

CARTOGRAFIA GEOQUÍMICA REGIONAL,
VARIABILIDADE DE AMOSTRA E ERRO ANALÍTICO -
O CASO DO MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DE
CORRENTE DO NORTE DE PORTUGAL

M.J. Batista

Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro, Portugal

M.S. Pinto

Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências, Aveiro, Portugal

ABSTRACT

A geochemical mapping sub-project using active stream sediment from small catchment areas is under way in the northern half Portugal (ca. 44 sq km) as part of a project that follows recommendations of IUGS Project 259 "International Mapping Project and aims at producing low to intermediate density multielement data (baselines) covering the whole continental area of Portugal. The analytical support to the subproject has been provided by a Canadian commercial laboratory that analyses mercury in the <80 mesh fraction by flameless AAS after total sample drying at 40° C and partial extraction using Aqua Regia (DL = 5 ppb).

A sampling plan (irregular grid) was established for the whole country, on each site stream sediment composite samples being collected (duplicates at 10% of the sites for control of sampling variability). In the subproject area 221 "original" and 22 "duplicate" samples have been collected, to each sampling site corresponding to an area of influence of 20 to 50 sq km.

Basic statistical parameters of the apparent lognormal distribution of Hg contents in the "original" samples have been estimated, as well as parameters of the Hg distribution in the "duplicate" samples. They show some mutual similarities. A small scale geochemical dot - type map showing the spatial distribution of classes of Hg concentration was produced for 210 "original" samples.

Assessment of analytical precision, that is low ($\sigma = 27.5$ ppb), and also of sampling variability, that is high, led to the suspect of lack of reproducibility of map production, should contents of "duplicate" samples be used instead of contents of the "original" ones. Using data from the 22 real "duplicates" and simulated data from 188 fictitious "duplicates" another map was produced. The simulated data were obtained either by adding to or by subtracting from the contents of the "original" samples values between 0 and 55 ppb (2σ) randomly chosen.

The two maps show clearly differences of pattern distribution of classes.

RESUMO

Em Portugal, uma área a norte do rio Tejo com cerca de 44 000 km² foi sujeita a um projeto de caracterização geoquímica e de mapeamento sistemático, à pequena escala, para diversos elementos de interesse em geoquímica aplicada, analisados em sedimentos de corrente coletados em pequenas bacias hidrográficas. Ele enquadra-se nas recomendações gerais do Projeto IGCP 259 "International Mapping Project", recebendo apoio analítico de um laboratório comercial do Canadá que efetua a análise do mercúrio por EAA sem chama (LD = 5 ppb) após extração parcial do Hg com água régia, na fração < 80 mesh de amostras secas a 40° C. A rede de amostragem, irregular, tem 221 locais de coleta em leito dinâmico, a cada um correspondendo uma amostra compósita "original" com uma área de influência de 20 a 50 km². Em 22 dos locais, coletaram-se amostras "duplicadas" para controle da variabilidade de amostragem.

Foram estimados os parâmetros estatísticos da distribuição aparente dos teores das amostras "originais" (lognormal positiva), bem como das "duplicadas", os quais mostram algumas semelhanças. Com os dados de 210 amostras originais construiu-se um mapa de distribuição espacial de classes de teores.

Tendo-se levantado dúvidas sobre a qualidade da análise, quer do rigor, quer principalmente da reprodutibilidade ($\sigma = 27,5$ ppb), e verificando-se também que a variabilidade de amostragem era alta, elaborou-se, para comparação com aquele mapa, um outro com a distribuição espacial de classes de teores em amostras "duplicadas", usando-se para isso quer os teores das 22 "duplicadas" reais, quer teores simulados em 188 amostras fictícias. Os teores simulados foram obtidos somando ou subtraindo, aos teores das amostras "originais", valores entre 0 e 55 ppb (2σ) aleatoriamente escolhidos.

Concluiu-se que os padrões de distribuição nos dois mapas são distintos, ou seja que a variação analítica foi, por si só, capaz de alterar o padrão de variação espacial.

