkaline-carbonatite complex, state of São Paulo. In: International Conference “Geochemical evolution of the continental crust”, Poços de Caldas, Abstracts, 92-97.

- MARCUZZO, F. F. N.; ANDRADE, L. R.; MELO, D. C. R., 2011 Métodos de Interpolação Matemática no Mapeamento de Chuvas do Estado do Mato Grosso. Revista Brasileira de Geografia Física, Recife, v. 4, n. 4, p. 793-804
- MARINI, O.J., TREIN, E., FUCK, R.A., 1967. O Grupo Açungui no Estado do Paraná. Boletim Paranaense de Geociências, Curitiba, 23/25:43-103.
- MARQUES, L.S.; ERNESTO, M., 2004. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: Mantesso-neto, V.; Bartorelli, A.; Carneiro, C.D.R.; Brito-neves, B.B.B. (Orgs.), Geologia do continente sul-americano: evolução da obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. São Paulo: Beca, p. 245-263
- MASON, B.H., 1971. Princípios de Geoquímica; tradução de Rui Ribeiro Franco. Polígono, Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo. 381p.
- MEZZARILA, S., AZEVEDO, A.A.B., TOMINAGA, L.K., PRESSINOTTI, M.M.N., MASSOLI, M., 1981. Léxico estratigráfico do estado de São Paulo. Boletim do Instituto Geográfico e Geológico, 5:1-161.
- MILANI E. J., 2004. Comentários sobre a origem e evolução tectônica da Bacia do Paraná. In: Geologia do Continente Sul Americano: Evolução da Obra de Fernando Flávio Marques de Almeida. p. 265-279. Beca Produções Culturais Ltda. São Paulo.
- MILANI, E.J., 1997. Evolução tectono-estratigráfica da Bacia do Paraná e seu relacionamento com a geodinâmica fanerozóica do Gondwana sul-ocidental. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Tese de Doutorado – 2 volumes, 255 p.
- MORAES REGO, L.F., 1933. As formações cenozóica de São Paulo. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2:231-267.
- MORGENTAL A., SILVA A.A.G.P., BORIN JR. T., ALEGRI V., OLIVEIRA P.E., 1978. Projeto geoquímica no Vale do Ribeira, relatório final. São Paulo, CPRM, 8 volumes.
- MORTATTI, J.; HISSLER, C.; PROBST, J.L., 2010. Distribuição de metais pesados nos sedimentos de fundo ao longo da bacia do rio Tietê. Geologia USP. Série Científica, v. 10, p. 1-10,
- MORTATTI, J.; BERNARDES, M.C.; PROBST, J.L.; LELEYTER-REINERT, L., 2002. Composição química dos sedimentos fluviais em suspensão na bacia do rio Piracicaba: extração seletiva de elementos traço. Geochimica . Brasiliensis, v. 16, n. 2, p. 123-141.
- OLIVEIRA, M.A.F., KAWASHITA, K., KIHARA, Y., DELHAL, J., 1986. Novos dados geocronológicos para rochas charnoquíticas da Associação Guaxupé, Complexo Varginha. Revista Brasileira de Geociências, 16:301-305.
- PACHECO, J.A.A., 1927. Relatório elucidativo do esboço geológico da região compreendida entre o meridiano 4º Rio Itararé e os paralelos 23º34' e 24º38'. In: Exploração da região compreendida pelas folhas topográficas de Sorocaba, Itapetininga, Bury, Itaporanga, Sete Barras, Capão Bonito, Ribeirão Branco e Itararé. São Paulo: Comissão Geographica e Geológica. p. 9-12.
- PAOLIELLO, M.B. 2002. Exposição humana ao chumbo em áreas de mineração, Vale do Ribeira, Brasil. Campinas, Tese de doutoramento, Faculdade de Ciências Médicas, UNICAMP, 239 p.
- PEATE, D.W., HAWKESWORTH, C.J., MANTOVANI, M.S.M., 1992. Chemical stratigraphy of the Paraná lavas (South America): classification of magma types and their spatial distribution. Bulletin of Volcanology, Berlin, 55:119-139.

PÉREZ-AGUILAR, A.; JULIANI, C.; BARROS, E. J.; ANDRADE, M. R. M.; OLIVEIRA, E. S.; A. BRAGA, D.; SANTOS, R. O., 2013. Archaeological Gold Mining Structures from Colonial Period Present in Guarulhos and Mairiporã, São Paulo State, Brazil. *Geoheritage*, v.5, p. 87-105.

PERROTA, M.M., 1991. A faixa Alto Rio Grande na região sul de São Gonçalo do Sapucaí, MG. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, Dissertação de Mestrado, 146 p.

