

X Congresso Brasileiro de Geoquímica Il Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul

De 30 de outubro a 04 de novembro de 2005 - Hotel Armação do Porto - Praia de Porto de Galinhas - Pernambuco - Brasil

Porto de Galinhas PE Brasil

30 de outubro a 04 de novembro de 2005

30 de outubro 2005, domingo

14-18h: INSCRIÇÕES NOVAS, PRÉ-INSCRIÇÕES, ENTREGA DE MATERIAL

Local: Foyer do Centro de Convenções

19:00h – SESSÃO SOLENE DE ABERTURA DO X CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA E II SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL Local: Sala Maracatu

21:00h – COQUETEL DE CONFRATERNIZAÇÃO

31 de outubro 2005, segunda feira

Segunda feira	SESSÃO ESPECIAL - A GEOQUÍMICA E O DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO NACIONAL
	Coordenadora: Valderez P. Ferreira
	Local: sala Maracatu
08:00 - 08:10	ABERTURA
08:10 - 09:10	AÇÕES DO MCT NO DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO NACIONAL
	Ivon P. Fittipaldi (MCT)
09:10 - 10:10	PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NO BRASIL: RUMOS E PERSPECTIVAS
	Roberto Dall Agnol (CAPES)
10:10 - 10:30	Intervalo para café
10:30 - 11:30	A RETOMADA DO LEVANTAMENTO GEOLÓGICO BÁSICO E A IMPORTÂNCIA DA GEOQUÍMICA E O
	POTENCIAL METALOGENÉTICO E ECONÔMICO DO PAÍS
	Agamenon Dantas (Serviço Geológico do Brasil – CPRM)
11:30 – 12:30	A HISTÓRIA DA GEOQUÍMICA ORGÂNICA NA AMÉRICA LATINA
	Luiz Antonio F. Trindade, Carla V. Araújo e Eugenio Vaz dos Santos Neto (PETROBRAS)

APRESENTAÇÕES ORAIS

Segunda feira	SESSÃO TECNICA – GEOQUÍMICA ANALÍTICA
	Coordenadora: Jacinta Enzweiler
	Local: sala Pastoril
14:00 - 14:20	PROJETO PILOTO DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA PARA GEOQUÍMICA ANALÍTICA:
	ESTÁGIO ATUAL
	Cotta A. J. B., Enzweiler J., Nardy A.J.R. & Larizzatti J.H
14:20 - 14:40	SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, ENERGY FILTERED TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY AND
	EDX ANALYSIS OF RED CLOUDED FELDSPARS
	Ruth Hinrichs, Christine V. Putnis e Andrew Putnis
14:40 – 15:00	DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM SUSPENSÕES DE AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO POR
	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO COM SPRAY TÉRMICA (TS-FF-AAS)
	Ronaldo L. Mincato, G.A. Petrucelli e E.R. Pereira-Filho
15:00 – 15:20	CALIBRAÇAO DAS POSIÇOES DE IRRADIAÇAO DO REATOR IPEN-CNEN
	M. L. V. Lelarge e R. Goulart
15:20 – 15:40	NANOCRISTAIS DE SULFETO: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO e APLICAÇÕES
	Patrícia M. A. de Farias, Beate S. Santos, Lucila E. P. Borges, Ricardo Ferreira, Carlos L. Cesar
15:40 - 16:00	Intervalo para café
16:00 - 17:00	Sessão Painel
17:00 – 18:00	Conferência: STABLE ISOTOPE GEO (BIO) CHEMISTRY IN THE 21 ³¹ CENTURY
	Palestrante convidado: Anthony Fallick
	Coordenador: Alcides N. Sial
	Local: Sala Maracatu
18:00–19:00	SESSAO ESPECIAL - A SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOQUIMICA
	A HISTORIA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOQUÍMICA – SBGq: RUMOS E PERSPECTIVAS NO
	SECULO XXI
	Coordenador: Jorge Joao Abrao
	Palestrante: Carlos Bandeira Mello
	Locai: Saia Maracatu

Segunda feira	SIMPÓSIO – ISÓTOPOS ESTÁVEIS E QUIMIOESTRATIGRAFIA
_	Coordenador: A. N. Sial
	Local: Sala Forró
14:00 – 14:20	ISÓTOPOS DE C, O E SR COMO INDICADORES DE SUPERFÍCIES ESTRATIGRÁFICAS NA PLATAFORM/ CARBONÁTICA ARARAS, NEOPROTEROZÓICO DA FAIXA PARAGUAI, SUL DO CRÁTON AMAZÔNICO Afonso Nogueira, Cláudio Riccomini, A.N. Sial e Candido A.V. Moura
14:20 - 14:40	QUIMIOESTRATIGRAFIA DE C, O E SR DOS CARBONATOS EDIACARIANOS DA FAIXA PARAGUAI, MATO GROSSO
14:40 – 15:00	Figueiredo, M.F.; Babinski, M.; Alvarenga, C.J.S.; Pinho, F.E.C.; Simon, C.M. APLICAÇÃO DA ESTRATIGRAFIA QUÍMICA NO ESTUDO DE RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS DA BACI/ DE CAMPOS
	Gilberto Athayde Albertão Pedro Paes de Carvalho Timothy John Pearce Marcelo Blauth Alexandre Dutra Sayd
15:00 – 15:20	TWO NEOPROTEROZOIC CAP CARBONATES IN THE STATES OF SERGIPE AND BAHIA, NORTHEASTERN BRAZIL: C- AND Sr-ISOTOPES AND MERCURY AS PALEOCLIMATIC TRACER A.N. Sial, V.P. Ferreira Marinho A. da Silva Filho, C. Gaucher, Lacerda, L.D.; Silva Filho, E.V., Márcio M. Pimentel and Gilberto B Gantois
15:20 – 15:40	ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO ATRAVÉS DO MAASTRICHTIANO E PALEOCENO DA BACIA DA PARAÍBA
	José A. Barbosa, A.N. Sial e Virgínio H. Neumann
15:40 - 16:00	Intervalo para café
16:00 - 17:00	Sessão Painel
17:00 - 18:00	Conferencia: STABLE ISOTOPE GEO (BIO) CHEMISTRY IN THE 21 ⁵¹ CENTURY
	Palestrante convidado: Antrony Fallick
	Loodenador: Alches N. Shi
19,00 10,00	
10.00-19.00	SESSAU ESPECIAL - A SUCIEDADE DASILEIRA DE GEOQUÍNICA
	SÉCILIO XXI
	Coordenador: Jorge João Abrão
	Palestrante: Carlos Bandeira Mello
	Local: Sala Maracatu

Segunda feira	SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA DOS DEPÓSITOS MINERAIS
	Coordenador: Gianna Maria Garda
	Local: Sala Frevo
14:00 - 14:20	ROCHAS RICAS EM TURMALINA DA FORMAÇÃO MORRO DA PEDRA PRETA: RELAÇÕES COM OS
	TURMALINITOS PORTADORES DE OURO DO GRUPO SERRA DO ITABERABA, SP
	Gianna Maria Garda, Paulo Beljavskis e Marcos S. Mansueto
14:20 - 14:40	TURMALINITOS E AS MINERALIZAÇÕES DE OURO E SULFETOS NA SEQUÊNCIA VULCANOSSEDIMENTAR
	MESOPROTEROZÓICA DO GRUPO SERRA DO ITABERABA-SP (BRASIL)
	Colombo C.G. Tassinari, Gianna Maria Garda, Paulo Beljavskis
14:40 – 15:00	MODELAMENTO DO FRACIONAMENTO DA ANOMALIA DE EUROPIUM DURANTE A MIGRAÇÃO DE FLUIDOS.
	APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES REDOX E PH DE PALEOFLUIDOS NO DISTRITO DE
	FLUORITA DE SANTA CATARINA
	Ricardo G. Sallet
15:00 – 15:20	QUIMICA MINERAL E GEOQUIMICA DOS DEPOSITOS DE CROMITA DA REGIÃO DE CROMINIA E
	MAIRIPOTABA, ESTADO DE GOIAS
	Nelson Angeli
15:20 – 15:40	GEOQUIMICA E METALOGENIA DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA NA PROVINCIA IGNEA
	CONTINUENTAL DO PARANA
45 40 44 00	Ronaldo L. Mincato
15:40 - 16:00	Intervalo para care
16:00 - 17:00	
17:00 - 18:00	Conferencia: STABLE ISOTOPE GEO (BIO) CHEMISTRY IN THE 21° CENTURY
	Palestrante convidado: Antiony Fallick
	Lood enador: Alches N. Sia
10.00 10.00	
18:00-19:00	SESSAU ESPECIAL - A SUCIEDADE BRASILEIRA DE GEOQUINICA A LICTÓRIA DA SOCIEDADE DASU EIDA DE CEOQUÍNICA SOCO: DIMOS E DEDSDECTIVAS NO
	A HISTORIA DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOQUINICA - SBOY, RUMOS E PERSPECTIVAS NO
	Coordenador: Jorge João Abrão
	Palestrante: Carlos Bandeira Mello
	Local: Sala Maracatu