OBJETIVOS E ENQUADRAMENTO

Em Portugal, a parte a norte do rio Tejo (Fig. 1) está a ser sujeita a um projeto de caracterização geoquímica e de mapeamento sistemático, à pequena escala, para diversos elementos de interesse em geoquímica aplicada (ambiental e prospecção), analisados em sedimentos de corrente (*stream sediments*) coletados em pequenas bacias hidrográficas.

Tal projeto, que se enquadra nas finalidades gerais do Projeto IGCP 259 "International Mapping Project" (Darnley et al., 1995) e segue muitas das suas recomendações, foi iniciado em rotina em 1993, após um estudo-piloto em 1990/91 referente a duas bacias hidrográficas, uma no sul e outra no norte do país, contrastantes em termos de composição litológica, de mineralização e de grau e tipo de atividades industriais e agrícolas presentes (Ferreira, 1993; Ferreira et al., 1996). Os trabalhos têm sido efetuados no âmbito de dissertações do Curso de Mestrado em Geoquímica da Universidade de Aveiro (Ferreira, 1993; Batista, 1995) e recebido o apoio do Dr. Alf Björklund, líder de um dos comitês técnicos daquele projeto.

O programa de amostragem está atualmente a ser estendido para sul do rio Tejo, de modo a dispor-se a médio prazo de uma primeira e provisória aproximação à cobertura total e completa de Portugal continental (~ 89 000 km² de área), com amostragem de densidade baixa a média (1 local/150 km²) que inclui a coleta de amostras em duplicado em 10% dos locais.

O apoio analítico ao projeto tem sido feito por um la-

boratório comercial do Canadá, que efetua a análise de 32 elementos por amostra, entre os quais o mercúrio.

Tendo sido detectadas, no que diz respeito à parte norte do rio Tejo, várias questões relativas à potencial influência da variabilidade analítica e da variabilidade de amostragem na caracterização estatística geral dos sedimentos e no mapeamento de teores em termos deste elemento, dá-se aqui conta delas.

A importância do mercúrio como elemento de impacto ambiental tem sido destacada em diversos trabalhos (Adriano, 1986; Schlüter, 1993).

MATERIAIS E MÉTODOS

A área do projeto, que se estende por cerca de 44 000 km² do Tejo para norte, tem uma rede de drenagem de densidade e distribuição tais que permitem boa cobertura com sedimentos de corrente. A rede de amostragem é irregular e comporta 221 locais de coleta

previamente selecionados, em função de acesso fácil por estrada. Cada local representa uma área de influência de cerca de 20 a 50 km². A densidade de amostra é de 1 local/200 km². Em cada local foi coletada uma amostra compósita (amostra "original"), resultante da mistura em saco de plástico do material de cinco tomadas em pontos distanciados entre si de uns 50 m, efetuando-se a colheita em leito dinâmico e até à profundidade de uns 25 cm. O peso mínimo de cada amostra foi de 7 kg depois de seca. Em 22 dos locais, e para estudo da variabilidade de amostragem, foram colhidas, por processo idêntico, mas em pontos alternantes intermédios, amostras "duplicadas". A coleta decorreu entre Dezembro/93 e Agosto/94. Depois de secas em estufa a <40° C, as amostras foram passadas por peneiro de tela plástica de 177 mm (80 mesh).

O Hg foi dosado na fração fina por espectrometria de absorção atômica sem chama, após ataque parcial da amostra

