

## **Anexo V: Métodos analíticos e análise regressiva**

As amostras foram preparadas no LGPA-UERJ. Elas foram inicialmente lavadas com água sob torneira e secas posteriormente. A seguir, as amostras foram britadas manualmente em frações inferiores a 5mm. As britas foram lavadas com água destilada e álcool e secas sob banho de luz por 24 horas. A seguir, o material foi colocado num moinho de WC para moagem por cerca de vinte e cinco minutos até serem reduzidas a pó com uma granulometria inferior a 200#. Os pós das amostras foram acondicionados em recipientes de plástico esterelizados e secos em forno a cerca de 120°C por pelo menos 12 horas para perda de água de umidade.

As amostras foram analisadas pelo laboratório ACTLABS no Canadá em setembro de 2005 pelo pacote 4litho. O ACTLABS obteve, em 1998, o ISO Guide 25 e o CAN-P-1579 emitidos pelo *Standards Council of Canadá*. O pacote 4litho envolve a análise de elementos maiores por ICP-AES (plasma) após fusão da amostra com metaborato ou tetraborato de lítio. Os elementos traços são analisados por ICP-MS.

A **Tabela V.1** mostra os valores de exatidão para elementos maiores e traços referentes às análises das rochas do presente estudo. Os valores foram obtidos pela análise dos padrões internacionais de rochas SY-3, NIST 694, W-2, DNC-1, BIR-1, NIST 1633b, STM-1. A **Tabela V.2** mostra os valores de precisão das mesmas análises.

**Tabela V.1:** Valores de exatidão para os elementos maiores e traços referentes às análises litogeoquímicas do presente estudo.

Exatidão

Elemento:	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
SiO <sub>2</sub>	0,22	0,10	0,39	0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,13	1,47	4,44	0,38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	1,26	2,43	6,76	0,09
MnO	3,32	6,40	17,65	0,00
MgO	2,93	4,02	11,11	0,00
CaO	1,49	2,22	5,50	0,00
Na <sub>2</sub> O	1,44	1,30	3,27	0,00
K <sub>2</sub> O	2,82	4,10	9,52	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,75	1,82	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,49	9,42	25,00	0,00

Elemento:	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
V	3,35	3,35	8,29	0,00
Ba	6,34	5,32	14,29	0,00
Sr	1,47	1,77	3,85	0,00
Y	3,05	4,21	9,09	0,00
Zr	13,52	11,91	24,24	0,63
Cr	4,39	5,26	12,50	0,00
Ni	11,09	10,97	25,00	0,00
Rb	10,38	15,41	42,86	0,00
Nb	35,52	63,81	200,00	0,00
La	10,15	15,15	50,00	0,00
Ce	10,72	11,98	32,53	0,44
Pr	25,99	30,77	89,71	1,36
Nd	10,96	28,84	97,80	0,30
Sm	3,65	4,99	14,81	0,00
Eu	4,41	4,08	12,00	0,56
Gd	4,31	3,90	10,34	0,00
Tb	4,67	10,29	33,33	0,00
Dy	6,32	7,02	18,60	0,00
Ho	6,18	10,07	26,67	0,00
Er	7,95	3,85	13,64	2,63
Tm	6,76	6,29	18,75	0,00
Yb	5,65	8,05	26,32	0,00
Lu	7,08	4,65	17,86	1,67
Hf	7,99	8,60	25,00	0,00
Pb	95,46	162,03	403,65	0,00
Th	12,37	16,01	41,33	0,00
U	8,33	12,48	38,77	0,00

**Tabela V.2:** Valores de precisão para os elementos maiores e traços referentes às análises litogeoquímicas do presente estudo.

Precisão

Elemento	Precisão	% de precisão
SiO <sub>2</sub>	1,00	0,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01	0,50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T)	1,00	0,28
MnO	1,00	0,00
MgO	1,01	0,94
CaO	1,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	1,01	0,60
K <sub>2</sub> O	1,02	1,57
TiO <sub>2</sub>	1,00	0,33
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,00	0,00
LOI	1,00	0,00
Total	1,00	0,02

Elemento	Precisão	% de precisão
V	1,00	0,49
Ba	1,01	1,31
Sr	1,01	1,27
Y	1,00	0,00
Zr	1,02	2,27
Cr	1,00	0,00
Ni	3,00	200,00
Rb	1,02	1,72
Nb	1,00	0,00
La	1,02	1,60
Ce	1,01	0,76
Pr	1,01	0,59
Nd	1,01	1,47
Sm	1,00	0,00
Eu	1,02	1,65
Gd	1,05	4,76
Tb	1,00	0,00
Dy	1,00	0,00
Ho	1,00	0,00
Er	1,00	0,00
Tm	1,00	0,00
Yb	1,00	0,00
Lu	1,00	0,00
Hf	1,00	0,00
Pb	1,00	0,00
Th	1,07	6,67
U	1,00	0,00

Regressão é uma técnica de ajuste de uma curva a uma população de amostras no espaço  $xy$  e do cálculo de sua respectiva equação. No caso de uma reta, a equação que relaciona as variáveis  $x$  e  $y$  é:

$$y = ax + b$$

onde a constante  $b$  é o valor de  $y$  dado pela reta no ponto  $x = 0$  e a constante  $a$  é o coeficiente angular da reta (ou seja, o ângulo que a reta faz com o eixo  $x$ ).