APRESENTAÇÕES PAINÉIS

 Herdrie: 16:00 as 17:00 ESTRATIGRAFIA ISOTOPICA DE DOIS INTERVALOS CARBONATICOS NA BORDA DA BACIA DOS PARCIS Meritis S. Guilanz COMPARACIOETNINO COMPARACIOETNINO HERDRIGARI AL SOTOPICA DE DOIS INTERVALOS CARBONATICOS NA BORDA DA BACIA DOS PARAÍBA (BRASIL) COMPARACIOETNINO I-E Sabino A.N. Sali, Valderez P. Ferreira, R.A. Marquillas, C.E. del Papa NEW C.ISOTOPIC CHEMOSTRATIGRAPHICE EVIDENCE SUPORTING A TERMINAL PROTEROZOIC PELAGIC SEDIMENTATION ALOMG NORTHWESTERM GONDWANA Juan C., Silva, A.N. Sali, Valderez P. Ferreira ISOTOPOS DE CARBONO E ELEMENTOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANCO. NOTAS PRELIMINARES MARANCO. NOTAS PRELIMINARES MARONGO E COLICENCE AND E DECARMONES ON CONTINENTAL DISACOLO A DEMANDA POR OXIGENIO WARRACÓS PALACONCO E OXIGENIO DE ARENITOS CARBONATICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DOCESTE (MI). SW DO CARTON MARAZONICO JOSÓS BANDERO S PLANCTONICOS E ISTOPOS ESTÁVEIS RODRÍGO P. RAMOS VARRACAQÓS PLANCTONICOS E ISTOPOS E STÁVEIS MARINEROS PLANCTONICOS E ISTOPOS E STÁVEIS MARONS DE LA FORMAÇÃO I CATAL BARCARONATICAS DA REGIÃO DO PARANA MARONS DE LA FORMAÇÃO I CATAL GARBONATICAS DA REGIÃO DO PARANA MORTINO P. RAMOS MARONS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP.97-RE, ESTA	Segu	INDA FEIRA SIMPÓSIO – ISÓTOPOS ESTÁVEIS E QUIMIOESTRATIGRAFIA
 PT ESTRATIGENTIA ISOTOPICA DE DOIS INTERVALOS CARBONATICOS NA BORDA DA BACIA DOS PARECIS MATA ISOTOPICA DE DOIS INTERVALOS CARBONATICOS NA BORDA DA BACIA DOS PARECIS MATA ISOTOPICA DE DOIS INTERVALOS CARBONATICOS NA BORDA DA BACIA DOS PARECIS MEW CI, ARGENTINA) LF Sabino A N. Sal, Valderez P. Ferreira, R.A. Marquillas, C.E. del Papa NEW CI, SOTOPE CHEMOSTRATIGRAPHICE EVIDENCE SUPORTING A TERMINAL PROTEROZOIC PELAGIC SEDIMENTATION ALONG NORTHWYSTERN GONDWANA Juan C. Siny, A.N. Sal, Valderez P. Ferreira ISOTOPOS DE CARBONO E ELEMENTOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANDO NOTAS PELALIMINARES MARINDO A. SINA FIÍNO, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira, SINARD D. S. Barros CARBON AND OXYGEN JE OXIGO E DISOTOPOS DE CARBON E OXIGÉNIO EM FORAMINIFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÁNICA E DEMANDA POR OXIGÉNIO NA NEJ SIA, SIAL, SIA, SIAL, BOLCARA - BRASIL Wanessa S. Marques, AN. Sial, George S. Freire, Elemar A. Menor Margues S. Marques, AN. Sial, George S. Freire, Elemar A. Menor MARCASS S. Marques, AN. Sial, George S. Freire, Elemar A. Menor MARGES S. Marques, AN. Sial, George S. Freire, Elemar A. Menor VARIAÇOES PALEOCEANOGRAFICAS NA MARCENTOS CARBONATICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DOESTE (MT), SW DO CRATON AMAZORICO NARGUES A. MARGEN SIALUDICO DOESTE (MT), SW DO CRATON AMAZORICO VARIAÇOES FRALEOCEANOGRAFICAS NA MARCEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANÁLISE DE FORAMINIEROS PLANATONICOS E I SOTOPOS ESTAVEIS RODRIJO, REMONO SE LA CORBONO E OXIGÉNIO E GEOQUÍMICA DE FLEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ONCEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE FAGUNDESTRATIGRAFICA E INFERIÓRIDA E CARRONO E OXIGÉNIO E COOTOPOS ESTAVEIS RODRIJO, CONTORICA DE CARACON PLANCAÇÃO IRATI COM BAS		Horário: 16:00 às 17:00
 Maria S. Giulina Construction Boto microsol structures of the second structure of the sec	P1	ESTRATIGRAFIA ISOTOPICA DE DOIS INTERVALOS CARBONATICOS NA BORDA DA BACIA DOS PARECIS
 COMPARACION ESTRATIGRAFICA E ISOTOPICA DEL LÍMITE K-T EN LAS CUENCAS DE PERNAMBUICO-PARAÍBA (BRASIL) Y SALTA (ARCENTINA) F. Sablio, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira, R.A. Marquillas, C.E. del Papa NEW C-ISOTOPE CHEMOSTRATIGRAPHICE EVIDENCE SUPORTING A TERMINAL PROTEROZOIC PELAGIC SEDIMENTATION ALONG NORTHWESTERN CONDWANA Juan C. Siotope CHEMOSTRATIGRAPHICE EVIDENCE SUPORTING A TERMINAL PROTEROZOIC PELAGIC SEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANCO: NOTAS PELEINIMARES GOTOPOS DE CARBONO E ELEMENTOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANCO: NOTAS PELEINIMARES CARBON AND OXYCEN LIMINARES CARBON DE CARBONO E OXIGÊNIO DE ARENTOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL D'ODESTE (MT), SW DO CRATON AMAZONICO VARIAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS NA MARCEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANÁLISE DE FORAMINERROS PLANCIONICOS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS RODRÍGA DE AREGINO E OXIGÊNIO DE ARENTOS CARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARNÁ SINIA SOUDO UNECIMENTAR DE A FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARNÁ SINIA SOUDA OLIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARNÁ SINIA SOUDA OLIMINESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARNÁ SINIA SOUDA OLIMINE		Maria S. Giutina
 Y SALTA (ARCENTINA) I.F. Sabito, A.N. Sial, Valderoz P. Ferreira, R.A. Marquillas, C.E. del Papa NEW C-ISOTOPE CHEMOSTRATIGRAPHIC EVIDENCE SUPORTING A TERMINAL PROTEROZOIC PELAGIC SEDIMENTATION ALONG NORTHWESTERN CONDUMANA Juan C. Silva, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira ISOTOPOS DE CARRONO E ELEMENTOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANCO: NOTAS PRELIMINARES MARANCO: NOTAS PRELIMINARES NOTOPOS DE CARRON I SOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CEARA LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL Slavana S.M. Silva, Group S. Shreire, Herbaria STOTOPOS DE CARRONO E OXIGENIO DE MERORAMINEREOS - PRODUTIVIDADE ORGÁNICA E DEMANDA POR OXIGENIO Waressa S. Marques, A.N. Sial, Gorgo S.S. Freire, Telefinar A. Menor STOTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO DE ARENITOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZÓICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DOSESTE (MT), SW DO CRATON AMAZONICO Juosé Bandeira Cavalcante Silva Júnior VARIAÇÃOS PALOCEANOCRAFICAS: NA MARCEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANÁLISE DE RORINGO P. Ramos GEGOULMICA ISOTOPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUIS C.M. Carmona QUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR. ESTADO DO PARANÁ Shella Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR. ESTADO DO PARANÁ Shella Souza LINS C.M. Carmona DUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BARDOS, MIGUEL A PARAda, C. GAUCHOR LINSCRA, M. Sial, J.N. ROSSI, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. GAUCHOR Sh	P2	COMPARACIÓN ESTRATIGRÁFICA E ISOTÓPICA DEL LÍMITE K-T EN LAS CUENCAS DE PERNAMBUCO-PARAÍBA (BRASIL)
 I.F. Sabino, A.N. Sial, Valderze P. Ferreira, R.A. Marquillas, C.E. del Papa NEW C. STOTPE CHEMOSTRATIGRAPHIC EVIDENCE SUPORTING A TERMINAL PROTEROZOIC PELAGIC SEDIMENTATION ALONG NORTHWESTERN CONDUMANA Juan C. Sitva, A.N. Sial, Valderze P. Ferreira ISOTOPOS DE CARBONO E ELEMENTOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANCO: NOTAS FRELIMINARES CARBON AND OXYGENI INSTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CERRA LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL Silvana D.S. Barros and A.N. Sial, George S.S. Freire, Edelmar A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO EM FORAMINIFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGÊNIO INA PLATAFORMA CONTINENTIAL DO CEARA- BRASIL Wanessa S. Marques, A.N. Sial, George S.S. Freire, Edelmar A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO DE MERCANDICO DO ESTE CONTINENTIAL DO CEARA- BRASIL Wanessa S. Marques, A.N. Sial, George S.S. Freire, Edelmar A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO DE MARDINITECOS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGÊNIO DE CARBONA DE OXIGÊNIO DE ARRENITOS CARBONATICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DO ESTE (MI), SW DO CARICIN MARZÓNICO DO ESTE CONSTENCISAN DE MARDINES NA MARCEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANALISE DE FORMINIERROS PLANCIONICOS E ISOTOPOS ESTAVEIS Rodrigo P. Ramo, S. PLORENDA DE CARBONO E OXIGÊNIO DE ECOLÚMICA DE FLEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS A ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES GEODULINCA ISOTOPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQÚMICA DE FLEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS A SUBIA SAUZA DO MINOSTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella SAUZA DO MINOSTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella SAUZA DO SARRONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella SAUZA <l< td=""><td></td><td>Y SALTA (ARGENTINA)</td></l<>		Y SALTA (ARGENTINA)
 New C-ISOTOPIC CHEROSTRENT GONDWANT INSTANTICS AND ENDERGE SUPERITING A TERMINAL PROTERCICIC PERASIC SEDIMENTATION ALLONG NORTHWESTERN GONDWANT. NATIONG DE CARRON E REFERENTIOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARTÍNO A, SILO, NEL METANO E REFERENTISS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARTÍNO A, SILO AND EXPENSIVOL E REFERENTISS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARTÍNO A, SILO AND OXYGENI ISOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CEARA LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL SINVIRO D.S. BITTOS and A.N. SILO (BORDA E DE CARRON DE OXIGÊNIO E METORAMINIFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGÊNIO IN A PLATAFORMA CONTINENTAL DO CEARA. BRASIL. Wanesa S. Marques, A.N. Sial, GORGE S.S. FREIP, Edelmar A Menor ISOTOPOS DE CARRONO E OXIGÊNIO DE ARENITOS CARBONATICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DO CEATON AMAZONICO DE CARLO NA MAZONICO DE OXIGÊNIO DE ARTON MAZONICO DE OXIGÊNIO SE LARBONAZIOLOS E ISOTOPOS ESTAVEIS Rodrigo, P. Ramos GEQQUÍMICA ISOTOPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE PAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES Luís C. M. Carmona QUIMIOESTRATICRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-9R, ESTADO DO PARANÁ STORIDOS DE CARRONO E OXIGÊNIO NO CALCARIO BARROSO, MEQUEI A. PARADA, C. GAUCHER NOBOLOS DE CARRONO E OXIGÊNIO NO CALCARIO BARROSO, MEQUEI A. PARADA, C. GAUCHER NOBOLOS DE CARRONO E OXIGÊNIO NO CALCARIO BARROSO, MEQUEI A. PARADA, C. GAUCHER NOBOLOS DE CARRONO E OXIGÊNIO NO CALCARIO BARROSO, MEQUEI A. PARADA, C. GAUCHER NOBOLOS DE CARRONO E OXIGÊNIO NO CALCARIO BARROSO, MEQUEI A. CARRONATICA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A. S. SERTA, A.N. SIAL, PALUDIO NO CALCARIO BARROSO, MEQUEI A. CARBONATICA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A. S. SERTA, A.N. SIAL, PALUDIO NO CALC	50	I.F. Sabino, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira, R.A. Marquillas, C.E. del Papa
 Juan C. Silva, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira ISOTOPOS DE CARBONO E ELEMENTOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANCO: NOTAS PRELIMINARES Marinho A. Silva Filho, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira, Silvana D. S. Barros CARBON AND OXYGEN ISOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CEARA LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL Silvara D. S. Barros and A.N. Sial ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO EM FORAMINIFEROS - PRODUTIVIDADE ORGANICA E DEMANDA POR OXIGÊNIO NA PLATFORMA CONTINENTAL DO CEARA- BRASTIL Wanessa S. Marques, A.N. Sial, George S.S. Freire, Edelmar A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO DE ARENITOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZÓICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL JOOSTE (MT), SW DO CRATON AMAZÓNICOS E ISOTOPOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZÓICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL JORSTE MIT, SW DO CRATON AMAZÓNICOS E ISOTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos GCOQUÍMICA ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E ACOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUS C. M. Carmona O UMINOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Sheila Souza LUS C. ARBONNOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERRETACIÓN GEOLÓZICA A.J TOSUBLI, F.G. ACENÍZZA, A.N. SIAI, J.N. ROSSI, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher ISOTOPOS DE CARBONOS DO SIGÉNIO NO ACLAGRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A. SSECUBICIO NO CARAPPE-CE PAUID F.M. TORTE, CLOVIS V. BARRÓNDES D DUOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARIZO DA SEQUÊNCIA A.S SORTA, A.N. SIAI, F.V.P. PACILÍD E A. RÍDEDO SASPECTOS GEOQUÍMICOS DE SI ÁVENDA VERGES VIARGESTIMA VARGESTIMA VARGESTIMA VARGESTIMA VARAGESTIMA VARAGESTIMA SUL CARANDARE D	P3	NEW C-ISUTOPE CHEMOSTRATIGRAPHIC EVIDENCE SUPORTING A TERMINAL PROTEROZOTC PELAGIC SEDIMENTATION
 SOTOPOS 'DE' CARBONO'E 'ELEMENTOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANCO: NOTAS PRELIMINARES' MAIORES' MAIORES' NA SERVICIA CONCENTRAL DE LIMINARES' MARIND'A, SINA FIINO, A. N. SIAI, Valderez P, Ferreira, SIIVana D, S. Barros CARBON AND OXYCEN ISOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CEARÁ LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL SIIVana D, S. Barros and A.N. Siai ISOTOPOS DE CARBONO E OXICENIO EM FORMINIFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGENIO UNA PLATAFORMA CONTINENTAL DO CEARA- BRASIL Wanessa S. Marques, A.N. Siai, George S.S. Freire, Edelmar A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXICENIO EM FORMINIFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGENIO DU DOSTE (M1). SW DO CRATON MARZÓNICO JOSÉ BANdeïa Cavalcante Silva Júnio VARLAÇOES: PALEOCEANOCRÁFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANÁLISE DE RORINGP RAMOS VERLAÇOES: PALEOCEANOCRÁFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANÁLISE DE RORINGP RAMOS VEGOULÍNICA ISOTOPICA DE CARBONO E OXICENIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS A ELLUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES GEOQUÍMICA ISOTOPICA DE CARBONO FO OXICENIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS A ELLUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DO PARANA Shell SAUZA LOS CARBONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERFERTACION GOLOGICA A.J. TOSEIL, F.G. AREÑDAZE A, N. SIAI, J.N. ROSSI, VILÁRED E, FERREIRA, RARANA, C.G. GAUENE AS SORRO, A.N. SIAI, F.V.P. PORUÍNO A RIBERIO DOLOMITICOS COM NODULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA ARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. SORRO, A.N. SIAI, F.V.P. PORUÍNO A SIALO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. SORRO, AN. SIAI, F.V.P. PORUÍNO A MARMORES DOLOMITICOS COM NODULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA ARANDARE ISOTOPOS DE CARBONZE O AL		luan C. Silva A.N. Sial Valderez P. Ferreira
 MARANCO: NOTAS PRELIMINARES Marinho A. Silva Fillo, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira, Silvana D. S. Barros CARBON AND OXYGEN ISOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CEARA LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL Silvana D. S. Barros and A.N. Sial ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO EM FORAMINIFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGENIO NA PLATFORMA CONTINENTAL DO CEARA- BRASIL Wanessa S. Marques, A.N. Sial, George S.S. Freire, Edelmar A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO DE ARENITOS CARBONATICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DOESTE (MT), SW DO CRATON AMAZÔNICO VARIAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FORMMINIFEROS PLANCTONICOS E ISOTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo, P. Ramos CECQUÍMICA 19010CA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUIS C.M. Carmona QUINICOSTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-RF, ESTADO DO PARANA Sheila Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-RF, ESTADO DO PARANA Sheila Souza LIS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-RF, ESTADO DO PARANA Sheila Souza LIS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-RF, ESTADO DO PARANA Sheila Souza LIS CARBONATOS ME LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POCO FP-07-RF, ESTADO DO PARANA Sheila Souza LIS CORDOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCARIO BARROSO, MEGASSOURCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. SIAI, F.V.P. Paciulto R. ANSI, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCARIO DE AROSO, MEGASSOURCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. SIAI, F.V.P. Paciulto e A.	P4	ISÓTOPOS DE CARBONO E ELEMENTOS MAIORES NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO
 Marinho A. Silva Filho, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira, Silvana D. S. Barros CARBON AND OXYGEN ISOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CLARA LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL Silvana D.S. Barros and A.N. Sial ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO EM FORAMINIFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGÊNIO NA PLATAFORMA CONTINENTAL DO CEARA- BRASIL Wanesas S. Marques, A.N. Sial, George S.S. Freier, Edelmar A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO DE ARENITOS CARBONATICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL D'OESTE (MT), SW DO CRATON MANZÔNICO José Bandeira Cavalcante Silva Junior VARIAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FORAMINIFEROS PLANCTONICOS E ISOTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos GEOQUÍMICA ISOTOPICA DE CARBONO F OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES GEOQUÍMICA ISOTOPICA DE CARBONO F OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUIS, C.M. Carmona QUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Sheila Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMACIÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Sheila Souza LISO TOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCARO BARROSO, MEGASEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. SIal, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A, Parada, C. Gaucher JATOBOS DE CARBONA E OXIGÊNIO NO CALCARO BARROSO, MEGASEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. SIAI, F.V.P. Paclulo e A. RIbeiro ASPECTOS ECONDE OXIGENIO NO CALCARO BARROSO, MEGASEQUENCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. SIAI, F.V.P. Paclulo e A. RIbeiro ASPECTOS GEOQUÍMICAS DE MARMARES DOLOMÍ		MARANCÓ: NOTAS PRELIMINARES
 CARBON AND OXYGEN ISOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CEARA LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL SIVOTOPOS DE CARBONNO E OXIGÉNIO DE RAREASIL WARESSA S. MARQUES, A.N. SIAI, GEORGE S.S. FREIPE, Edelmart A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÉNIO DE ARAR BRASIL Wanessa S. Marques, A.N. SIAI, George S.S. Freire, Edelmart A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÉNIO DE ARARMENTOS CARBONATICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASOL DOESTE (MT), SW DO CRATON MAAZÓNICO Joned T. MANDALAGATORIA DE VALIGACIANTE SUBJORIO E A CRADAVISO A MARCEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANALISE DE FORMINIFEROS PLANCTÓNICOS E ISOTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos GEOQUÍMICA ISOTOPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E A GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUIS C.M. Carmona OUMIGESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella SOUZA USO CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella SOUZA LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella SOUZA LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella SOUZA LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BARCOSO, MEGASSEOUÊNCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A, Sarra, A.N. SIAI, F.V.P. PACIUIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEOUÊNCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A, Sarra, A.N. SIAI, F.V.P. PACIUIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEOUÊNCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A, Sarra, A.N. SIAI, F.V.P. PACIUIO E A ARBERTO DO MODULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NODULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA ASPECTOS GEOQUÍMICOS DE MARMORES DOLOMÍTICOS COM NODULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA	_	Marinho A. Silva Filho, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira, Silvana D. S. Barros
 BIVARB US, Bartos and A.N. Stall ISOTOPOS DE CARBOND E OXIGÊNIO EM FORAMINÍFEROS - PRODUTIVIDADE ORGÂNICA E DEMANDA POR OXIGÊNIO NA PLATAFORMA CONTINENTAL DO CEARA- BRASIL Wanesas S. Marques, A.N. Sial, Gorge S.S. Frier, Edelmar A. Menor ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO DE ARENITOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZÓICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DOESTE (MT), SV DO CRATON MAZONICO José Bandeira Cavalcante Silva Junior VARIAÇÕES PALEOCEANOGRAFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FORAMINIFEROS PLANCTÓNICOS E ISOTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos GEOQUÍMICA ISOTOPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES Luis C. M. Carmona QUÍMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Sheila SOUZA LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Sheila SOUZA LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Sheila SOUZA LOS CARBONATOS DE LA FORMACIÓN PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. Sobali, F.G. Recolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher ISÓTOPOS DE CARRONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUEÑCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Serna, A.N. Sial, F.V.P. Paciluio e A. RIbeiro ASPECTOS GEQUÍMICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NODULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVUCANO-SEDUIBENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga M. Mayai, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira	P5	CARBON AND OXYGEN ISOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CEARA LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL
 IDA DIA DE CARDONE CONTORNED DA LON COMUNENT LOSS ET NOBBET DADA EN CONTRACT DA LON CARDENT DADA EN CONTRACTAL DO CEARA- BRASIL Edelmar A. MENOT INSTOPOS DE CARDONE O EXIGÊNIO DE ARENTIOS CARBONATICOS NEOPROTEROZÓICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DOESTE (MT), SW DO CRATON AMAZONICO JOBESTE (MT), SW DO CRATON AMAZONICO SOTOPIOS DE CARBONO E O XIGÊNIO DE ARENTOS CARBONATICOS NEOPROTEROZÓICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL DOESTE (MT), SW DO CRATON AMAZONICO VARIAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FORMIMIFEROS PLANCTÓNICOS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos GEOQUÍMICA ISÓTOPICA DE CARBONO E O XIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUIS C. M. Carmona QUIMIOSTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shella SOUZA LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ SNEILE, F. A. CAGONZA: A. N. SIAI, J.M. ROSSI, VAIderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO INCALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUENCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A. SSERTA A. N. SIAI, F.Y. P. RedIUIDE A. RIbEITO ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NODULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA A SECONSERTA LA N. SIAI, FY. P. REDIUDE A ARDEITO PABLO F.M. TORTES, CLOVÍS V. PARENTE, A N. SIAI, A CARAPCES PAUO F.M. TORTES, CLOVÍS V. PARENTE, A LA CARAPCES PAUO F.M. TORTES, CLOVÍS V. PARENTE, A N. SIAI AND VALGARES TU. V. VEYESIMO PAUD F.M. TORTES, CLOVÍS V. PARENTE, A N. SIAI AND VALGARETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES	D6	SIVANA D.S. BARTOS AND A.N. SIAI
 Wanessa S, Marques, K.N. Slai, George S, S. Freire, Telefinar A, Menor P7 ISOTOPOS DE CARBONIO E OXIGÊNIO DE ARENITOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL D'OESTE (MT), SW DO CRATON AMAZÓNICO José Bandeira Cavalcante Silva Junior VARIAÇOES PALEOCEANOGRÁFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FORAMINIFEROS PLANCTÓNICOS E ISOTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P, Ramos P9 GEOQUÍMICA I SOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES Luis C, M. Carmona P10 QUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza P11 LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza P12 ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A J. Toselli, F.G. Aceñolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher P12 ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÂNCI DE BARGOSO, MEGASSEQUENCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Serra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. RIbeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE CACARPE-C.C P340 F.M. Torres, Clavis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Verissimo P14 BEACHROCKS OT THE STATE OF ALAGOAS, BRAZLI: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira O CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARIA'.HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. MUTUAga O LABORATORIO DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGCZ	10	NA PLATAFORMA CONTINENTAL DO CEARÁ- BRASIL
 P7 ISOTOPOS DE CÀRBONO E OXIGÊNIÓ DE ARENITOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZOICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL D'OESTE (MT), SW DO CRATON NAMAZONICO José Bandeira Cavalcante Silva Júnior P8 VARIAÇÕES PALEOCEANOGRÁFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVÉS DA ANÁLISE DE FORAMI NIFEROS PLANCTONICOS E ISOTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos PG GEOQUÍMICA I SOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES OUMINICSTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella Souza P10 OUMINIOSSTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella Souza P11 LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANA Shella Souza P12 ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NUCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACION GEOLOGICA A.J. TOSRII, F.G. Aceñolaza, A.N. Sial, J.N. ROSI, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher P13 SOFDOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÂRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Serra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. RIbeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clovis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Verissimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Nubia C. Guerra, Eiga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P14 OLABORATORIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial O CABRONTARIO O THE CARRAPE-CE Nubia C. Guerra, Eiga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF		Wanessa S. Margues, A.N. Sial, George S.S. Freire, Edelmar A. Menor
 D'OESTE (MT), SW DO CRATON AMAZONICO José Bandeira Cavalcante Silva Junior VARIAÇÕES PALEOCEANOGRÀFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVÉS DA ANÀLISE DE FORAMINIFEROS PLANCTÓNICOS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos GEOULMICA ISOTOPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS A ELUCIDAÇÃO DA ORIGÊM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES Luis C. M. Carmona OULMICESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Sheila Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMACIÓN IPUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A. J. Toselli, F.G. Acenolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher ISTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARADAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciullo e A. Ribeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clovis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Verissimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Nubia C. Guerra, Eiga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SATTA MARIA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. MURUaga 10 ADORATORIO DE ISOTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTOPICA NO BRASIL A.N. Sial A.N. Sial 10 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. GAUCHATION DE TROMARTANANCES, NW ARGENTINA) C.M. MURUAga 10 CABORATORIO DE ISOTOPOS ESTÁVEIS NA UF	P7	ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO DE ARENITOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZÓICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL
 José Bandeira Cavalcante Silva Junior VARIAÇÕES PALEDCEANOGRAFICAS NA MARGEM CONTINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANÁLISE DE FORAMINIFEROS PLANCTÓNICOS E ISÓTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos GEOQUÍMICA ISÓTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELLICIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES Luis C. M. Carmona OUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACIÓN QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. TOSSIL, F.V.P. Paclullo e A. RIbeiro STOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paclullo e A. RIbeiro ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo FM. Torres, Cióvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. MURUAGA O LABORATORIDO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEAR		D'OESTE (MT), SW DO CRATON AMAZÔNICO
 VARIAÇÕES PALEÜCERANOGRAFICAS NA MARGEM COMINENTAL BRASILEIRA ATRAVES DA ANALISE DE FORAMINIFEROS PLANCTÔNICOS EL ISÓTOPOS ESTÁVEIS Rodrigo P. Ramos GEOQUÍMICA ISOTOPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES Luis C. M. Carmona OUIMICESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shenia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shenia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shenia Souza Soco CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shenia SOUZA Senra, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulo e A. RIbeiro ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVUCLANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC CVIENCES Núbia C. Guerra, Elga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARIA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C. MURUAGATHICAS OPA STAVATOLOTOPOS ESTÁVEIS	DO	José Bandeira Cavalcante Silva Júnior
 Rodrigo P. Ramos Rodrigo P. Ramos GEOQUÍMICA ISOTÒPICA DE CARBONO E OXIGÈNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONATICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUÍS C. M. Carmona QUÍMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMAÇÃO INVOLVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. Solal, FV.P. Pacilulo e A. RIBERO ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, CIÓVIS V. Parente, A. N. SIal, e César U. V. Veríssimo BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZILI: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES NÚDIA C. Guerra, Elga .M. Mayal, A.N. SIal and Valderez P. Ferreira CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga O LABORATORIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. SIal CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES	P8	VARIAÇUES PALEUCEANUGRAFICAS NA MARGEM CUNTINENTAL BRASILETRA ATRAVES DA ANALISE DE
 P9 GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUÍS C. M. Carmona P0 QUÍMICATISOTOPICA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shelia Souza P11 LOS CARBONATOS DE LA FORMACIÓN PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. TOSelli, F.G. Acenolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher P13 ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUENCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. Ribeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P18 BACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES NÚDIA C. Guerra, Elga. M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P19 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P14 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCION DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO María G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O EIga M. Mayai, A.N. Siai Valderez P. Ferreira: MATA FISHER, BARDARA PINHEIRO P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISOTOPOS E		Rodrigo P. Ramos
 ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS PRELIMINARES LUIS C. M. Carmona QUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Sheila Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. Toselli, F.G. Acenolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher SOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. Ribeiro ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARIA-HUALFIN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. MUruaga O LABORATORIO DE ISOTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTOPICA NO BRASIL A.N. Sial CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. GAUCher RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO MARIA G. Mayai SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTRESI DES LAMARCK, 1816 P10 ANAUSE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISOTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREGIDES	P9	GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DE CARBONO E OXIGÊNIO E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS APLICADAS À
 PRELIMINARES Luis C. M. Carmona QUIMIOESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Shella Souza LOS CARRONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A. J. Toselli, F.G. Aceñolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. Ribeiro ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. TORTES, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Nubia C. Guerra, Elga .M. Maÿal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. MUruaga O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher CRECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y.PC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO MAria G. Maya SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE CE O Elga M. Mayai, Valderez P. Ferreira: MARA FISHER, BArbara PINheiro PANLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPECIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816		ELUCIDAÇÃO DA ORIGEM DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS DA REGIÃO DE FAGUNDES-ITATUBA (PB): DADOS
 Luis C. M. Carmona QuilviloESTRATIGRAFIA DA FORMAÇÃO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARANÁ Sheila Souza LOS CARBONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. Toselli, F. G. Aceñolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUENCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciullo e A. Ribeiro ASPECTOS GEOQUÍNICOS DOS MARMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga .M. Maÿal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga O LABORATORIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher SCERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPECIES AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISOTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPECIES PARA EL CUATERNARIO TARDIO Mara G. Mayai: A.N. Siai: Valderez P. Ferreira; Mara FISNEr, Bárbara PINheiro ANALISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISOTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816		PRELIMINARES
 Pho Culmides TRATIGRAPHICA DA PORMAÇÃO TRATI COM BASE NO POÇO TP-07-PR, ESTADO DO PARAMA Sheila Souza P11 LOS CARBONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. Toselli, F.G. Aceñolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher P12 ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciullo e A. Ribeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. TOTRE, CIÓXIS V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga .M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATORIO DE ISOTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P14 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISOTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCX, 1816 P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES PE FERRIA; A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE:	D10	Luis C. M. Carmona
 P11 LOS CARBONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. Toselli, F.G. Acenolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher P12 ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÉNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. Ribeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maya); A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P10 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MARMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA<td>PIU</td><td>QUIMIDESTRATIGRAFIA DA FORMAÇAO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARAMA Sheila Souza</td>	PIU	QUIMIDESTRATIGRAFIA DA FORMAÇAO IRATI COM BASE NO POÇO FP-07-PR, ESTADO DO PARAMA Sheila Souza
 INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA A.J. Toselli, F.G. Aceñolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher P12 ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. Ribeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Nubia C. Guerra, Elga .M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATORIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Mayai P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE CE 0 Elga M. Mayai, Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISOTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉC	P11	LOS CARBONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA, ARGENTINA: CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E
 A.J. Toselli, F.G. Acenolaza, A.N. Slal, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher P12 ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÉNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Slal, F.V.P. Paciulio e A. Ribeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. TOTRES, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga M. Mayal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO María G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maýal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISOTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 PATE FISNEr, Elga M. Mayal, Valderez P. Ferreira; A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 PATE FISNEr, Elga M. Mayal, Valderez P. Ferreira; A.N. Sial		INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA
 P12 ISOTOPOS DE CARBONO E OXIGENIO NO CALCARIO BARROSO, MEGASSEQUENCIA CARANDAI, SUL DE MINAS GERAIS A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. Ribeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga .M. Maýal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maýal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maýal, Valderez P. Ferreira; Asna Fisner, Bárbara Pinheiro P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		A.J. Toselli, F.G. Aceñolaza, A.N. Sial, J.N. Rossi, Valderez P. Ferreira, R. Alonso, Miguel A. Parada, C. Gaucher
 A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paculio e A. Ribeiro P13 ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga .M. Mayai, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Siai P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿai; A.N. Siai; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTRESI CAMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTRESI CAMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTRESI AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTRESI AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTRESI CAMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARE UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTRES LAMARCK, 1816 Mara FISNER, EIGA M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARB	P12	ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS
 P13 ASPECTIOS GEODOTIMENTAR DE ACARAPE-CE Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga .M. Maÿal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMARCK, 1816 P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	D1 2	A.S. Senra, A.N. Sial, F.V.P. Paciulio e A. Ribeiro
 Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga .M. Maýal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maýal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	PI3	ASPECTOS GEOQUIMICOS DOS MARMORES DOLOMITICOS COM NODOLOS DE QUARTZO DA SEQUENCIA METAVUICANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE
 P14 BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga .M. Maÿal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara FISNEr, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTAL ES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		Paulo F.M. Torres, Clóvis V. Parente, A. N. Sial, e César U. V. Veríssimo
 EVIDENCES Núbia C. Guerra, Elga .M. Maýal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maýal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maýal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	P14	BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC
 Núbia C. Guerra, Elga .M. Maýal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maýal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREDIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maýal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		EVIDENCES
 P15 CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. Muruaga P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira; A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	545	Núbia C. Guerra, Elga .M. Maÿal, A.N. Sial and Valderez P. Ferreira
 P111 DANTA MARTA-HUALFIN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW ARGENTINA) C.M. MURUAGA P12 C.M. MURUAGA P13 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P14 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virginio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	P15	CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF
 P16 O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maýal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		C.M. Muruada
 A.N. Sial P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	P16	O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS NA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL
 P17 CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		A.N. Sial
 C. Gaucher P18 RECONSTRUCCÍON DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NÚCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	P17	CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY
 P18 RECONSTRUCCIÓN DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECOATORIAL A PARTIR DE LOS NUCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDIO Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	D10	C. Gaucher
 Maria G. Maya P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	PI8	RECONSTRUCTION DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EM EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NUCLEOS
 P19 SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		Maria G. Mava
DE C E O Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA	P19	SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS
 Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		DE C E O
 P20 ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE PORITES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		Elga M. Maÿal; A.N. Sial; Valderez P. Ferreira; Mara Fisner, Bárbara Pinheiro
 ESPECIE PORTIES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fisner, Elga M. Maÿal, Valderez P. Ferreira, A.N. Sial P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 	P20	ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA
 P21 EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACION DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARBONO PARA AVALIAR CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA 		ESPECIE PORTES ASTREOIDES LAMARCK, 1816 Mara Fichar - Elga M. Maïjal, Valdaraz D. Farraira, A.N. Sial
CONDICIONES PALEOAMBIENTALES Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA	P21	IVIALA FISHEL, EIGA IVI. IVIAYAL, VAIUELEZ P. FEHELIA, A.N. SIAL EL PALEOLAGO APTIANO DE ARARIPE: APLICACIÓN DE ISOTOPOS DE OXIGENO E CARRONO DADA AVALLAD
Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA	121	CONDICIONES PALEOAMBIENTALES
P22 CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA		Virgínio H. Neumann, Edmilson S. de Lima, Luís Cabrera, José A. Barbosa, Maurílio A. de Moraes
	P22	CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORE DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA