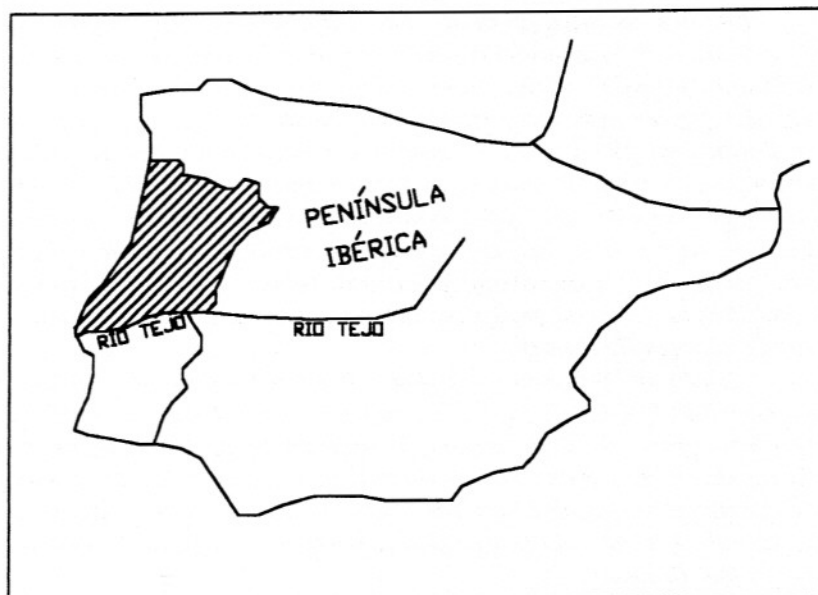


Figura 1 - Localização da área do projeto.

por água régia. O limite de detecção indicado pelo laboratório canadense foi de 5 ppb para as amostras analisadas em 1993 (210 "originais" mais os 22 "duplicados") e de 1 ppm para as amostras analisadas em 1992 (11 amostras "originais" mais 11 "duplicados").

RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

1. O rigor analítico (*accuracy*) dado pelo erro relativo, i. e., $(\mu - \bar{x})/\mu$ %, foi calculado a partir dos resultados da análise repetida de um padrão utilizado pelo laboratório de apoio; ou seja: o valor de μ (da ordem das 1800 ppb) foi indicado pelo laboratório. O erro é de 1,6%, bastante baixo portanto.

Foi ainda feito um outro tipo de controle do rigor através da análise "cega" de duas amostras internacionais de referência de solo, editadas pelo U. S. Geological Survey (GXR 2 e GXR 6), que foram enviadas ao laboratório como amostras comuns. Apesar de se tratar de um controle simplista e limitado, uma vez que os valores verdadeiros indicados pelo USGS foram obtidos por ataque total das amostras e o laboratório canadense efetuou um ataque parcial, ele serviu para levantar dúvidas acerca do rigor da análise, pois nas duas amostras de referência, os teores determinados no Canadá foram superiores aos verdadeiro.

A reprodutibilidade (*precision*) total de análise (erro de preparação laboratorial + erro instrumental), expressa pela variância, foi calculada a partir de 7 análises repetidas do padrão laboratorial referido. A variância toma o valor de 756 ($\sigma = 27,5$ ppb), tratando-se de

valor elevado até por comparação com os outros elementos (analisados por ICP - EOE). Levantaram-se assim ainda mais dúvidas sobre a qualidade da análise, as quais foram confirmadas ainda pela inconsistência do erro instrumental. Este foi calculado a partir das dosagens repetidas, que o laboratório fez sistematicamente, de uma amostra aleatoriamente selecionada em cada lote de 35. Usando os duplicados analíticos de 7 amostras assim selecionadas, verificou-se que a variância tomou os valores de zero em três casos, de 25 num caso e de 100 em três casos. Portanto, resultados inconsistentes.

Para controle da variabilidade de amostragem, usaram-se os teores das 210 amostras "originais" e os das 22 amostras "duplicadas", analisadas em 1993, uma vez que as outras apresentavam, todas, teores abaixo de 1 ppm. Construiu-se o diagrama retangular "[Hg] nas amostras originais vs [Hg] nos duplicados" (Fig. 2) que revelou uma variabilidade muito elevada. Efetivamente, dos 22 "duplicados", dois (~9%) apresentam teores idênticos aos das amostras "originais", dezesseis (~73%) apresentam teores, em

média, 2,4 vezes menos elevados que os das amostras "originais" e quatro (~18%) apresentam teores, em média, 1,7 vezes mais elevados, ocorrendo, ainda, discrepâncias enormes entre os teores de alguns pares de amostras. Atribui-se esta variabilidade elevada em grande parte à variabilidade analítica.