A equação permite a solução de qualquer ponto da reta para as coordenadas  $(x,y)$ . As constantes  $a$  e  $b$  são determinadas pelo ajuste da reta à população de amostras.

Há várias técnicas para obter-se a equação da reta, como por exemplo:

1. Regressão ordinária por mínimos quadrados de  $y$  em  $x$ .
2. Regressão ordinária por mínimos quadrados de  $x$  em  $y$ .
3. Regressão pelo eixo maior.
4. Regressão proporcional por mínimos quadrados.
5. Regressão robusta.

Estas técnicas produzem resultados diferentes. O EXCEL® utiliza a primeira delas por *default*. O método implica em reduzir ao mínimo a soma dos quadrados dos desvios verticais dos pontos sobre a curva. As constantes  $a$  e  $b$  são calculadas da seguinte maneira:

$$a = R \cdot (s_y / s_x)$$
$$b = \bar{y} - a\bar{x}$$

onde  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são as médias das variáveis  $x$  e  $y$ ,  $R$  é o coeficiente de correlação linear de Pearson e  $s_x$  e  $s_y$  são os desvios-padrões dos valores  $x$  e  $y$  das amostras. O valor de  $R$  é calculado por:

$$R = S_{x,y} / \sqrt{(s_x^2 \cdot s_y^2)}$$

onde  $S_{x,y}$  é a covariância  $x,y$ ;  $S_{x,y} = \sum(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y}) / (n - 1)$  para uma população  $n$ .

Quanto mais  $R$  se aproxima da unidade, melhor a correlação. O valor de  $R^2$  é uma medida da fração da variância total de  $x$  e  $y$  que pode ser explicada pela relação linear. Por exemplo, se  $R = 0.90$ , então  $R^2 = 0.81$ , implicando que 81% da variância total de uma certa população pode ser explicada pela relação linear. Os valores de significância de  $R$  dependem do número de amostras incluídas na regressão (**Tabela V-3**).

n	df	80.0%	90.0%	95.0%	99.0%	99.9%	n	df	80.0%	90.0%	95.0%	99.0%	99.9%
3	1	0.951	0.988	0.997	1.000	1.000	20	18	0.299	0.378	0.444	0.561	0.679
4	2	0.800	0.900	0.950	0.990	0.999	21	19	0.291	0.369	0.433	0.549	0.665
5	3	0.687	0.805	0.878	0.959	0.991	22	20	0.284	0.360	0.423	0.537	0.652
6	4	0.608	0.729	0.811	0.917	0.974	23	21	0.277	0.352	0.413	0.526	0.640
7	5	0.551	0.669	0.755	0.875	0.951	24	22	0.271	0.344	0.404	0.515	0.629
8	6	0.507	0.621	0.707	0.834	0.925	25	23	0.265	0.337	0.396	0.505	0.618
9	7	0.472	0.582	0.666	0.798	0.898	26	24	0.206	0.330	0.388	0.496	0.607
10	8	0.443	0.549	0.632	0.765	0.872	27	25	0.255	0.323	0.381	0.487	0.597
11	9	0.419	0.521	0.602	0.735	0.847	28	26	0.250	0.317	0.374	0.479	0.588
12	10	0.398	0.497	0.576	0.708	0.823	29	27	0.245	0.311	0.367	0.471	0.579
13	11	0.380	0.476	0.553	0.684	0.801	30	28	0.241	0.306	0.361	0.463	0.570
14	12	0.365	0.457	0.532	0.661	0.780	31	29	0.237	0.301	0.355	0.456	0.562
15	13	0.351	0.441	0.514	0.641	0.706	32	30	0.233	0.296	0.349	0.449	0.554
16	14	0.338	0.426	0.497	0.623	0.742	42	40	0.202	0.257	0.304	0.393	0.490
17	15	0.327	0.412	0.482	0.606	0.725	62	60	0.165	0.211	0.250	0.325	0.408
18	16	0.317	0.400	0.468	0.590	0.708	122	120	0.117	0.150	0.178	0.232	0.294
19	17	0.308	0.389	0.456	0.575	0.693							

**Tabela V-3:** Valores teste para coeficientes de correlação. n = número de amostras; df = grau de liberdade, onde df = n - 2. Por exemplo: Para 15 amostras, um coeficiente de correlação R = 0.525 (ou R<sup>2</sup>=0.276) é considerado significativo entre 95% e 99%.