BORBOREMA, NORDESTE DO BRASIL Maria Clélia A. Barreto, Valderez P. Ferreira, A.S. Sial, José Mauricio S. Rancel e Cândido V. Moura

Sequ	unda feira SESSÃO TECNICA – GEOQUÍMICA ANALÍTICA
5	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P23	METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTOS FLUVIAIS DE UMA ÁREA MINERALIZADA NO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL
024	Maria Jimena Andreazzini Sedadacão de cet ² de de dicomatometria em amostras ceológicas
P24	SEPARAÇAU DE FEIT - FEIT POR DICROMATOMETRIA EM AMOSTRAS GEOLOGICAS Vilma S. Bazarra, Valdaraz D. Farraira a A.N. Sial
P25	IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA NO NEG-LABISE, UFPE, PARA SEPARAÇÃO DE RB E SR PARA DETERMINAÇÕES ISOTÓPICAS
P26	VIIMA S. Bezerra, Valderez P. Ferreira e A.N. Sial RAMAN MICROPROBE APPLIED TO GEMSTONE AND JEWEL IDENTIFICATION
P27	ANÁLISE DE OURO, PLATINA, E PALÁDIO VIA FIRE ASSAY – UMA ABORDAGEM SUCINTA
000	DESENIVALVIMENTA DE ANÁLISES DE SALAS DADELLADESCÊNCIA DE DALAS Y: LAMID DEDADTAMENTA DE
FZ0	GEOLOGIA-LIEPR
	Joaniel M. Martins, Luciane L. Prado, José Manoel R. Neto, Elisiane R. Pescini
P29	DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DOS ISÓTOPOS DE RÁDIO EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS POR ESPECTROMETRIA GAMA
	NATURAL DE ALTA RESOLUÇÃO
	Fábio O. Lucas, Rosana N. Santos e Fernando B. Ribeiro,
Segu	unda feira SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA DOS DEPÓSITOS MINERAIS
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P30	TRANSFERENCIA DE ELEMENTOS QUIMICOS DO CICLO ROCHA-SOLO-AGUA-SEDIMENTO DE CORRENTE RELACIONADOS ÀS MINERAÇÕES DE URÂNIO DE LAGOA REAL PGAGEM LAGOA REAL
D21	JOSE ETASMO DE UNIVEITA
P31	CARACTERIZAÇÃO FACIOLÓGICA DO FILITO BRANCO DA REGIÃO DE TIAPEVA-SP
P32	TRANSFORMAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DOS MÁRMORES DA FAIXA ITAIACOCA ASSOCIADOS A ZONAS DE CISALHAMENTO
	Camila C. Medina, José R. Neto, e Lincoln Lopes
P33	MINERALIZAÇÃO AURÍFERA DE POSSE, MARA ROSA, GOIÁS: DADOS QUÍMICOS DO MINÉRIO
	Nely Palermo
P34	CARACTERISTICAS QUIMICAS DA GENTHELVITA QUE OCORRE NO BRASIL: COMPARAÇÃO ENTRE AS OCORRENCIAS NOS GRANITOS DA SUBPROVÍNCIA ESTANÍFERA DE GOIÁS E NA MINA DO PITINGA, AMAZONAS
DDE	MONICA E. FIEIRAS, AGRIANA C. HOLDE, HILLON T. COSLI E NISON F. BOLEINO CARACTERIZAÇÃO E ORICEM DAS ECOMAÇÃES ECORÉFERAS E DOS VISTOS CRAEITOSOS DO CRUDO ESTRONDO NA
P30	REGIÃO DE XAMBIOÁ/ARAGUANÃ-TO W S.P. Sousa e Basile Kotschoubev
P36	UTILIZAÇÃO DE MINERAIS NORMATIVOS DA FÁCIES XISTO VERDE - UMA FERRAMENTA PARA QUANTIFICAR A INTENSIDADE DE ALTERAÇÃO HIDROTERMAL QUE PODE INDICAR A PRESENÇA DE MINERALIZAÇÕES, DADOS PRELIMINARES
	Magda Teresinha Guimarães e Gilberto José Machado
P37	FLUID INCLUSIONS IN OPAQUE MINERALS: AN ALTERNATIVE SYSTEM OF NIR AND SWIR MICROSCOPIC AND
	MICROTHERMOMETRIC STUDIES COMPLEMENTED WITH X-RAY ANALYSIS USING SYNCHROTRON RADIATION
	Francisco J. Rios, James V. Alves, Carlos A. Perez, Eden C. Costa, Carlos A. Rosiere, Kazuo Fuzikawa, Jose M.C. Neves,
020	Alexandre O. Chaves, Sonia P. Prates, Raul E. Bartio, Ana K. Passos, Aurelio S. Souza e Wherineia C. Dias Aspectos, ceníticos do todázio, impedial das Minas do Vedmetidão. E UC oudo deto Mic
F 30	Ariana Cristina S. Almeida, Desa M. S. Ballo, e Antonio I. Candini
P39	DEPÓSITO DE OURO DO GARIMPO DO EDU EM NOVA SANTA HELENA/MT – CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SUAS
	Patrícia A. Nalon, Cleciani Comelli, Maria F.F. Batata, Javme A.D. Leite, Antônio I.P. Barros, Maria 7.A. Souza, Ângelo
	A.S. Santos e Talita Menezes
P40	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FLUIDOS MINERALIZANTES DA CRIOLITA DE PITINGA – AM
	Ronchi, L.H., Bastos Neto, A., Minuzzi, O. R. R. Althoff, F. J., Weber, M. L., Gedoz, S.
P41	AVALIAÇÃO DE DADOS GEOQUIMICOS NA CHAPADA DIAMANTINA OCIDENTAL (BA), PROJETO IBITIARA, RIO DE
	CONTAS
	José Erasmo de Oliveira e Valmir R. da Silva

01 de novembro 2005, terça feira

APRESENTAÇÕES ORAIS

Terça feira	SIMPÓSIO – GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
	Coordenador: Pierre Sabaté
	Local: sala Forró
08:30 - 08:50	AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM SÓLIDOS EM SUSPENSÃO E PERFIS DE SEDIMENTOS DE
	FUNDO NO LAGO PURUZINHO, AMAZÔNIA OCIDENTAL
	Ronaldo de Almeida, Ronaldo C. Oliveira, João P.O. Gomes, Elisabete L. Nascimento, Dario P. Carvalho,
	Wanderley R. Bastos, José V.E. Bernardi e Paulo M. B. Landim
08:50 – 09:10	ROLE OF THE FLOODPLAIN LAKES IN THE TRACE ELEMENT DYNAMICS
	Patrick T Seyler, J. Viers, G. Barroux, M. Pinelli, G.R. Boaventura
09:10 - 09:30	METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS ALUVIONARES E EM SUSPENSÃO NO RIO RIBEIRA DE IGUAPE – SP
	Valéria Guimarães e J. B. Sígolo
09:30 - 09:50	RELAÇÃO ENTRE O AMBIENTE DEPOSICIONAL E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SISTEMA AQÜÍFERO
	GRANULAR CENOZÓICO DE PORTO ALEGRE, RS
	Larissa Ramage, Ari Roisenberg e Antonio Pedro Viero
09:50 – 10:10	CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DA BACIA DO RIO JORDÃO, REGIÃO CENTRO-SUL DO ESTADO DO
	PARANÁ
	André V. L. Bittencourt, E.C. Hindi, E.F. Rosa Filho e S.M. Alberti
10:10 – 10:30	Intervalo para café
10:30 – 10:50	ESTIMATIVA DA PRESENÇA DE NITRATOS NA ÁGUA UTILIZADA NOS BEBEDOUROS DO CAMPUS DA UFRN
	Reinaldo A. Petta, Ludmagna P. Araújo, Raquel.F.S. Lima, Cynthia R. Duarte
10:50 – 11:10	GEOQUÍMICA DE RIOS DE ÁGUA BRANCA NA AMAZÔNIA: INCOMPATIBILIDADE CLIMÁTICA E DEPENDÊNCIA
	DA BACIA SEDIMENTAR IMATURA
	Marcondes L. Costa, J.A.R. Rego, H.D.F. Almeida, B. Carneiro, C. Moura e A.T. Carvalho
11:10 – 11:30	MIGRATION OF RADIUM IN GROUNDWATER AT ARAXÁ, MINAS GERAIS (BRAZIL)
	Luis Henrique Mancini e Daniel Marcos Bonotto
11:30 – 11:50	ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE METAIS TRAÇOS NUM LAGO URBANO DA REGIÃO AMAZÔNICA – ÁGUA
	PRETA (BELÉM-PARÁ)
	Giselle Queirós, Gundisalvo P. Morales, Evaldo Luiz G. Espíndola e Giselle G. Parise
16:00 – 17:00	Sessão Painel
17:00 – 18:00	Conferência: TRACE ELEMENTS IN RIVER WATERS
	Palestrante convidado: Bernard Dupré
	Coordenador: Pierre Sabaté
	Local: Sala Maracatu