2. Os teores das 210 amostras "originais" apresentam uma distribuição estatística aparentemente lognormal positiva (Fig. 3), com média geométrica (m_{geo}) e mediana (med) praticamente idênticas e iguais a 45 ppb, teores mínimo e máximo de 5 ppb e 620 ppb, respectivamente.

O mapa da distribuição espacial de classes de teores significativos é apresentado na Figura 4a, onde também é apresentada uma classe de teores inferiores a 1 ppm relativa às 11 amostras referidas.

As 22 amostras "duplicadas" apresentam teores com m_{geo} e med praticamente idênticas (39 e 38 ppb, respectivamente) e média aritmética de 50 ppb. Os teores mínimo e máximo são 5 e 250 ppb, respectivamente. Pressupondo que os 22 teores também fazem parte de uma distribuição do mesmo

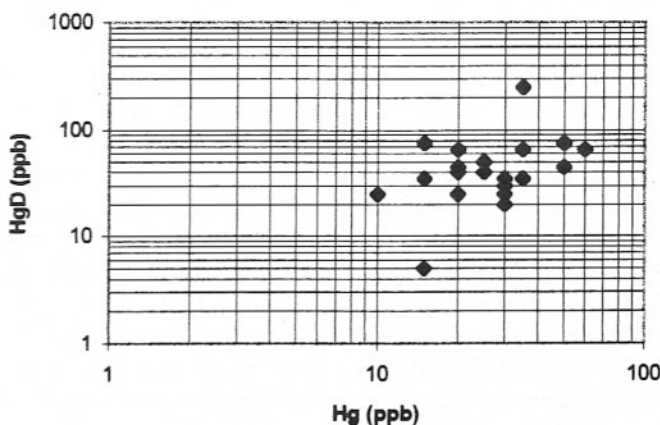


Figura 2 - Diagrama [Hg] nas amostras "originais" vs [Hg] nas amostras "duplicadas".

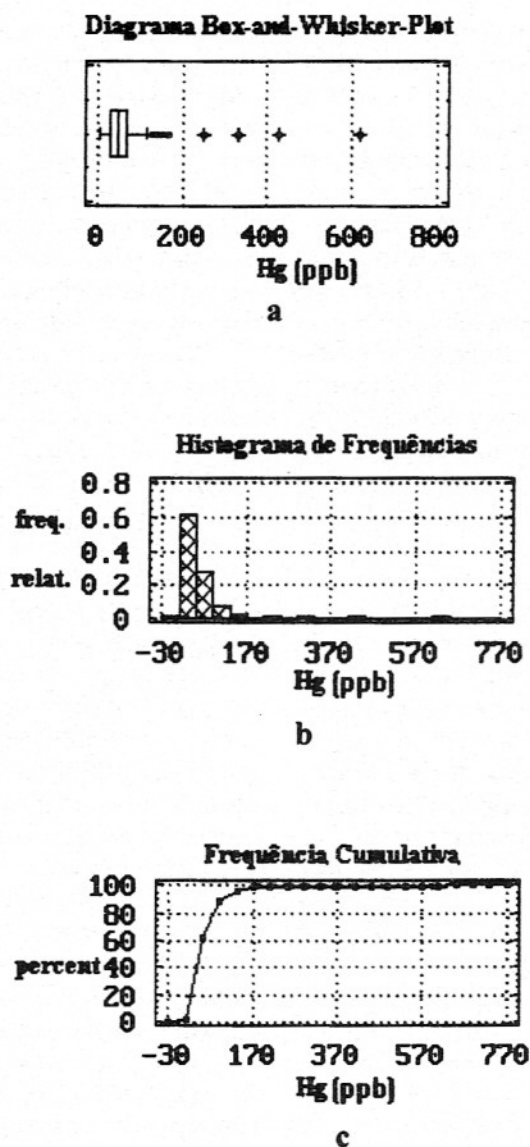


Figura 3 - Diagramas estatísticos de teores em Hg nas amostras "originais".

tipo, a m_{geo} será o parâmetro central que melhor caracteriza a população.