PERROTA, M.M.; SALVADOR, E.D.; LOPES, R.C.; D'AGOSTINO, L.Z.; PERUFFO, N.; GOMES, S.D.; SACHS, L.L.B.; MEIRA, V.T.; LACERDA FILHO, J.V. 2005. Mapa Geológico do Estado de São Paulo - Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. São Paulo, CPRM, escala 1:750.000.

PONÇANO, W.L., 1981. As coberturas Cenozóicas. In: Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.000. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia/PROMOCET. 1:82-96.

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

REIMANN, C.; GARRETT, R. G. 2005. Geochemical background – concept and reality. *Science of the Total Environment*, 350, 12–27

REIS NETO, J.M., 1994. Faixa Itaiacoca: registro de uma colisão entre dois blocos continentais no Neoproterozóico. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Tese de Doutorado, São Paulo. 253 p.

RIBEIRO FILHO, E., 1967. Geologia dos maciços alcalinos do Itatiaia e Passa Quatro. *Boletim da FFCL-Universidade de São Paulo, Geologia*, São Paulo, 302(22):5-93.

RICCOMINI, C., 1989. O rift continental do Sudeste do Brasil. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, Tese de Doutorado, 256 p.

ROSE, A.W.; HAWKES, H. E.; WEBB, J.S., 1979. *Geochemistry in mineral exploration*. New York: Academic Press. 2. ed. 657p.

SAUNDERS, A.D., STOREY, M., KENT, R.W., NORRY, M.J. 1992. Consequences of plume-lithosphere interactions. In: Storey, M., Alabaster, A., Pankhurst, R.J. (eds.). *Magmatism and the Causes of Continental Break-up*. Bath. Geological Society of London, p. 41-60. (Special Publication, 68).

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

SILVA, A.T.S.F., CHIODI FILHO, C., CHIODI, D.K., PINHO FILHO, W.D., 1977. Projeto Santos-Iguape: relatório final. *Geologia*. São Paulo, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 1, 641 p.

SILVA A.F., FRANCISCONI O., GODOY A.M., BATOLLA JR. F. 1981. Projeto Integração e Detalhe Geológico no Vale do Ribeira, relatório final. São Paulo, Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM. 5 vol.

SCHNEIDER, R.L., MÜHLMANN, H., TOMMASI, E., MEDEIROS, R.A., DAEMON, R.F., NOGUEIRA, A.A., 1974. Revisão estratigráfica da Bacia do Paraná. In: Sociedade Brasileira de Geologia, Congresso Brasileiro de Geologia, 28, Porto Alegre. *Anais*, 1:41-65.

SCHERER, C.M.S., 1998. Análise estratigráfica e litofaciológica da Formação Botucatu (Cretáceo Inferior da Bacia do Paraná) no Rio Grande do Sul. Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Tese de Doutorado, 202p.

SUGUIO, K., FULFARO, V.J., AMARAL, G., GUIDORZI, L.A., 1977. Comportamento estratigráfico e estrutural da Formação Bauru nas regiões administrativas 7 (Bauru), 8 (São José do Rio Pardo) e 9 (Araçatuba) no estado de São Paulo, In: Sociedade Brasileira de Geologia, Simpósio Regional de Geologia, 1, São Paulo, Anais, 231-247.

THOMPSON, M.; HOWARTH, R.J., 1978. A new approach to the estimation of analytical precision. J. Geochem. Explor., 9: 23--30

VALARELLI, J. V. ; COUTINHO, J. M. V. ; MADUREIRA FILHO, J. B. ; GOMES, C. B. . O tinguáito de Jaboticabal.. Boletim IG USP Série Científica, v. 16, p. 1-10, 1989.

VASCONCELLOS, C.S., DEHLER, N.M., YAMATO, A.A., 1999. Projeto Jacupiranga-Rio Guaraú: Geologia, levantamento geoquímico, processamento aerogeofísico e metalogenia. São Paulo: Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 2v.

WEDEPOHL, K.H. 1995. The composition of the continental crust. Geochim Cosmochim Acta. 59:1217–1232

WHITE, I.C., 1906. Geologia do sul do Brasil. Trad. Manuel I. Ornellas. B. Direct. Agric. Viação Ind. Obras Publ., Salvador, 8(6):582-86.

WHITE, I.C., 1908. Relatório final da Comissão de Estudos das Minas de Carvão de Pedra do Brasil. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional. 617 p.

ZALÁN, P.V., WOLFF, S., CONCEIÇÃO, J.C.J., VIEIRA, I.S., ASTOLFI, M.A.M., APPI, V.T., ZANOTTO, O.A., 1987. A divisão tripartite do Siluriano da Bacia do Paraná. Revista Brasileira de Geociências, 17(3):242-252.