Terça feira	SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA ORGÂNICA E DO PETRÓLEO Coordenador: Eugenio V. Santos Neto Local: sala Pastoril
08:30 - 08:50	MISTURA DE PETRÓLEOS LACUSTRES E MARINHOS: EFEITOS SOBRE OS PARÂMETROS GEOQUÍMICOS José Roberto Cergueira, E.V. Santos Neto, J.V.P. Guzzo
08:50 - 09:10	PARÂMETROS GEOQUÍMICOS NA AVALIAÇÃO DE CONTAMINAÇÃO POR HIDROCARBONETOS NA BAÍA DE GUANABARA
09:10 – 09:30	Edeleuza Oliveira, J.G. Mendonça Filho, G.M. Cioccari CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DO APORTE DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SISTEMAS COSTEIROS: COMPOSIÇÃO DE HIDROCARBONETOS BIOGÊNICOS EM FOLHAS DE MANGUE E M. Belligotti, Benato S. Carreira e M.L.G. Soares
09:30 - 09:50	GEOQUÍMICA ORGÂNICA DO EOCRETÁCEO DA BACIA POTIGUAR: IMPLICAÇÕES PALEOAMBIENTAIS E PALEOCLIMÁTICAS
09:50 - 10:10	CARACTERIZAÇÃO ORGANOFACIOLÓGICA DO PRINCIPAL HORIZONTE POTENCIALMENTE GERADOR DA BACIA DO PARANÁ: FORMAÇÃO IRATI
	Igor VA. F. Souza, J.G. Mendonça Filho e T.R. Menezes
10:10 - 10:30	Intervalo para café
10:30 – 10:50	MONITORAMENTO GEOQUIMICO DE COMPOSTOS ORGANICOS EM ZONA DE PERFURAÇÃO DE POÇO DE PETRÓLEO – BACIA DE CAMPOS, BRASIL
10:50 – 11:10	Giovani Cioccari, M.C.R. Peraida, A.L. dos santos, I.M. Pizzolato e J.H.Z. Santos DISTRIBUIÇÃO DAS FÁCIES ORGÂNICAS DO SISTEMA DE RIFTES DO TUCANO CONTROLADAS PELO PREENCHIMENTO AXIAL E SUBSIDÊNCIA TECTÔNICA
11:10 – 11:30	DIFERENCIAÇÃO DE ÓLEOS MARINHOS E LACUSTRES COM O USO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE HIDROGÊNIO EM <i>N</i> -ALCANOS
11:30 – 11:50	EUgenio V.S. Neto, J.R. Cerqueira, M.D. Rangel e J.V.P. Guzzo ACRITARCOS E PRASINÓFITAS: CONTRIBUIÇÃO COMO MATÉRIA PRIMA DE RESERVAS PETROLÍFERAS E FERRAMENTA NA SUA PROSPECÇÃO Tareza Regipa Cardoso
11:50 – 12:10	HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA LAGOA DE BAIXO, PÓLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ – RN / BRASIL: EVOLUÇÃO AMBIENTAL DE COMPOSTOS ALIFÁTICOS E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS Eraphin S. Mondos o Cormano M. Júnior
12:10 -12:30	ESTUDO DOS BIOMARCADORES DE PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA LAGOA DE BAIXO, PÓLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ – RN / BRASIL Franklin S. Mendes e Germano M. Júnior
16:00 - 17:00	Sessão Painel
17:00 – 18:00	Conferência: TRACE ELEMENTS IN RIVER WATERS Palestrante convidado: Bernard Dupré Coordenador: Pierre Sabaté
	Local: Sala Maracatu

Terça feira	SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Coordenador: Marcio M. Pimentel
	Local: sala Frevo
08:30 – 08:50	BASALTS FROM INTRA-TRANSFORM RIDGES WITHIN THE ST PAUL FRACTURE ZONE, EQUATORIAL ATLANTIC: EVIDENCE FOR RECYCLED CRUSTAL MATERIAL WITHIN THE UPPER MANTLE
08:50 - 09:10	Christophe A.M. Hemond, A. Le Faouder, A. Cadoux, T. Juteau and C. Bollinger MAPEAMENTO DE RADIOELEMENTOS NA ÁREA DO PROJETO RIO PRETO (GO)
09:10 - 09:30	Cynthia R. Duarte, Daniel M. Bonotto e Reinaldo A. Petta AS IDADES DOS TERRENOS GRANITO – GREENSTONE DA REGIÃO DE MANICA, CENTRO DE MOÇAMBIQUE. ALGUMAS IMPLICAÇÕES TECTÔNICAS E METALOGENÉTICAS Manoel Serrano Pinto, Colombo C.G. Tassipari e Estêvão Sumburane
09:30 - 09:50	AGE, PROVENANCE AND METAMORPHISM OF THE SURUBIM COMPLEX (EASTERN BORBOREMA PROVINCE, NE BRAZIL): A LA-ICP-MS STUDY
09:50 - 10:10	A METODOLOGIA SM-ND E A PETROGÊNESE DE COMPLEXOS MÁFICO-ULTRAMÁFICOS: EXEMPLOS DA FAIXA BRASÍLIA, BRASIL CENTRAL, E DAS SIERRAS PAMPEANAS DE CÓRDOBA, ARGENTINA Márcio M. Pimentel, Mónica P. Escayola e César F. Ferreira Filho
10:10 - 10:30 10:30 - 10:50	Intervalo para café CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS ROCHAS CARBONÁTICAS NEOPROTEROZÓICAS DO MATO GROSSO DO SUL E PARAGUAL
10:50 – 11:10	Umberto G. Cordani, D.M. de Oliveira e P.C. Boggiani ASSINATURA ISOTÓPICA DE PB DOS "SEDIMENTOS" DA LAGOA DA VIRAÇÃO, ARQUIPÉLAGO DE FERNANDO DE NORONHA
	Marly Babinski, S.M.C.L. Gioia, I.R. Ruiz, S.M.B. Oliveira, L.C.R. Pessenda, S.E.M. Gouveia, , A. Siffedine, E. Menor, R.C. Cordeiro, M.P. Ledru
11:10 – 11:30	REGISTRO HISTÓRICO DOS ISÓTOPOS DE PB EM SEDIMENTOS DO MANGUE SUESTE NO ARQUIPÉLAGO DE FERNANDO DE NORONHA, BRASIL
	S. Gioia, Marly Babinski, LC.R Pessenda, S.M.B. Oliveira, I. Ruiz, S.E.M. Gouveia, A. Siffedine, E. Menor, R. C.
11:30 - 11:50	GEOCHEMISTRY OF THE JURASSIC –EARLY CRETACEOUS MAFIC DYKE SWARMS ALONG THE COAST OF CENTRAL CHILE (33-33°45´S)
16.00 17.00	Miguel A. Parada, C. Creixell and D. Morata
17:00 - 18:00	Conferência: TRACE ELEMENTS IN RIVER WATERS
	Palestrante convidado: Bernard Dupré Coordenador: Pierre Sabaté
	Local: Sala Maracatu
Terça feira	SESSÃO TÉCNICA – HIDROGEOQUÍMICA Coordenador: George S Freire
14:00 - 14:20	AVALIAÇÃO HIDROQUÍMICA E HIDROGEOQUÍMICA DO CORPO DE ÁGUA DO RIO GUANDU, RIO DA GUARDA E RIO ITAGUAÍ – ESTADO DO RIO DE JANEIRO – BRASIL Ernest Ramiarina
14:20 - 14:40	MOBILIZAÇÃO DE ARSÉNIO NATURAL PARA AS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DEVIDO À PRESENÇA DE COMPOSTOS DE CARBONO ORGÂNICO: UM ESTUDO PRELIMINAR
14:40 - 15:00	CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DOS MANANCIAIS SUBTERRÂNEOS E SUPERFICIAIS NA REGIÃO DO BAIXO JAGUARIBE – MUN. DE ITAIÇABA – CE
15:00 – 15:20	A.B. Adriana, D.F. Gomes, George S.S. Freire e R.O. Reis ESTUDO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM SÓLIDOS EM SUSPENSÃO NO ALTO RIO MADEIRA (AMAZÔNIA OCIDENTAL)
15:20 – 15:40	José V.E. Bernardi, Wanderley R. Bastos, João P.O. Gomes e Paulo M.B. Landim DESCARGAS DE COBRE E ZINCO NO MATERIAL EM SUSPENSÃO DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE (CE, NORDESTE DO BRASII
	Francisco J.S. Dias, Rozane V. Marins e Luís P. Maia
15:40 - 16:00 16:00 - 17:00	Intervalo para café Sessão Painel
17:00 – 18:00	Conferência: TRACE ELEMENTS IN RIVER WATERS
	Palestrante convidado: Bernard Dupré
	Local: Sala Maracatu

Terça feira	SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA DOS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO
	Coordenadora: Sonia B. Oliveira
	Local: Sala Forró
14:00 - 14:20	MASS BALANCE FROM CHLORITIC ALTERATION ZONES ASSOCIATED TO MESOPROTEROZOIC KUROKO-TYPE PALEO-HYDROTHERMAL SYSTEMS FROM THE SERRA DO ITABERABA GROUP, SÃO PAULO, BRAZIL Annabel Pérez-Aguilar e Caetano Juliani
14:20 - 14:40	GEOQUÍMICA DOS ARGILOMINERAIS EM ROCHAS BASÁLTICAS COM MINERALIZAÇÃO DE AMETISTA - REGIÃO DO ALTO URUGUAI/RS-BRASIL
	Márcia E.B. Gomes, André S. Mexias, Everton M. Bongiolo, Norberto Dani e Tamara F. Machado
14:40 - 15:00	TRANSFORMAÇÃO GEOQUÍMICA DE MINÉRIO AURÍFERO EM LATOSSOLO NA PROVÍNCIA TAPAJÓS, AM
	João H. Larizzatti e Sonia M. B. de Oliveira
15:00 – 15:20	SERPENTINIZAÇÃO E SUA INFLUÊNCIA NOS PADRÕES DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS TERRAS RARAS
	DOS PERIDOTITOS MILONITIZADOS DO ARQUIPÉLAGO DE SÃO PEDRO E SÃO PAULO, ATLÂNTICO
	EQUATORIAL
	Thomas F.C. Campos, J. Mata, J. Virgens Neto e R.A. Petta
15:20 – 15:40	GEOQUÍMICA DOS PERFIS LATERÍTICOS DA BACIA DO RIO JARDIM
	Cláudia V. Lima e José C. Gaspar
15:40 - 16:00	Intervalo para café
16:00 - 17:00	Sessão Painel
17:00 - 18:00	Conferência: TRACE ELEMENTS IN RIVER WATERS
	Palestrante convidado: Bernard Dupré
	Coordenador: Pierre Sabaté
	Local: Sala Maracatu

Terça FeiraREUNIÃO DE TRABALHO10:00-12:00Reunião dos Coordenadores de Programas de Pós-Graduação em Geociências no Brasil.
Coordenador: Roberto Dall ´Agnol
Local: Sala Maracatu

APRESENTAÇÕES PAINÉIS

Terç	a feira SIMPÓSIO – GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P1	ABORDAGEM MULTIDISCIPLINAR (GEOLOGIA, BIOLOGIA, DIREITO) DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO ARROIO PEÃO, RS Luiz H. Ronchi, Anderson O.C. Lobato e Milton N. Strieder
P2	APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS PARA O ESTUDO DA RECARGA DE AQUÍFEROS EM ÁREAS METROPOLITANAS: A
. –	CIDADE DE SÃO PAULO
	J. P. Dias, Marly Babinski, R. Hirata L. Mancini, M.R. Zucchi, A.E. Azevedo
Р3	AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS NOS LAGOS SITUADOS NO ENTORNO DA CIDADE DE BOA VISTA (RORAIMA) COM BASE NOS PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS
	M.E.N.S Meneses, M.L. Costa, J.A.V., Costa e Luiza C. Beserra Neta
P4	ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS DISSOLVIDOS NA VÁRZEA DO LAGO GRANDE DE CURUAÍ -BACIA
	Andréa B.S.P. Campos, Geraldo R. Boaventura, Patrick Sevier e Laurence Maurice-Bourgoin
P5	UMA COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS ENTRE ÁGUA E SEDIMENTO DE CORRENTE NO RIO SÃO FRANCISCO, RELACIONANDO COM A INFLUÊNCIA DA CMM EM TRÊS MARIAS MINAS GERAIS, BRASIL
	Mara Oliveira e H. Horn
P6	DETERMINAÇÃO RAPIDA DE NITRITO, AMONIA, FOSFORO E SULFETOS EM AREAS DE AMBIENTES ANAERÓBICOS
P7	COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS EM FUNCÃO DO TIPO DE MANEJO UTILIZADO NA
	CARCINICULTURA: INTENSIVA, SEMI-INTENSIVA E ORGÂNICA: SISTEMA LAGUNAR DE GUARAÍRA, RN
DO	Carlos A.R. Silva, Sérgio R. Oliveria, Rataela M.D. Santos e Geane O. Silva
P8	AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS ABIÚTICOS DAS AGUAS SOBREJACENTES A PLATAFORMA CONTINENTAL AMAZONICA – NORTE DO BRASIL
	Gilmar W. Sigueira, C.F.da Rosa, S.F.P. Pereira, C.S.T. Mescouto, E. Silva, S.M. Santose e E Luckzeninsk
P9	A IMPORTÂNCIA DA ESPECIAÇÃO DO NITROGÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS
D10	Luzia Cristina Valente Rodrigues, Ângelo .R. Giada, Lauro O. Júnior, Berenice R. Santos e Alexandre C. Silva
PIU	PRELIMINARES
	Vanessa S. Magalhães e T.M. Dussin
P11	GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS OCORRENTES EM LAVRAS PEGMATÍTICAS A NORTE E A SUDOESTE DE CORONEL MURTA
	(MG) – UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR
	Vanessa Magalhães e T.M. Dussin
P12	ESTUDO DA PRESENÇA DE ARSENIO E CHUMBO DISSOLVIDO EM AGUAS DE ABASTECIMENTO PUBLICO EM OURO PRETO, MINAS GERAIS
	Margarete A. Pereira, Hermínio A.N. Júnior, José F. Paiva, Jorge C.Lena
P13	PARTIÇÃO DE HG ENTRE AS FRAÇÕES PARTICULADAS E DISSOLVIDAS DA COLUNA DÁGUA DA BACIA INFERIOR DO
	RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL
	Marcelo G. Almeida, C.E. Rezende e C.M.M. Souza
Terça	a feira SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA ORGÂNICA E DO PETRÓLEO
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P14	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES ORGÂNICOS PARTICULADOS EM SEÇÕES DEVONIANAS DA BACIA DO PARNAÍBA
	Diogo Mattoso Abreu
P15	DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DO SUL DO ESTADO DA BAHIA: TRECHO ENTRE A ILHA DE TINHARÉ E BAÍA DE CAMAMU
	Karina Santos Garcia Karina Garcia
P16	INTERFERENCIA NA ASSINATURA GEOQUÍMICA DE ÓLEOS POR ADITIVOS DE FLUIDO DE PERFURAÇÃO
D17	Kamses Capilla Contribuidão, ao estudo, da interação, ouímica, no processo, da contaminação, de sou os

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA INTERAÇÃO QUÍMICA NO PROCESSO DA CONTAMINAÇÃO DE SOLOS TROPICAIS POR HIDROCARBONETOS P17

Kátia da Silva Duarte A BIODEGRADAÇÃO DO PETROLEO EM RESERVATORIOS Mário Duncan Rangel P17/A