Realçam-se algumas semelhanças entre os parâmetros dos dois conjuntos de teores, todos eles iguais ou superiores a 3 vezes o limite de detecção.

3. As conclusões tiradas, acima, sobre rigor, reprodutibilidade analítica e variabilidade de amostra põem em causa a validade daqueles parâmetros, bem como a do mapeamento geoquímico

apresentado.

Desprezando as dúvidas relativas ao rigor da análise e tomando só em conta as outras, resolveu-se fazer, em termos de mapeamento, uma comparação de resultados usando dois conjuntos de teores de Hg: um, que deu origem à Fig. 4a, constituído pelos 210 teores das amostras "originais" referidas; e outro, também constituído por 210 teores e que deu origem à Fig. 4b, composto pelos 22 teores determinados nas amostras

"duplicadas" e, ainda, por 188 teores simulados de "duplicados" fictícios, obtidos tendo em atenção a variabilidade da análise. Para este último efeito: 1º) a 17 (~ 9% de 188) "duplicados" fictícios, de localização aleatoriamente selecionada, foram atribuídos teores idênticos aos das amostras "originais" correspondentes; 2º) a 34 (~ 18% de 188) "duplicados" fictícios, de localização aleatoriamente selecionada, foram atribuídos teores que resultaram da adição aos teores das correspondentes amostras "originais" de um valor entre 0 e 55 ppb (2σ), escolhidos aleatoriamente; 3º) aos 137 (~ 73% de 188) "duplicados" fictícios restantes foram atribuídos teores que resultaram da subtração aos teores das correspondentes amostras "originais" de um valor entre 0 e 55 ppb (2σ), escolhidos aleatoriamente, rejeitando-se os inferiores ao LD que se fossem obtendo.

Pode concluir-se que os padrões de distribuição nas Figuras 4a e 4b são distintos, ou seja, que a **variação analítica foi, por si só, capaz de alterar o padrão de variação espacial.**

4. O caso apresentado pode servir para acautelar potenciais clientes de laboratórios, comerciais ou não, que necessitem de análises de Hg. O que vivamente se aconselha é que sejam tomadas medidas que permitam levar a efeito uma avaliação de resultados analíticos e proceder de acordo.

A análise do mercúrio em materiais geológicos é dificultada por vários fatores, nomeadamente se eles apresentam teores baixos e/ou se a análise é de baixa reprodutibilidade (Xie, 1995). A experiência de um dado laboratório neste tipo de análise conta muito e, neste aspecto, deve dizer-se que a do