Terça feira	SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA ISOTÓPICA Horário: 16:00 às 17:00 Local: Sala Caboclinhos
P18	PETROGRAFIA, GEOQUÍMICA E ISOTÓPOS DE SR E OS DA SEQÜÊNCIA VULCÂNICA DA ESCARPA DO VALE DO RIO DO RASTRO, BASALTO DO PARANÁ
P19	Thais C.V. Garrido, Susanna E. Sichel, Akihisa Motoki e Ana Lúcia N. Araújo CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E GEOCRONOLÓGICA DE ROCHAS BASÁLTICAS DO EXTRA-RETROARCO DA MESETA DE SOMUNCURA, PROVÍNCIAS DE RIO NEGRO E CHUBUT, PATAGÔNIA ARGENTINA José R. Aires, Susanna E. Sichel, Felipe D. Sichel e Thais C.V. Garrido
P20	NOVAS EVIDÊNCIAS DE MATERIAL CRUSTAL RECICLADO NO MANTO SUPERIOR DO ATLÂNTICO EQUATORIAL
P21	Susanna E. Sichel, Sonia Esperança, Mala Marcal, Peter Szatmari, Sidney L. Melio e Jose R. Alres. MAGMATISMO HÍBRIDO PÓS-COLISIONAL CAMBRO-ORDOVICIANO DO ES –MODELAMENTO ISOTÓPICO MANTO VS CROSTA Silvia D. Madeiras e Cristino D. Compos
P22	GRUPO NATIVIDADE E GRUPO ARAÍ: CORRELATOS MAS DIACRÔNICOS
P23	SIGNIFICADO DE DATOS ISOTÓPICOS SM-ND EN METASEDIMENTITAS DE LAS FORMACIONES YAGHAN Y LAPATAIA, TIERA DEL FUEGO, ARGENTINA Mónica Patricia Escavola, Marcio Pimentel, Daniel Acevedo
P24	CONDIÇÕES DE METAMORFISMO E GEOQUÍMICA ISOTÓPICA DOS MIGMATITOS METATEXÍTICOS DE PROTÓLITO METASSEDIMENTAR, DOMÍNIO TECTÔNICO PERNAMBUCO-ALAGOAS, PROVÍNCIA BORBOREMA Illiana S. Osako, Adeiardo E. Silva Filbo e Neivaldo A. Castro
P25	GEOCHRONOLOGICAL AND ISOTOPIC DATA OF MORRO DO LOPES GRANITES TYPE, SW SERRINHA NUCLEUS, BAHIA – BRAZIL
P26	Adriana A. Peixoto, Debora Rios, Herbert Conceição, Moacir Macambira, Davis Donald ISOTOPIC DATA OF ITABUNA SYENITIC BATHOLITH, SOUTH OF BAHIA STATE, BRAZIL Adriana A. Paixata, Maria da Laurdas, Bara Harbert, Canaciaão, Macair Macambria a Thomas Scheller
P27	GEOCHRONOLOGIC AND ISOTOPIC CONSTRAINTS FOR THE DEFINITION OF THE AMAPÁ BLOCK – A MAJOR ARCHEAN DOMAIN OF THE SOUTHEASTERN GUIANA SHIELD, NORTH BRAZIL Lúcia T. da Rosa-Costa e Jean M. Lafon
Terça feira	SESSÃO TÉCNICA – HIDROGEOQUÍMICA Horário: 16:00 às 17:00 Local: Sala Caboclinhos
P28	DIAGNÓSTICO HIDROGEOQUÍMICO DO DISTRITO AGROPECUÁRIO DA SUFRAMA, MUNICÍPIOS DE MANAUS E RIO PRETO DA EVA (AM) losé Luiz Marmos
P29	CARACTERIZAÇÃO SEDIMENTAR E HIDROLÓGICA DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO MARANHÃO Lílian P. Gualberto, M.L.S. Santos, M. El-Robrini, A.C. Silva, A.L.L. Saraiva, I.B. Delfino, S.A. Eschrique
P30	DISTRIBUIÇÃO DOS ARGILOMINERAIS NA COBERTURA SEDIMENTAR SUPERFICIAL DA PLATAFORMA CONTINENTAL INTERNA DO AMAZONAS Lílian P. Gualberto, M.L.S. Santos, A.S. Costa e M. El-Robrini
P31	ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE PARÂMETROS ABIÓTICOS E DA CLOROFILA A NA PLATAFORMA CONTINENTAL DO AMAZONAS
P32	Maria de Lourdes Santos, Kátia Muniz e B.B. Neto FLUXOS DE ÓXIDO NITROSO DE N2O NA INTERFACE MAR-AR NA BAÍA DE GUANABARA V.R. Couto, Ropata van der Haagen Henriques, W.Z. de Mello
P33	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NAS ÁGUAS DA BAÍA DE SEPETIBA – RJ DURANTE EVENTOS DE MARÉ NAS ESTAÇÕES SECA E CHUVOSA
P34	Heioisa M. Paraquetti, S. Mounier, R.V. Marinse e L. D. Lacerda GEOQUÍMICA DE Fe E Mn EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS EM AMBIENTES DE MANGUEZAL Emmanoel Silva-Filbo, Ana Maria G. Figueiredo, Michel Bernat e, Iulio Wasserman
P35	NITROGÊNIO ORGÂNICO E INORGÂNICO EM ÁGUAS DE CHUVA Andrea R. Silva e Willian Z. de Mello
P36	EMPREGO DE DIAGRAMAS DE STIFF E DE ESTABILIDADE NO ESTUDO DA INTRUSÃO SALINA EM AQÜÍFEROS COSTEIROS (BACIA DO RIO MARACANÃ, NORDESTE DO PARÁ) Helenice santos Jailson C. Dias, Christian Sanders, Eduardo marques e Paulo F. Oliveira
P37	HIDROGEOQUÍMICA NAS CAVAS DE EXTRAÇÃO DE AREIA – DISTRITO AREEIRO DE SEROPÉDICA – RIO DE JANEIRO
P38	Eduardo D. Marques, Emmanoei V. SIIVa-FIINO, Declo Tubbs, William Z. Meilo, Ricardo E. Santeili PROCESSOS INTEMPÉRICOS NO AQÜÍFERO PIRANEMA – MUNICÍPIO DE SEROPÉDICA – RIO DE JANEIRO Eduardo D. Marques, Emmanoel V. SIIVa Elbo, Décio Tubbs, Sílvia Maria Sella
P39	HIDROGEOQUÍMICA COMPARATIVA DO MEIO POROSO E FISSURAL DE ÁGUAS MINERAIS DO ESTADO DE PERNAMBUO
P40	Marta M.R.B. LIMA, A.S. Moraes, E.A.M. LIMA e E.A. Menor ESTUDO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DO ESTUÁRIO DO RIO CAETÉ Adriana O. Bordola, Loandra Barbasa o Sura Manteiro
P41	ANÁLISE DOS PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS EM MEIO CICLO DE MARÉ NA ÁGUA SUPERFICIAL DO FURO GRANDE – BRAGANÇA, PA
P42	Adriana O. Bordalo e Maria de Lourdes Santos DIAGNÓSTICO HIDROGEOQUÍMICO DA CONTAMINAÇÃO POR MERCÚRIO RESIDUAL DE GARIMPO EM DESCOBERTO-MG

	Décio Antonio Chaves Beato
Terça feira	SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA DOS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P43	COMPARAÇÃO DE SOLOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS COM SOLOS SOB INFLUENCIA DO LIXÃO DE
	CANABRAVA – SALVADOR – BAHIA
	Carorile C. Santos, Ronaldo M. Barbosa, Lucedino P. Ribeiro, F.J.O Brito e Sílvia C.R.A. Pereira
P44	O MATERIAL DE PREENCHIMENTO DA LAGOA DA VIRAÇÃO EM FERNANDO DE NORONHA
	Sonia M.B. Oliveira, D.I.T. Fávaro, L.C.R. Pessenda, S.E.M. Gouveia, A. Siffedine, E. Menor, R. C. Cordeiro
P45	PROCESSOS SUPERGÊNICOS E GEOQUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES E TRAÇOS DE UM PERFIL DE
	ALTERAÇÃO DESENVOLVIDO SOBRE AS ROCHAS GRANÍTICAS NO PARQUE ESTADUAL DE ITAPUÃ, RS,
	BRASIL
	Tatiana C. Alves, Rommulo C. Vieira, Alberto V. Inda Jr, Edinei Koester, Flávia Schenato e Gilles Berger
P46	EVOLUÇÃO DO MANTO DE INTEMPERISMO LATERÍTICO RICO EM FOSFATOS NA ILHA DE ITACUPIM (PA).
	MINERALOGIA, MICROMORFOLOGIA E GEOQUÍMICA
	Maria Cristina M. Toledo, S.M.B. Oliveira, M.L. Costa, C.M. Passos, D. Uliana e H.D.F. Almeida
P47	AVALIAÇÃO DA ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA COM BASE EM ÍNDICES PEDOGEOQUÍMICOS E NA MINERALOGIA
	DE DOIS ARGISSOLOS DO ESTADO DE PERNAMBUCO
	Sheila Maria B. Bittar, J.G. Costa Lima, S.de B. Barreto e M.R. Ribeiro
P48	MODELO GEOQUÍMICO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO FRIÁVEL DA MINA DE ÁGUAS
	CLARAS, QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG
	Sonia M.B. Oliveira e Carlos A. Spier
P49	VARIAÇÕES DA ALTERAÇÃO INTEMPÉRICA NO COMPLEXO BÁSICO ULTRABÁSICO DE PEDRAS PRETAS, RS,
	BRASIL
	Egydio Menegotto

02 de novembro 2005, quarta feira

APRESENTAÇÕES ORAIS

Quarta feira	SIMPÓSIO – GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOQUÍMICA MÉDICA Coordenador: Bernardino Figueiredo Local: Sala Forró
08:30 – 08:50	METAIS PESADOS E ELEMENTOS ASSOCIADOS DO LODO DE ESGOTO DA ETE BARUERI – RMSP DIANTE DO FATOR SAZONALIDADE Cyntia H. Pinbeiro e, loel Sigolo
08:50 - 09:10	Pb ISOTOPE EVIDENCE FOR MULTIPLE ANTHROPOGENIC SOURCES OF SEDIMENTS FROM GUANABARA BAY, SE BRAZIL
09:10 – 09:30	Mauro C. Geraldes, Atani H. Paula, José M. Godoy e Claudio M. Valeriano AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO E DE PARÂMETROS CITOGENÉTICOS EM DIVERSAS ESPÉCIES DE PEIXES DA BAÍA DA RIBEIRA, ANGRA DOS REIS, RJ – BRASIL A.S. Ramos, Ana Paula C. Rodrigues, K.P.M.S. Muniz, L.R. Pedroso, P.O. Maciel, L.C.P.S. Cavalcanti, M.V.C.
09:30 – 09:50	N.V. Freret, N. Almosny, J.V.Andreata, E.D. Bidone, Z.C. Castilhos ANÁLISE DE RISCO AMBIENTAL BASEADO EM AL, PB E ZN NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JACU/RN
09:50 – 10:10	Reubens M. Araújo, Raquel F.S. Lima e Laécio C. Souza REDUÇÃO DA SOLUBILIDADE DE CHUMBO EM SOLO E REJEITOS DE BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO APÓS TRATAMENTO COM FOSFATO S.T. Bosso e Jacinta Enzweiler
10:10 - 10:30	Intervalo para café
10:30 – 10:50	GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOLOGIA MÉDICA DA REGIÃO GUAJARINA – NORDESTE DO PARÁ Eduardo Viglio e Edesio B. Macambira
10:50 – 11:10	LEVANTAMENTO GEOQUÍMICO DE BAIXA DENSIDADE DO ESTADO DO PARANÁ –SOLO (HORIZONTE B) Otavio A. Licht e Rafael A.B. Plawiak
11:10 – 11:30	ESTUDO DA INTERAÇÃO DE CÁDMIO NO SISTEMA SOLO-ÁGUA EM FUNÇÃO DO USO DE FERTILIZANTES, PETRÓPOLIS – RJ Renata Alamino, Raphael Pietzsch, Helena Polivanov, Antônio Silva e Tácio Campos
11:30 – 11:50	EXISTEM PROBLEMAS AMBIENTAIS NOS CEMITÉRIOS DA CIDADE DE SALVADOR, BAHIA? J.R. Aquino e Manoel Jerônimo M. Cruz
11:50 – 12:10	GERENCIAMENTO DE AÇÕES DE SAUDE PÚBLICA RELACIONADAS À QUALIDADE DAS ÁGUAS NA REGIÃO DE NATAL (RN)
1/ 00 17 00	Reinaldo A. Petta, Ludmagna P. Araújo, Raquel F.S. Lima e Cynthia R. Duarte
16:00 - 17:00	Sessao Painei Conferência: CHEMOSTRATI CRARHV OF CARRONATES SEQUENCES EROM SOUTH AMERICA
17.00 - 16:00	Palestrante convidado: A N Sial
	Coordenador: Márcio Pimentel
	Local: Sala Maracatu

Quarta feira	SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA DE ROCHAS GRANÍTICAS
	<i>Coordenador</i> : Lauro V.S. Nardi e Ignez Guimarães Local: sala Pastoril
08:30 - 08:50	GEOCHEMISTRY OF RARE EARTH ELEMENTS IN ZIRCONS FROM THE LAVRAS DO SUL SHOSHONITIC ASSOCIATION, SOUTHERNMOST BRAZIL
08:50 – 09:10	Lauro V.S. Nardi, J.D. Liz, E.F'. Lima, M.L.L. Formoso and K. Jarvis CLASSIFICAÇÃO DE GRANITÓIDES EM ASSOCIAÇÕES PETROGENÉTICAS Lauro V.S. Nardi, M.F. Bitencourt, J. Plá Cid
09:10 - 09:30	GEOQUÍMICA DO BATÓLITO SANTA HELENA, SW DO CRÁTON AMAZÔNICO – MT Maria Z.A. Souza, Amarildo S. Ruiz, João B. Matos, Antonio M. Godoy, Luiz Sérgio A. Simões, Larissa M.B.
09:30 - 09:50	PADRÃO GEOQUÍMICO DOS GRANITÓIDES BRASILIANOS DA FAIXA PARAGUAI NO ESTADO DE MATO GROSSO
09:50 – 10:10	Antonio M. Godoy, Amarildo S. Ruiz, J.C. Manzano, Larissa M.B. Araújo-Ruiz, Maria Z.A. Souza e João B. Matos LITOGEOQUÍMICA DOS GRANITÓIDES BRASILIANOS PÓS-TECTÔNICOS DO MATO GROSSO DO SUL Antonio M. Godoy, J.C. Manzano, Larissa M.B. Araújo-Ruiz. a A.S. Ruiz, , Maria Z.A. Souza e João B. Matos
10:10 - 10:30 10:30 - 10:50	<i>Intervalo para café</i> MAGMATISMO PÓS-COLISIONAL PRECOCE DE IDADE NEOPROTEROZÓICA E AFINIDADE TOLEÍTICA ALTO-K NO SUL DO BRASIL: A SUÍTE PAULO LOPES, SC
10:50 – 11:10	Luana M. Florisbal, Lauro V.S. Nardi e M.F. Bitencourt EVOLUÇÃO GEOQUÍMICA DA SUÍTE SERRA DO CATU, INTRUSÃO SHOSHONÍTICA-ULTRAPOTÁSSICA, TARDI- TECTÔNICA NEOPROTEROZÓICA, NA PORÇÃO SUL DO TERRENO PERNAMBUCO-ALAGOAS, NORDESTE DO BRASIL
11:10 – 11:30	Maria de Fátima L. Brito, Adejardo F. Silva Filho e Ignez P. Guimarães CONTRASTES GAMAESPECTROMÉTRICOS (K,ETH,EU) DOS COMPLEXOS GRANÍTICOS CUNHAPORANGA E TRÊS CÓRREGOS-PR: ANÁLISE DOS DADOS DO BARMP (BRAZIL AIRBORNE RADIOMETRIC MAPPING PROJECT)
11:30 – 11:50	Francisco Ferreira, L. Fornazzari Neto, G.B. Guimarães e H.H.G.J. Ulbrich PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DO ORTOGNAISSE TARUMÃ, SW DE MATO GROSSO João B. Matos, Maria Z.A. Sousa, Maristella M.C. Assis, Gisely C. Jesus, Carlos H. Silva, Paulo C.C. Costa, Amarildo S. Ruiz, Álvaro P. Quadros, Ana C.D. Costa, Larissa M.B.A. Ruiz, , Carlos J. Fernandes, Antônio M.
11:30 – 11:50	Godoy, Luiz S.A. Simões GEOQUÍMICA E IDADE U/PB (SHRIMP) DO QUARTZO MONZODIORITO GLÓRIA: IMPLICAÇÕES NA EVOLUÇÃO PALEOPROTEROZÓICA DO SETOR ORIENTAL DO CINTURÃO MINEIRO Depeide Deseire Cine A Avida e Deine Neuropa
11:50 – 12:10	GEOQUÍMICA DOS TOPÁZIO GRANITOS DO STOCK PALANQUETA, MINA BOM FUTURO, RONDÔNIA: CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES Washington B. Leite Jr.
14:00 - 14:20	ZIRCÃO HAFNÍFERO ASSOCIADO A PEGMATITOS E GRANITOS A METAIS RAROS
14:20 - 14:40	Ciro A. Avila PETROGRAFIA E GEOQUÍMICA DO PLUTON LOURENÇO, TERRENO ALTO PAJÉU, NORDESTE DO BRASIL André L. C. Curba, A.N. Sial a Valdaraz D. Farraira
14:40 - 15:00	CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS E GEOQUÍMICAS DO PLUTÃO CURITUBA: INTRUSÃO NEOPROTEROZÓICA D AFINIDADE SHOSHONÍTICA TARDI A PÓS-COLISIONAL DO CINTURÃO DE DOBRAMENTOS SERGIPANO, PROVÍNCIA BORBOREMA
15:00 – 15:20	Adejardo F. Silva Filho, Ignez P. Guimarães, E.B.Luna, V.G.R. Vila Verde e L. Concentino POST-COLLISION PERALUMINOUS TRANS-ALKALINE MAGMATISM IN THE NORTH TECTONIC DOMAIN OF THE BORBOREMA PROVINCE
15:20 – 15:40	Ignez P. Guimarães, Adejardo F. Silva Filho, Cícera N. Almeida, Elton D., Klayton J. Vieira PLUTON SERRA DO MACACO: MAGMATISMO GRANÍTICO PERALUMINOSO DE IDADE NEOPROTEROZÓICA NO DOMÍNIO TECTÔNICO PERNAMBUCO-ALAGOAS, PROVÍNCIA BORBOREMA Liliane S. Osako, Adeiardo F. Silva Filho e Neivaldo A. Castro
15:40 - 16:00	Intervalo para café
16:00 - 17:00	Sessão Painel
17:00 – 18:00	Conferência: CHEMOSTRATIGRAPHY OF CARBONATES SEQUENCES FROM SOUTH AMERICA Palestrante convidado: A.N. Sial Coordenador: Márcio Pimentel
	Local: Sala Maracatu

Quarta feira	SESSÃO TÉCNICA – GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS, ROCHAS SEDIMENTARES E METASSEDIMENTARES
	<i>Coordenador</i> : Enjôlras Lima e José Maurício Rangel da Silva Local: Sala Frevo
08:30 - 08:50	GEOQUÍMICA DOS MINERAIS NO PROCESSO DE FOSSILIZAÇÃO EM UM ICTIÓLITO DA FORMAÇÃO SANTANA
08:50 – 09:10	Enjôlras Lima, A.S. Moraes, M.M.R.B. Lima, E.A. Menor ENRIQUECIMENTO DE METAIS EM SEDIMENTOS DE PRAIA (SW PORTUGAL) Carlos C. Jesus, M. Inácio, E. F. Silva, A. Oliveira e F. Rocha
09:10 - 09:30	CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DO METAMORFISMO DE CONTATO DE SILLS DA FORMAÇÃO SERRA GERAL SOBRE ROCHAS DO GRUPO PASSA DOIS NA REGIÃO LESTE DA BACIA DO PARANÁ
09:30 - 09:50	Alice B. Castro, Eleonora Vasconcelos e Luiz Fernandes DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DO ZINCO, NIQUEL E COBALTO NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA PLATAFORMA CONTINENTAL AMAZÔNICA – NORTE DO BRASIL
09:50 - 10:10	GIIMAR W. SIQUEIRA, W.N. LIMA, S.F.P. PEREIRA, C.S.T. MESCOUTO, E. SIIVA, W.R.L. Chagas, e F.M. Aprile GEOCHEMISTRY OF SEDIMENTS AND WATER FROM AMAZONIAN RIVER AND ITS AFFLUENT BETWEEN MANAUS AND BELÉM
10.10 10.20	Adolf H. Horn, Jorge L. Carvalho, Essaid Bilal, Mara Oliveira, Cristiano Borghetti, Kacia M.M. Monteiro
10:30 - 10:30	CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DA COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA E GRANULOMÉTRICA DOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA VÁRZEA DO LAGO GRANDE DO CURUAI, PARÁ
10:50 – 11:10	Marcelo A. Amorim, P.F. Moreira-Turcq, M.A.P. Perez e R.C. Cordeiro REGISTROS GEOQUÍMICOS DE MUDANÇAS PALEOCLIMÁTICAS EM ÁREA REMOTA DA AMAZÔNIA (LAGOA DA PATA)
	Renato Cordeiro, Bruno Turcq, Abdelfethah Sifeddine, Ricardo E. Santelli, Eliane P. Oliveira, Monike S. Moura, Ana P.R. Oliveira, Fabio F. Monteiro
11:10 – 11:30	DISTRIBUIÇÃO ESPACIAL DOS ARGILOMINERAIS NOS SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE GUANABARA E SUA RELAÇÃO COM A HIDRODINÂMICA ESTUARINA Sorava M. Batchipoolam o José A.B. Noto
11:50 – 12:10	USO DA GEOCRONOLOGIA DE ²¹⁰ PB E MARCADORES ANTRÓPICOS EM SEDIMENTOS DA BAÍA DE SEPETIBA, RJ
	Gustavo H. Oliveira, Soraya M. Patchineelam, Sambasiva Patchineelam Intervalo
14:00 - 14:20	METAIS E HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS MARINHOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL ADJACENTE À BAÍA DE CAMAMU (BA)
14:20 - 14:40	Germano Melo Jr., Olivia M.C. Oliveira, Rita M.W. Nano, Décio, B.M. Maia, Carlos E.F.S. Costa GEOCHEMISTRY OF HOLOCENE LACUSTRINE SEDIMENTS – CENTRAL AMAZONIA Adriana C. Horbe, Marco A. Horbe e Afonso C.R. Noqueira
14:40 - 15:00	QUÍMICA MINERAL DE GNAISSES E XISTOS PELÍTICOS DO COMPLEXO SUBURIM (PE), PROVÍNCIA BORBOREMA – NE DO BRASIL
15:00 – 15:20	Jose M.R. SIIVA, GORKI MARIANO E SERGIO P. NEVES SEDIMENTAÇÃO LACUSTRE E PALEOAMBIENTE NA REGIÃO DE ACARABIXI, MÉDIO RIO NEGRO, AMAZONAS Renata L. Costa, Bruno J. Turcq, Renato C. Cordeiro, Marcelo Bernardes e Arnaldo C. Filho
15:20 – 15:40	GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS LACUSTRES: LAGOAS DE PARIPUEIRA E DO SAL, NO MUNICÍPIO DE BEBERIBE, CE Descrito e La Coordo S.S. Freiro e Dielando Comos
15:40 - 16:00	Intervalo para café
16:00 - 17:00	Sessão Painel
17:00 - 18:00	Conferência: CHEMOSTRATIGRAPHY OF CARBONATES SEQUENCES FROM SOUTH AMERICA Palestrante convidado: A.N. Sial Coordenador: Márcio Pimentel
	Local: Sala Maracatu

APRESENTAÇÕES PAINÉIS

Quarta feira	SIMPÓSIO - GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOQUÍMICA MÉDICA
	Horário: 16:00 às 17:00
D4	Local: Sala Cabocinnos
PI	INVESTIGAÇÕES GEOQUIMICAS NA REGIÃO DO MUNICIPIO DE SÃO GONÇÃLO DO PIAUI, ESTADO DO PIAUI
P2	GAMAESPECTROMETRIA (K,ETH,EU) EM ÁREA AGRÍCOLA CULTIVADA COM SOJA E MILHO NO NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ
	V.A. Becegato, e Francisco J. Ferreira
P3	DISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO, CÁDMIO E CHUMBO NAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ESTADO DO CEARÁ
	Sergio J. Frizzo
P4	A INFLUÊNCIA DE SULFATO NA DISTRIBUIÇÃO DA FLORA NO MANGUEZAL DE BRAGANÇA - NE DO PARÁ
55	Renata C. Barreto, S.R. Pathinelam e H.L.R Santos
P5	ACUMULAÇÃO DE CARBONO INFLUENCIADO PELO INPO DO MANEJO DO SOLO
D4	Renata C. Barreto, B.E. Madari, J.E.L. Maddock, J.C. Franchini, E.I. Torres, P.L.O.A. Machado
PO	R C Barreto I C Brito I E L Maddock e Geórgenes H Cavalcante
P7	DIAGNÓSTICO AMBIENTAL E DE SAÚDE HUMANA - CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO EM ADRIANÓPOLIS, NO
	ESTADO DO PARANÁ, BRASIL
	Fernanda Cunha e Bernardino R. Figueiredo, Mônica M.B. Paoliello e Eduardo M. Capitani
P8	VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO EM SEDIMENTO DE FUNDO DO
	ESTUARIO DE CURIMATAU, RN
DO	AGNANA B. GANIPP, C.A.R. SIVA & V.E. AMATO GEOQUÍMICA E MINEDALOCIA DOS SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DO ESTUÁDIO DO DIO MADADANIM, DADÁ
17	(COSTA NORTE DO BRASIL)
	J.F. L. Berredo, Maria P. Vilhena e M.L. Costa
P10	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANO-FOSFATADOS OBTIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT -
	RESULTADOS PRELIMINARES
	Aline C. Silverol, Maria C.M. Toledo, Daniela S. Benedito, Luís I. Prochnow
P11	AVALIAÇÃO DA INFLUENCIA DAS ATIVIDADES DE MINERAÇÃO DE TOPAZIO E EXTRAÇÃO DE PEDRA SABAO
	NA QUALIDADE DA AGUA E SEDIMENTO DA BARRAGEM DO RIBEIRAO DA CACHOEIRA, SUDESTE DO
	Adriana T.A. Guimarães, Jorge C. Lena, Janice C. Pereira, Hermínio A Nalini, Jr4
P12	MODELAGEM MATEMÁTICA PARA A AVALIAÇÃO DA ACUMULAÇÃO DE 238U EM SOLOS AGRÍCOLAS NA BACIA
	DO RIO CORUMBATAÍ (SP)
	Fabiano T. Conceição, Daniel M. Bonotto, José A.F. Roveda e Sandra R.M.M. Roveda
P13	ECOTOXICOLOGIA DO GARIMPO DO TUCANO, MONTE ALEGRE DE GOIÁS-GO
D4.4	Luciana G. Tibiriçá, Cláudia V. Lima, Nilson F. Botelho e Jurandir R. Souza
P14	AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE UMA COLUNA DE SOLO POR ZN, MN, Pb, Cd e NI PROVENIENTES DE
	Vanessa Gazano, Joel Sígolo, Jara M.C. Camargo, Elisabeth Oliveira e Marlene SM. Elues
P15	DETERMINAÇÃO DE KI DE METAIS EM SOLO DE FIGUEIRA, PR. PARA AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE
-	HUMANA
	Iara M.C. Camargo e Marlene SM. Flues
P16	A INFLUÊNCIA GEOQUÍMICA NA FORMAÇÃO DOS SOLOS NO MUNICÍPIO DE MACAU (RN, BRASIL)
	Fabiane H.S. Costa, R.A. Petta, R.F.S. Lima e M. Meyer

Quarta feira	SESSÃO TÉCNICA - GEOQUÍMICA DE ROCHAS GRANÍTICAS
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P17	CARACTERIZAÇÃO GEOLÓGICA E GEOQUÍMICA DO BATÓLITO RAPAKIVI RIO BRANCO, SW DO CRÁTON
	AMAZÔNICO – MT
	Larissa M.B.A. Ruiz, Antonio M. Godoy, Amarildo S. Ruiz, Maria Z.A. Sousa, Luiz F.M. Montano
P18	GRANITÓIDES CÁLCIO-ALCALINOS À ALCALINOS DA REGIÃO DO IGARAPÉ GELADO, NORTE DA PROVÍNCIA
	MINERAL DE CARAJÁS
	Jaime O. Barbosa e Carlos Barros
P19	GEOQUÍMICA DE GNAISSES RELACIONADOS AO ARCO MAGMÁTICO DE GOIÁS, NA REGIÃO SUL DO ESTADO
	DE GOIÁS
	Guilhermo R. Navarro e A. Zanardo
P20	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FLUIDOS RESPONSÁVEIS PELA FORMAÇÃO DO BERILO NOS
	PEGMATITOS IPÊ, FERREIRINHA, JONAS LIMA E ESCONDIDO, GOVERNADOR VALADARES, MG
	Daniela T.C. Newman, Rosa M.S. Bello, Antonio L. Gandini, Vitoria R. Marciano, Maria L. Fernandez.
P21	QUIMICA MINERAL DE FERSMITAS DE PEGMATITOS DA PROVINCIA PEGMATITICA DA BORBOREMA, NE DO
	BRASIL
D 0 0	Dwight R. Soares, Hartmut Beurlen, Marcelo R.R. Silva e Sandra B. Barreto
P22	CARACTERIZAÇÃO MINERALOGICA DO CORPO PEGMAITICO DA REGIÃO SUL DO ALTO DO AÇUNGUI (PR) E
	SUA RELAÇÃO COM O COMPLEXO GRANITICO TRES CORREGOS
000	Eduardo Mezzomo e Eleonora M.G. Vasconcellos
P23	MAGMATISMO NEOPROTEROZOTICO NO TERRENO ALTO PAJEU, NE DO BRASIL: CARACTERIZAÇÃO GEOQUI-
	MICA E PETROGENETICA DOS PLUTONS GRANITICOS DE CALDEIRÃO SUL, CONCEIÇÃO DAS CREOULAS,
	Dobota G. Brasilino, A.N. Sial Valderez, P. Ferreira e Poberto F. Weinberg
P2/	PETROCRAFIA E OLIMICA MINERAL DOS SHEETS CALCIOLALCALINO DE ALTO POTÁSSIO DE CALDEIRÃO
124	ENCANTADO TERRENO ALTO PALEÍ NE DO BRASIL
	Roberta G. Brasilino, A.N. Sial, Roberto F. Weinberg e Valderez P. Ferreira
P25	PEGMATITOS RADIOATIVOS DA SERRA DA BORBOREMA: MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE RADIOMINERAIS
	E DE MINERAIS RADIOATIVOS
	Jorge C. Moura, , Liliane F. Silva e Valmir Pereira
P26	GRANITOS PERALUMINOSOS CONTRASTANTES NO EXTREMO LESTE DO TERRENO ALTO PAJEÚ, NE DO
	BRASIL
	Valderez P. Ferreira, A.N. Sial, M. M. Pimentel, R. G. Brasilino, P.R.P.B. Silva, I.T.C.A. Santos e B.B.B. Neves
P27	MODELAMENTO PETROGENÉTICO EVOLUTIVO PRELIMINAR PARA OS GRANITÓIDES DO MACIÇO ANHANGAVA,
	SERRA DO MAR, PR
	Pedro F.T. Kaul e S.C. Valente

Quarta feira	SESSÃO TÉCNICA - GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS, ROCHAS SEDIMENTARES E METASSEDIMENTARES
	Local: Sala Caboclinhos
P28	ÁREA FONTE E CONDIÇÕES PALEO-CLIMÁTICAS DA FORMAÇÃO SOLIMÕES SEGUNDO OS SEDIMENTOS DE BARRA EM PONTAL DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JURUÁ NO ESTADO DO ACRE
P29	M.S. Oliveira, M.L. Costa e Henrique D.F. Almeida OS SOLOS COM TERRA PRETA ARQUEOLÓGICA EM CAXIUANÃ (AMAZÔNIA ORIENTAL): ESTRUTURAÇÃO PEDOLÓGICA, MINERALOGIA, COMPOSIÇÃO QUÍMICA, FERTILIDADE E INFLUÊNCIA DA CULTURA DE ROÇADO M.S. Carmo, M.L. Costa, D.C. Korn o Honriguo D.E. Almeida
P30	VULNERABILIDADE EROSIVA DOS SOLOS E SEDIMENTOS INTERMONTANO DA SERRA DO TEPEQUÉM, RORAIMA, COM BASE NA SUA GRANULOMETRIA E MINERALOGIA
P31	CONTRIBUIÇÃO À PROVENIÊNCIA DOS SEDIMENTOS DE PRAIAS (BARRAS EM PONTAL) DOS RIOS PURUS E ACRE COM BASE NA ANÁLISE GEOCRONOLÓGICA PELO MÉTODO PB/PB EM ZIRCÕES DETRÍTICOS
P32	Marcondes L. Costa, J.A.R. Rego, H.D.F Almeida, B. Carneiro, C. Moura e A.I. Carvalho TEORES DE METAIS PESADOS, TERRAS RARAS E OUTROS ELEMENTOS EM UMA COLUNA SEDIMENTAR COLETADA PRÓXIMO À ESTAÇÃO COMANDANTE FERRAZ, ANTÁRCTICA
P33	Ana M.G. Figueiredo, Rubens C.L. Figueira e Moisés Tessler MODELO DE ATENUAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA MOBILIDADE DO ARSÊNIO E CRÔMIO NA BAÍA DE SEPETIBA, RIO DE JANEIRO
P34	Ana M.G. Figueiredo, Andreza P. Ribeiro, J.C. Wasserman, O.J. santos e V.D. Cortez AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS EM SEDIMENTO DE MANGUEZAL DO SUL DO ESTADO DA BAHIA: TRECHO ENTRE A ILHA DE TINHARÉ E A BAÍA DE CAMAMU Pedro M.R. Martins, Rita M.W. Nano, Germano Melo Júnior, Olívia M.C. Oliveira, Décio B.M. Maia e Karina S.
P35	A CONTRIBUIÇÃO DA FERTILIDADE NATURAL DOS SOLOS NO DESENVOLVIMENTO DO ABACAXI "GIGANTE DE TARAUACÁ" (ESTADO DO ACRE)
P36	CARACTERÍSTICAS DIAGENÉTICAS DOS ARENITOS DA FORMAÇÃO CAMPO MOURÃO, GRUPO ITARARÉ, CARBONÍFERO-PERMIANO (BACIA DO PARANÁ)
P37	Luciane B. Bocardi, Luiz A. Fernandes e Sidnei P. Rostirolla FRACIONAMENTO GEOQUÍMICO DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DA BACIA INFERIOR DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL Marcelo G. Almeida e Cristina M.M. Souza

Quarta feira	SESSÃO TÉCNICA - GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS, ROCHAS SEDIMENTARES E
	METASSEDIMENTARES (continuação)
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P38	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS ESTRUTURAS SEDIMENTARES E BIOGÊNICAS DOS METADOLOMITOS DA
	REGIÃO DO MORRO AZUL, FORMAÇÃO CAPIRU - GRUPO AÇUNGUI
	Larissa C. Silva, José Reis Neto e Nilo Matsuda
P39	CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E ESTRUTURAL DOS METACARBONATOS DA GRUTA DE BACAETAVA, REGIÃO
	METROPOLITANA DE CURITIBA – PR
	Anelize Bahniuk, Antônio Rebelo e José Reis Neto
P40	DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SEDIMENTOS DA SALINA DO METO, PANTANAL DA
	NHECOLANDIA, MS
D.1.1	Deborah I. I. Favaro, Isaac Santos, G.P.M. Cavallaro, Emmanuel Silva-Filho, C. Schaefer
P41	ESTUDO SOBRE A QUALIDADE AGRICOLA DOS SEDIMENTOS DEPOSITADOS NO RESERVATORIO DE
	SANTANA, KIO DE JANEIKO, BRASIL
D10	HEIGHA POIVATION, ATIGTE L.P. SATINGS E MATHUM. STIVA
F4Z	INTERCET OF SOURCE ROCKS ON THE GEOCHEMISTRY OF SEDIMENTS OF THE KING GEORGE ISLAND,
	ANTARCHICA, EVIDENCE I ROM I TRACE AND RARE LARTI ELEMENTS IN COASTAE SEDMENT CORES
P43	DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E MATERIAL EM SUSPENSÃO (MÊS) DO ESTUÁRIO
1.10	DO RIO CHORO – CEARÁ, BRASIL
	C.M.S. Rocha, Diolande F. Gomes e George S.S. Freire
P44	CARACTERIZAÇÃO MULTIELEMANTAR DE SEDIMENTOS DE MANGUEZAL DA REGIÃO DE COROA GRANDE E
	ITACURUÇÁ, BAIA DE SEPETIBA-RJ, BRASIL
	Denise R. Araripe, Alfredo Bellido, Anderson Borges, Deborah Fávaro, Edimar Machado, Luis Fernando Bellido,
	Sambasiva R. Patchineelam, Wilson Machado
Quarta feira	SESSÃO TÉCNICA – PROSPECCÃO GEOQUÍMICA
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P45	LEVANTAMENTOS GEOQUÍMICOS DE BAIXA DENSIDADE E A DELIMITAÇÃO DE PROVÍNCIAS GEOQUÍMICAS E
	ANANOMALIAS RGIONAIS NO ESTADO DO PARANÁ
	Otavio A. B. Licht
P46	INTEGRAÇÃO DOS DADOS GEOLÓGICOS, GEOQUÍMICOS E GEOFÍSICOS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO
	Gilberto J. Machado, F.B.F. Andrade e F.G. Cunha, F.G.