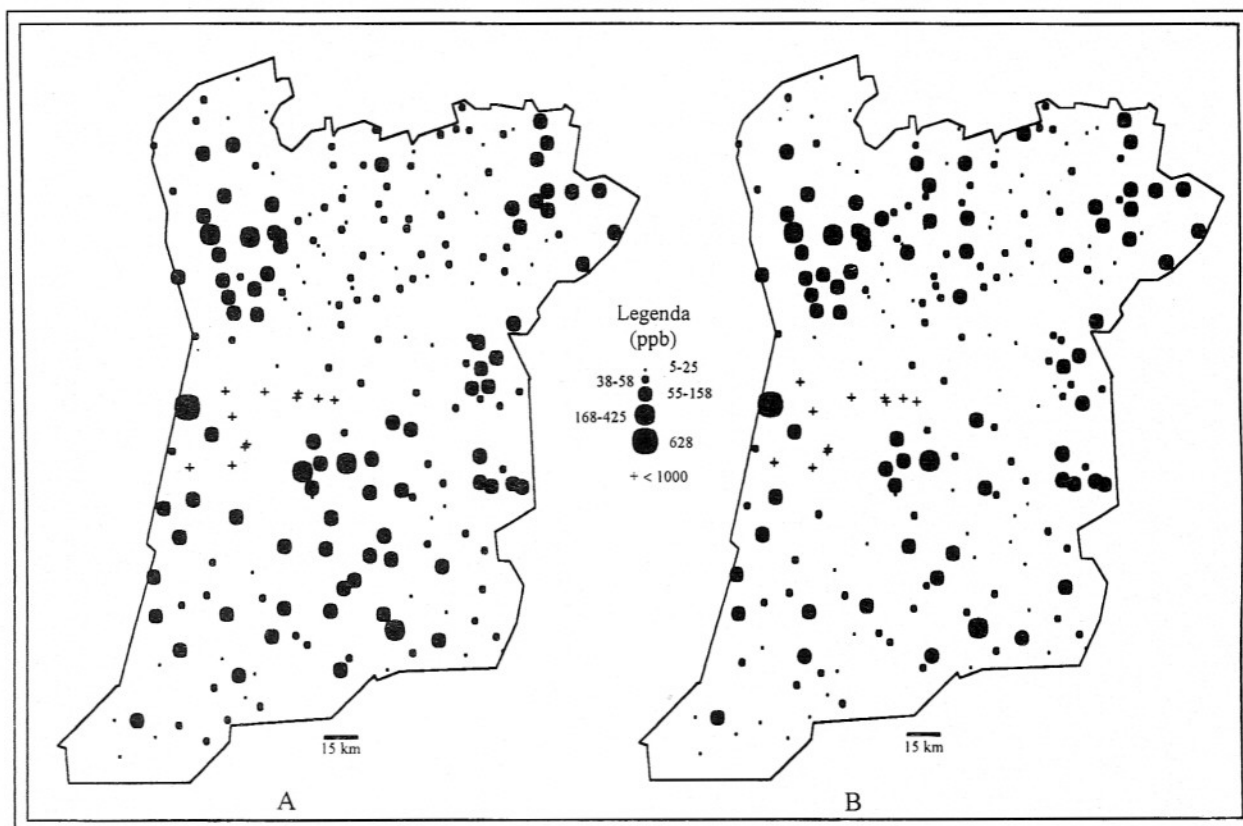


Figura 4 - Mapas de distribuição de classes de teores de Hg (ppb) em sedimentos decorrente do norte de Portugal: a - Teores reais; b - Teores simulados (ver texto).

laboratório canadense (que havia sido recomendado por entidade insuspeita) é ainda pequena: até 1992, a análise de Hg integrada num pacote analítico

que foi solicitado era ali efetuada por ICP-EOE, com limite de detecção declarado de 1 ppm, como se indicou; a partir de então, passou a ser de 5 ppb

(análise por EAA sem chama), ambicioso se comparado com o declarado por outros laboratórios comerciais canadenses.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D. C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. Springer-Verlag, New York.
- BATISTA, M.J.A.F. (1995) Caracterização geoquímica e cartografia regional de sedimentos de corrente do norte de Portugal. Dissert. mestrado, Univ. de Aveiro, 198 p.
- DARNLEY, A.G.; BJÖRKLUND, A.; BØLVIKEN, B.; GUSTAVSSON, N.; KOVAL, P.V.; PLANT, J.A.; STEENFELT, A.; TAUCHID, M.; XIE X. (1995) A global geochemical database for environmental and resource management. Earth Sciences, 19. UNESCO Publishing, Paris.
- FERREIRA, A.M. (1993) Uso de sedimentos de corrente na caracterização geoquímica das bacias dos rios Vouga e Mira. Implicações em cartografia geoquímica regional. Dissert. mestrado, Univ. de Aveiro, 138 p.
- FERREIRA, A.M.; BJÖRKLUND, A.; PINTO, M.S. (1996) Sampling of stream sediment in Portugal for global geochemical baselines: a case study in subtropical terrain. Geociências, Rev. Univ. Aveiro. Em publicação.
- SCHLÜTER, K. (1993) Soil and groundwater research report IV - The fate of mercury in soil: A review of current knowledge. Comiss. European Communities, Eur 14666, 75p.
- XIE, X. (1995). Analytical requirements in international geochemical mapping. Analyst, 120:1497-1504.