03 de novembro 2005, quinta feira

APRESENTAÇÕES ORAIS

Quinta feira	SIMPÓSIO GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOQUÍMICA MÉDICA
	Coordenador: Bernardino Figueiredo
08.30 - 08.50	O ATLAS GEOQUÍMICO DOS SOLOS DE PORTUGAL CONTINENTAL – UMA PRIMEIRA VERSÃO
00.30 - 00.30	M. Inácio, V. Pereira e Manoel S. Pinto
08:50 - 09:10	VARIAÇÃO DO BALANÇO DE CARGAS SUPERFICIAIS AO LONGO DO PERFIL DO SOLO E SUA INFLUÊNCIA NA
	MOBILIDADE DE ÂNIONS (NO3, SO4, CL) NA ZONA NÃO SATURADA
	Ricardo P. Borba, Otávio Camargo, Wagner Bettiol e Vanessa Costa
09:10 - 09:30	GEOQUIMICA, MINERALOGIA E DISTRIBUIÇÃO DE 226RA EM TESTEMUNHO DE SEDIMENTOS DO SISTEMA
	ESTUARTINO DE SANTOS-CUBATAO (SP) Wanilson I. Silva W. Machado, R.S. Angélica, C.I. Sanders e S.R. Patchineelam
09:30 - 09:50	METAIS E HIDROCARBONETOS EM ÁGUAS MARINHAS DA PLATAFORMA CONTINENTAL ADJACENTE À BAÍA DE
	САМАМИ (ВА)
	Germano Melo Jr., Olívia M.C. Oliveira, Rita M.W. Nano e Décio B.M. Maia
09:50 – 10:10	CONSEQÜÊNCIAS DE ALTAS CONCENTRAÇÕES DE FLÚOR EM ÁGUAS SUBTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO
	JUSSIAPE – BAHIA
10.10 10.20	S.L. I Nunes e Manoei J. M. Cruz
10:30 - 10:50	CONTRIBUIÇÃO PARA A HISTÓRIA DA GEOQUÍMICA DO AMBIENTE EM PORTUGAI
10100 10100	Manoel S. Pinto
10:50 – 11:10	DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DA CONCENTRAÇAO DE METAIS PESADOS E ELEMENTOS TRAÇO EM DOIS LOCAIS
	DA PLANÍCIE DE INUNDAÇÃO DO BAIXO CURSO DO RIO JABOATAO, PERNAMBUCO, BRASIL, E SUA RELAÇÃO
	COM A MATERIA ORGANICA E TEOR DE FINOS
11.10 11.20	A.P.S. Bruno, Virginio H. Neumann, Edmiison S. Lima, M.A. Moraes, J.A. Bardosa Dedosições atmoseédicas de íons maioditádios na bacia do aito cudso do dio daoueolied
11.10 - 11.30	PAROLIE NACIONAL DA SERRA DOS ÓRGÃOS
	Renato R. Rodrigues e Willian Mello
11:30 – 11:50	DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS E CIANETO TOTAL EM SEDIMENTO DE DRENAGEM E PILHAS DE
	REJEITO NA ÁREA DA MINA DE OURO E TUNGSTÊNIO DE BONFIM, LAJES (RN)
	Ludmila F.B. Pereira e João Adauto de Souza Neto
11:50 - 12:10	CHUMBO E ARSENIO NOS SEDIMENTOS DA BACTA HIDROGRAFICA DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE - PR/SPP
	Intervalo
14.00 - 14.20	RADON OCCURRENCE IN WATER-SUPPLY SYSTEMS LINKED TO GUARANI AOUIER
14.00 14.20	Daniel M. Bonotto, Priscilla C.P.Armada e Altino Silva
14:20 - 14:40	ALTERAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS,
	SUBSTRATO DO LIXÃO DE CANABRAVA, CAUSADAS PELA PERCOLAÇÃO DE CHORUME
44.40.45.00	Sílvia C. Pereira, Francisco J.O. Brito, Lucedino P. Ribeiro, Ronaldo M. Barbosa, e Caroline C. Santos
14:40 – 15:00	OCORRENCIA DE CHUMBO EM ALIMENTOS E SOLOS NO ALTO VALE DO RIBEIRA
	Talita Laminoglia, bernardino R. Figueiredo, Alice Sakunia, Marcia L. Buzzo, Isadra A. Okada e Camieri S. Kira
Quinta feira	SIMPÓSIO GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOQUÍMICA MÉDICA (continuação)
	Coordenador: Bernardino Figueiredo
	Local: Sala Forró
15,00 15,00	
15:00 - 15:20	MERCURY IN METHANE BUBBLES IN THE AMAZON VARZEA Kevin H. Telmer e Ricardo Rossin
15:20 - 15:40	COMPORTAMENTO DE METAIS CONTAMINANTES DE SEDIMENTOS SULFÍDICOS DURANTE RESSUSPENSÃO
10.10	John E. L. Maddock, Maria de Fátima Carvalho, Ricardo E. Santelli e Wilson Machado
15:40 - 16:00	Intervalo para café
16:00 - 17:00	Sessão Painel
17:00 – 18:00	Conterencia: LOOKING AT ARSENIC IN AMERICA: SHOULD GOVERNMENT REGULATE NATURE?
	Palestrante convidado: Brian Buckley Coordenador: Edmilson S. de Lima
	Local: Sala Maracatu

Quinta feira	SESSÃO TÉCNICA – BIOGEOQUÍMICA Coordenador: Edmilson Lima
	Local: sala Frevo
08:30 - 08:50	AVALIAÇÃO BIOGEOQUÍMICA DE FOLHAS DE AVICENNIA SCHAUERIANA STAPF & LEECHMAN EM ZONAS DO MANGUEZAL DA ÁREA NORTE DA BAÍA DE TODOS OS SANTOS – BA/BRASIL Karina S.Garcia, Olívia M. Oliveira, Antônio F.S. Queiroz, Bárbara R.N.C. Araújo, Rita M.W. Nano, Maria B.S.
08:50 - 09:10	MERCURY AND MANGANESE BEHAVIOR IN ESTUARINE SEDIMENTS - GUARATUBA BAY, PARANA, BRAZIL Christian Sanders, L. ¹ Santos, F. Silva-Filbo, R. Zem, W. ¹ Machado, L.M. Sanders, S.R. Patchineelam
09:10 - 09:30	DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA BIODISPONIBILIDADE DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SOLOS
09:30 - 09:50	GEOQUÍMICA DO ARSÊNIO NO COMPLEXO ESTUARINO DA BAÍA DE PARANAGUÁ – PARANÁ – BRASIL Fabian Sá, Sambasiva Patchneelam, Eunice Machado, Ana T. Lombardi e Liziane Ceschim
09:50 - 10:10	EVOLUÇÃO DO APORTE DE MERCÚRIO EM SEDIMENTOS DE UMA LAGOA COSTEIRA HIPERTRÓFICA URBANA: LAGOA RODRIGO DE FREITAS, RJ
10.10 10.20	Loureiro, D.D. Almeida, M.D. Ayres, G.A. Paraquetti, H.H.M. Lacerda, L.D.
10:30 - 10:50	COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO NITROGÊNIO ORGÂNICO DE SOLOS SUBMETIDOS A DIFERENTES USOS DA TERRA: UMA REGIÃO DE MATA ATLÂNTICA NO NORTE FLUMINENSE A P. Mazurec. P.B. Camargo e Carlos Eduardo Rezende
10:50 - 11:10	COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DO CARBONO ORGÂNICO DE SOLOS SUBMETIDOS A DIFERENTES USOS DA TERRA: UMA REGIÃO DE MATA ATLÂNTICA NO NORTE FLUMINENSE
11:10 – 11:30	MODELAGEM GEOQUÍMICA APLICADA AO PROCESSO DE PESERVAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UM AMBIENTE ESTUARINO, PORTO DE GALINHAS – PERNAMBUCO
11:10 – 11:50	Alex S. Moraes, E.A.M. LIMA, M.M.R.B. LIMA E E.A. Menor CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DAS ALGAS CALCÁRIAS DA PLATAFORMA CONTINENTAL DO ESTADO DO CEARÁ, BRASIL
11:50 – 12:10	R.L. Melo, Diolande F. Gomes, C.M.P. Costa e George S.Sá Freire GEOQUÍMICA DO CHORUME NO ATERRO SANITÁRIO DA MURIBECA, JABOATÃO DOS GUARARAPES – PERNAMBUCO
12:10 – 12:30	Alex S. Moraes, J.B.E. Ramos e E.A. Menor A REFLECTÂNCIA NOS QUITINOZOÁRIOS: O ESTADO DE CONSERVAÇÃO VERSUS A TÉCNICA DE EXTRAÇÃO Hilda L.C.A. Soares
16:00 – 17:00 17:00 – 18:00	Sessão Painel Conferência: LOOKING AT ARSENIC IN AMERICA: SHOULD GOVERNMENT REGULATE NATURE? Palestrante convidado: Brian Buckley Coordenador: Edmilson S. de Lima Local: Sala Maracatu
Quinta feira	SESSÃO TÉCNICA - GEOQUÍMICA DAS ROCHAS MÁFICAS, ULTRAMÁFICAS E ROCHAS ALCALINAS Coordenador: Vicente A. V. Girardi Local: Sala Frevo
14:00 - 14:20	CARACTERÍSTICAS ISOTÓPICAS (ND, SR) E GEOQUÍMICAS DE ROCHAS INTRUSIVAS MÁFICAS MESOPROTEROZÓICAS DO ESTADO DE RONDÔNIA, SW DO CRATON AMAZÔNICO Vicente A.V. Girardi, W. Teixeira, J. S. Bettencourt, P. C.C. Costa, K. Sato
14:20 - 14:40	O MANTO LITOSFÉRICO CONTINENTAL NA REGIÃO DO CERRO DE LOS CHENQUES, ARGENTINA: EVIDÊNCIAS DE HETEROGENEIDADE E METASSOMATISMO Nerberte Disek, Junior, Edinai, Kaster, Dammula V, Canaciaño, Calina Dantas a Michal Crégaire
14:40 - 15:00	PROVINCIALIDADE GEOQUÍMICA DO ENXAME DE DIQUES DA SERRA DO MAR E COMPARAÇÕES REGIONAIS Corval, A., Valente, S.C., Duarte, B.P., Heilbron, M., Valladares, C.S. & Almeida, J.C.H
15:00 – 15:20	DIAGRAMAS DISCRIMINANTES PARA AS SUÍTES DE BAIXO-TIO ₂ DO ENXAME DE DIQUES DA SERRA DO MAR E ASSOCIAÇÕES COM A PROVÍNCIA PARANÁ-ETENDEKA Dutro T. Velento S.C., Corvel A, Almoido, J.C.H., Monteiro, J.H., J. & Tetzner, W., Velederec, C.S.
15:20 – 15:40	Dutra, L., Valente, S.C., Corvar, A., Almeida, J.C.H., Monteiro, H.L.J. & Tetzner, W., Valiadares, C.S. QUIMISMO MINERAL DE SILLS ASSOCIADOS À PROVÍNCIA MAGMÁTICA DO PARANÁ, NO ESTADO DO PARANÁ
15:40 - 16:00	Lieonora M.G. Vasconcellos, Guilherme A. Vanzela e Ellane Petersonn Intervalo para café
16:00 - 17:00	Sessão Painel
17:00 – 18:00	Conferência: LOOKING AT ARSENIC IN AMERICA: SHOULD GOVERNMENT REGULATE NATURE? Palestrante convidado: Brian Buckley
	Coordenador: Edmilson S. de Lima

APRESENTAÇÕES PAINÉIS

Quinta feira	SIMPÓSIO - GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOQUÍMICA MÉDICA
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P1	DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE K-U-TH, GEOFÍSICA E MAPEAMENTO GEOLÓGICO APLICADOS AO ZONEAMENTO DE ÁREAS COM RADIAÇÃO NATURAL ANÔMALA: EXEMPLO DO DEPÓSITO DE U-ETR DE SÃO
	JUSE DE ESPINHARAS (PB) Christianna T. D. Barhasa a Jaão Adauta S. Nata
P2	SOLOS CONTAMINADOS POR MERCÚRIO ANTRÓPICO E SUA INFLUÊNCIA EM SEDIMENTOS DE CORRENTE DE LAVRAS DO SUL, RS, BRASIL
	Carlos A. Grazia e M.H.D Pestana
P4	ACUMULAÇÃO DE METAIS-TRAÇO E ACID-VOLATILE SULFIDES (AVS) EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS ESTUARINOS DA BAÍA DE GUANABARA, ESTADO DO RIO DE JANEIRO
	Santalli
Р5	GEOQUIMICA E SAUDE - RISCO DA EXPOSIÇÃO AMBIENTAL E OCUPACIONAL A SELÊNIO E URÂNIO NA PRONCIA URANÍFERA LAGOA REAL - PGAGEM LAGOA REAL
	José E. Oliveira
Quinta feira	SIMPÓSIO - GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOQUÍMICA MÉDICA (continuação)
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P6	TRANSFERENCIA DE RADIONUCLIDEOS, METAIS PESADOS E FLUOR PARA SOLOS AGRICOLAS NA BACIA DO
	Fabiano T. Conceição e Daniel M. Bonotto
P7	AVALIAÇÃO DO SOLO DO CEMITÉRIO MUNICIPAL DE JUIZ DE FORA E O PERIGO DO NECROCHORUME
	Cacilda Carvalho, Isabela Perry, Geraldo Rocha e Jorge Macedo
P8	A EXTRAÇÃO SEQUENCIAL COMO MEIO DE ESTIMAR A CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE METAIS EM
	SEDIMENTOS CONTAMINADOS PELA MINERAÇÃO DE OURO
DO	Adivane I. Costa, Herminio A. Nalini Jr., J.C. Pereira e Kurt Friese
P9	AMBIENTE COSTEIRO EUTROFIZADO (BAÍA DE GUANABARA, ESTADO RIO DE JANEIRO) Maria do Eátima R. Convalho, Bicardo Santoli o Wilson Machado
P10	AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA COMPOSIÇÃO OUÍMICA ELEMENTAR DE ARGUAS DE USO TERAPEUTICO
110	F. Sussa, Paulo S.C. Silva, B.P. Mazzilli e D.I.T. Fávaro
P11	USO DO LODO QUÍMICO, RICO EM ALUMÍNIO, PRODUZIDO PELA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA RIO
	DESCOBERTO PARA A RECUPERAÇÃO DE UMA ÁREA DEGRADADA - Ricardo Cosme Arraes Moreira
P12	AS E SB COMO QUIMIOINDICADORES INORGANICOS DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR POLUENTES DA
	INDUSTRIA DU PETRULEU: EVIDENCIA DUS CAMPUS PETRULIFERUS DE CANTU DU AMARU E ALTU DA DEDDA MOSSODÓ (DNI)
	Christianne T.P. Barbosa, João Adauto S. Neto e Jacqueline O. Amorim
P13	AVALIAÇÃO DE ASPECTOS BIOLÓGICOS RELEVANTES NA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM TECIDO
	MUSCULAR DE HOPLIAS MALABARICUS (BLOCH, 1794), LAGOA DO CAMPELO, RJ
	Souza,C. M. M., Cristina M. Souza e M.T. Santos
P14	ASSOCIAÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM PERFIS SEDIMENTARES DE DOIS ECOSSISTEMAS
	LACUSTRES DU NORTE DU ESTADU DU RIU DE JANETRU Cristina M. Souza e L. Guodos
P15	RELAÇÃO ENTRE INCIDÊNCIA DE CÁRIE DENTÁRIA E EATORES PEDOLÓGICOS
110	Ivanildo Sousa
P16	USO DE ARGILAS MODIFICADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO MN (II) E CD (II)
	W.A. Carvalho, C. Vignado, S.M. dal Bosco
P17	MERCÚRIO DERIVADO DO TRÁFICO VEICULAR EM SOLOS LATERAIS DA RODOVIA BANDERANTES, SP
D10	Janaina C. Fiorentino, Jacinta Enzweiler, A.M.G. Figueiredo e C.P.R. Morcelli
FIÖ	Ana Claudia Paiva, E.S. Lima, J.C.A. e M.L.F. Santos

Quinta feira	SESSÃO TÉCNICA – BIOGEOQUÍMICA Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinnos
P19	FATORES QUE INFLUENCIAM O FLUXO DE MERCURIO GASOSO TOTAL (MGT) DE SOLOS EM PORTO VELHO -
	RO
500	Marcelo D. Almeida, Rozane Marins, Luiz Lacerda, Ronaldo Almeida, Ronaldo Oliveira e João Gomes
P20	COMPORTAMENTO DOS SEDIMENTOS EM SUSPENSÃO, TEMPERATURA E SALINIDADE NA REGIÃO COSTEIRA
	ADJACENTE A BATA DO CAETE, PARA
5.0.4	Cavalcante S., G. H., Kjertve, B., Knoppers, B., Diele, K. e Barreto, R.C.
P21	LACUSTRINE ORGANIC MATTER COMPOSITION RELATED WITH PALEOCLIOMATE EVENTS
DOO	Renata O. Zocatelli, M.C. Bernardes, R.C. Cordeiro, A. Sifeddine e.B. Turcq
P22	AVALIAÇÃO GEOQUÍMICA DE SEDIMENTOS DE ZONAS DO MANGUEZAL DOS MUNICIPIOS DE SÃO
	FRANCISCO DO CONDE E MADRE DE DEUS - BA
	Karina S.Garcia, Olivia M. Oliveira, Antonio F.S. Queiroz, Barbara R.N.C. Araujo, Rita M.W. Nano, Maria B.S.
222	FIGUEILEGO, HEHE A. MALAHO DISTRIBUICÃO DE EXECTORO EM SEDIMENTOS SUDEDEICIAIS DA DIATAFORMA CONTINENTAL SUDESTE
F23	LI LA CANDE SANTOS) E SUAS DELACÕES COM A CANUL OMETDIA E TEORES DE MATÉRIA OCÂNICA
	(TELIA GRANDE-SANTOS) E SUAS RELAÇÕES COM A GRANDEOMETRIA E TEORES DE MATERIA OGANICA
D21	Taxicia b. be bello to conductini, roberto L. barcenos, vandenini v. rutado e clisabete S. braga
124	Podreio C. Wanick. Cacilda Carvalho e Inácio Silva Neto
P25	A STUDY OF HEAVY METALS IN SEDIMENTS AND PLANTS (AVICENNIA GERMINANS) IN BRAGANCA, BRAZIL
125	Helenica Santos, Jailson C. Dias, Christian Sanders, Eduardo Marques e Paulo F. Oliveira
P26	FERRO, COBRE, CHUMBO, E, MATÉRIA, ORGÂNICA, EM SEDIMENTOS DE ÁREAS DEGRADADAS E NÃO-
. 20	DEGRADADAS DE UM MANGUEZAL NA BAÍA DE GUANABARA
	Silvia Sella, Anderson C. Borges, Jailson Dias, Wilson Machado, Sambasiya Patchineelam
P27	FLUXOS DE ÓXIDO NITROSO NA BACIA DO ALTO CURSO DO RIO PAQUEQUER -PARQUE NACIONAL DA SERRA
	DOS ÓRGÃOS, RJ
	Renato R. Rodrigues e William Z. Mello
-	
Quinta feira	SESSÃO TÉCNICA – BIOGEOQUÍMICA (continuação)
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P28	ÓXIDO NITROSO NAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BAÍA DE GUANABARA (RJ)
	Giselle P. Guimaraes e William Z. Mello
P29	CARACTERIZAÇAO BIOQUIMICA DA VEGETAÇAO AQUATICA NA LAGOA DO CAÇO, MA, BRASIL
	Renata O. Zocatelli, M.C. Bernardes, A. Sifedine e A.P.R Oliveira
P30	PHOSPHORUS FLUX TO MANGROVE SEDIMENTS IN GUANABARA BAY, RIO DE JANEIRO
D01	Anderson C. Borges, Christian J. Sanders, Wilson Machado, Sambasiva R. Patchineelam
P31	ESTIMATIVA DE TRASPORTE DE SEDIMENTO POR SENSORTAMENTO REMOTO
D 22	Eduardo N. Oliveira, Bastiaan Knoppers e Joao Lorenzzetti
P32	ASPECTOS BIOGEOQUIMICOS DO INSETICIDA METAMIDIOS
D 22	Simone R.C.M. Silva, Wilson Conciani e Emmanoel V. Silva-Filno
P33	ANOMALIAS DOS TERRAS RARAS EM PERFIS SEDIMENTARES NOS MANGUEZAIS DE SEPETIBA - RJ
D0.4	Julio Wasserman, Emmanoel Sliva-Filno, Michel Bernat e Ana M. Figueiredo
P34	A UTILIZAÇÃO DA REFLECTANCIA NOS QUITINOZOARIOS
D25	ΠΙΙΔΙ Ε. Ο. Α. ΟυΔΙΘΣ Αναι ΙΑΛÃΟ DEL ΙΜΙΝΑD ΝΑ ΛΟΝΛΕΝΤΡΑΛÃΟ ΝΕ ΜΕΤΑΙς DESANOS ΕΜΙΜΥΛΑΙ Ε (ΛΑΡΜΙΑ) ΜΙΩΡΟΣΙΩΜΑΤΟSA
F 3 3	NO COSTÃO DA DRALA VEDMELHA RAÍA DE CUMURADA DI
	Christiane & Sym Guilherme Muricy, Karina S Garcia e Emmandel V. Silva Filho
Quinto foiro	SESSÃO TÉCNICA - CEOQUÍMICA DAS DOCHAS MÁEICAS UI TDAMÁEICAS E DOCHAS ALCALINAS

Quinta feira	SESSAU TECNICA - GEOQUIMICA DAS ROCHAS MAFICAS, ULTRAMAFICAS E ROCHAS ALCALINAS
	Horário: 16:00 às 17:00
	Local: Sala Caboclinhos
P36	ESTUDO GEOQUÍMICO DOS DIQUES MÁFICOS DA REGIÃO DE NOVA LACERDA (MT), PORÇÃO SUDOESTE DO
	CRATON AMAZÔNICO
	P.C.C. Costa, A.S. Ruiz, J.B. Matos, Vicente A.V. Girardi e H.L.Almeida
P37	GEOTERMOBAROMETRIA EM ROCHAS BÁSICAS DE SILLS ENCAIXADOS NAS FORMAÇÕES IRATI E PONTA
	GROSSA (BACIA DO PARANÁ) NO ESTADO DO PARANÁ
	Eliane Petersohn. Eleonora M.G. Vasconcellos e Kelita Lopes
P38	CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES A RESPEITO DA TERMOTECTÔNICA DO CORPO ALCALINO DE IPANEMA E
	SUA ASSOCIAÇÃO COM A FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS DE FERRO E FOSFATO: ATRAVÉS DA METODOLOGIA
	POR TRAÇOS DE FISSÃO EM APATITAS
	Luiz Felipe B. Ribeiro, P.C. Hackspacher, J.C. Hadler Neto, A.O. Franco, M.C.S. Ribeiro, C.A Tello
P39	AMALGAMAÇÃO DE ARCOS NO COMPLEXO MARANCO A LUZ DA LITOQUÍMICA DAS ROCHAS
	METAVULCANICAS
	Marinho A Silva Filho, A.N. Sial, Valderez P. Ferreira, Silvana D. Barros, Helton H.F. Torres
P40	MECANISMO DE DIFERENCIAÇÃO MAGMATICA EM SILLS ENCAIXADOS NAS FORMAÇÕES IRATI E PONTA
	GROSSA (BACIA DO PARANA) NO ESTADO DO PARANA
	Eliane Petersohn e Eleonora M.G. Vasconcellos
P41	METAMORFISMO E METASSOMATISMO ALCALINO NO COMPLEXOMAFICO-ULTRAMAFICO LUANGA, PROVINCIA
	MINERAL DE CARAJAS, PARA
	V.E. Ribeiro, M.T.F. Suita e L.A. Hartmann

04 de novembro 2005, sexta feira

Sexta feira ASSEMBLÉIA GERAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOQUÍMICA 09:30-11:30



MIGRATION OF RADIUM IN GROUNDWATER AT ARAXÁ, MINAS GERAIS (BRAZIL)

Mancini, Luís Henrique¹ & Bonotto, Daniel Marcos²

1.Centro de Pesquisas Geocronológicas – IGc – USP (5511-30914669) lmancini@usp.br 2.Departamento de Petrologia e Metalogenia – IGCE – UNESP (5519-35262825) dbonotto@rc.unesp.br

Keywords: α scintillometry, γ spectrometry, radium, distribution coefficient (K_d), groundwat

INTRODUCTION

Radium in the environment may be released due to the interaction of waters with rocks, soils or mineralized bodies. Mining and processing of phosphate minerals, apatite, copper, gold, lignite, coal and bauxite can also contribute to the enrichment of Ra in the superficial and underground waters, since it is present in the U-Th decay series (Iyengar, 1984; Iyengar, 1990; Jaworowski, 1990; Dickson, 1990).

Data from gamma spectrometry and alpha scintillometry allowed us to determine the distribution coefficient of radium (K_d) (Benes, 1984; IAEA, 1990) at the alkaline caldera named Barreiro and located in Araxá municipality, Minas Gerais State, Brazil. This parameter made possible to study the migration of Ra isotopes (226 Ra and 228 Ra) in the studied area.

FIELD SITE DESCRIPTION

The city of Araxá is situated in the Paranaíba region, where the famous Dona Beija spring is characterized by its radioactive water, being located about 6 km from the city in Barreiro area, which also is known to possess activities of phosphate and niobium exploitation (Issa Filho et al., 1984; Beato et al., 2000).

The Barreiro complex presents circular form with an average diameter of 4.5km and occupies an area of approximately 16km^2 . The main carbonatic body is rounded, with about 2km in diameter, being situated in the central part of the complex. The weathered mantle is thick, higher than 200 m, being enriched in P₂O₅, Nb₂O₅, TiO₂, BaO, and REEs. The distribution of these oxides in the area is irregular, reflecting the complexity of the alkaline association (Braga & Born, 1988).

Beato *et al.* (2000) defined two dominant aquifer systems in the area: a granular one, in the intruded body domain, and a fractured one, mainly occurring in rocks surrounding the Carbonatic Complex. The recharge occurs from direct infiltration of meteoric waters, and the flow is in several directions.

We analyzed 17 samples of groundwater collected at rainy and dry seasons. The radiometric techniques consisted of emanometry to determine the ²²⁶Ra activity in waters and suspended solids (Lima & Bonotto, 1996; Mancini, 2002) and gamma spectrometry to determine the ²²⁸Ra activity in waters and suspended solids (Mancini & Bonotto, 2002; Mancini, 2002).

Groundwater sampling was performed in 14 wells located in the granular aquifer, in a drain of the phosphate mine, and in two spring waters at the Barreiro. The borehole depth varies between 10 and 50m, and we measured the water table depth (NA) in the rainy and dry seasons. For each groundwater sample, a volume of 20-25 liters was collected using a sampler consisting of a PVC pipe (diameter=50mm; length=1m) with a spherical valve in the lower portion in order to control the input and retention of water.

SPECTROMETRY PROCEDURES

The gamma spectrometry was used in this work because it is a user friendly method and has a fast response. The system is composed by a NaI(Tl) well-type detector, a high-voltage power supply, amplifiers and a computer, which possess a board ACE 2k EG&G Ortec, and multichannel simulator software (MAESTRO version A65-BI, EG&G Ortec). The quantification of ²²⁸Ra was performed taking into account the condition of secular radioactive equilibrium between ²²⁸Ra and its direct descendant, ²²⁸Ac, which is reached in approximately 45 hours (Mancini & Bonotto, 1998).

The emanometric technique described by Lima & Bonotto (1996) was used to determine ²²⁶Ra in waters and suspended solids. The water samples were stored in 4L glass bottles already adapted for the process. For suspended solids, the filters were inserted into 1L glass bottles, also appropriate for the process. The method consists on the removal and transfer of ²²²Rn (²²⁶Ra-decay product) from the sample to a scintillation flask, and radon detection by scintillation counting.

RESULTS AND CONCLUSION

Table 1 shows the results obtained for distribution coefficients K_{d226} and K_{d228} , respectively, for ²²⁶Ra and ²²⁸Ra. The water table depth (NA) during rainy and dry seasons also is reported.

The K_{d226} ranged from 0.07 to $1.96x10^{-4}$ g/cm³ (average = $2.47x10^{-4}$ g/cm³) in the rainy season and from 0.01 to $5.53x10^{-4}$ g/cm³ (average = $0.97x10^{-4}$ g/cm³) in the dry season, whereas the K_{d228} ranged between 0.08 and $7.09x10^{-5}$ g/cm³ (average = $1.16x10^{-5}$ g/cm³) in the rainy season and between 0.07 and $1.25x10^{-5}$ g/cm³ (average = $0.51x10^{-5}$ g/cm³) in the dry season. Statistical tests of correlation involving the calculated K_{ds} for both seasons indicated that they are generally related in the whole studied area.

When the average values of the two seasons are considered, it is verified that K_d is higher in the rainy season for both radium isotopes. The K_{d228} reduction is



related to ²²⁸Ra increase in suspended solids, where, with the lower water flow, the element is preferentially carried in the solid phase. However, the K_{d226} showed different variation patterns for ²²⁶Ra concentration in the liquid and suspended solids phases. Such aspect can be related to the higher mobility of ²²⁶Ra in relation to ²²⁸Ra due to the properties of their precursors in U and Th decay series, respectively.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank FAPESP, for financial support (Process N° 9912401-0) and CNPq for the Doctoral Fellowship (Process N° 141528/1998-2).

REFERENCES

- Beato, D. A. C., Viana, H. S. & Davis, E. G. 2000. Avaliação e diagnóstico hidrogeológico dos aqüíferos de águas minerais do Barreiro do Araxá, MG – Brasil. In: Joint World Congress on Groundwater, 1, Fortaleza. CD-ROM.
- Benes, P. 1984. Migration of radium in terrestrial hydrosphere. In: The Behaviour of Radium the Waterways and Aquifers, IAEA TECDOC 301, IAEA Vienna, p. 117-173.
- Braga, J.R.K. & Born, H. 1988. Características geológicas e mineralógicas da mineralização apatítica de Araxá. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 35. Belém, Araxá. In: C. B.G., 35. Belém, SBG, V. 1, p. 219-226.
- Dickson, B. L. 1990. Radium in groundwater. In: The environmental behaviour of radium. IAEA-TECDOC-310, Vienna, 1, 335-372.
- FUNTEC (Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais); Secretaria de esportes, lazer e turismo e Secretaria de ciência e tecnologia (Prefeitura de Araxá) 1984. Relatório diagnóstico do conflito ecológico incluindo obras e medidas recomendadas para atenuação do impacto ecológico da mineração. Araxá, ECOS – Geologia, Consultoria e Serviços LTDA, V. I e II.

- IAEA International Atomic Energy Agency 1990. The environmental behaviour of radium, V. 1, TECDOC 310. IAEA - Vienna.
- Issa Filho, A.; Lima, P. R. A. S.; Souza, O. M 1984. Aspectos da Geologia do Complexo Carbonático do Barreiro, Araxá, MG, Brasil. In: Complexos Carbonatíticos do Brasil: Geologia. CBMM – Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, São Paulo, p 21-44.
- Iyengar, M. A. R. 1984. Distribution in nature. In: The behaviour of radium in waterways and aquifers IAEA-TECDOC-301, Vienna, p. 58-86.
- Iyengar, M. A. R. 1990. The natural distribution of radium. In: The environmental behaviour of radium. IAEA-TECDOC-310, Vienna, 1, 59-128.
- worowski, Z. 1990. Sources and the global cycle of radium. In: The environmental behaviour of radium. IAEA-TECDOC-310, Vienna, 1, 129-142.
- Lima, J.L.N. & Bonotto, D.M. 1996. Etapas analíticas para mensuração de radônio-222 e uso na avaliação da radioatividade das águas de Águas da Prata (SP). *Geochimica Brasiliensis*, 10, p. 283-295.
- Mancini, L. H. & Bonotto, D. M. 1998. Utilização de Espectrometria Gama para Análise de ²²⁸Ra nas Águas. In: X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, São Paulo, CD-ROM.
- Mancini, L. M. 2002. Migração de ²²⁶Ra e ²²⁸Ra nas águas superficiais e subterrâneas do Barreiro, Araxá (MG). PhD dissert., Universidade Estadual Paulista-UNESP, São Paulo, Brasil.
- Mancini, L. M., Bonotto, D. M. 2002. A method for evaluating ²²⁸Ra in environmental matrices and its use at Poços de Caldas plateau, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, 57(4), p. 591-600.
- Silva, A.B. 1987. Jazida de nióbio de araxá, Minas Gerais. In: Prin ecológico da mineração. Araxá, ECOS – Geologia, Consultoria e Serviços LTDA, V. I e II.

Tab	le 1- F	Results	obtained	for c	listributior	n coefficients	K_{d226} and	K_{d228} ,	respectively	, for 22	<u>°Ra an</u> d	^{22°} Ra.

	rainy	season (Februar	y/2000)	dry season (September/2000)			
ample	NA 1 (m)*	K _{d226}	K _{d228}	NA 2 (m)*	K _{d226}	K _{d228}	
	NA-1 (III).	$(x10^{-4} \text{ g/cm}^3)$	$(x10^{-5} \text{ g/cm}^3)$	NA-2 (III)	$(x10^{-4} \text{ g/cm}^3)$	$(x10^{-5} \text{ g/cm}^3)$	
1sb		0.13	0.30			0.18	
2sb	2.4	0.38	0.07	2.4	0.01	0.05	
3sb	6.7	0.20	0.22	6.7	0.70	0.91	
4sb	21.6	1.13	1.14	21.6	0.15	0.68	
5sb	18.5	0.42	1.35	18.9		0.07	
6sp		0.07	0.08		0.15	0.32	
7sb	6.7	4.25	1.42	5.5	0.01	0.27	
8sb	17.7	19.6	7.09				
9sb	36.6	0.82	0.4	36.6	0.10	0.43	
10sb	4.9	0.87	1.28	6.1		1.25	
11sb	23.2	0.54	0.54	23.5	5.53	0.60	
12sb	43.6	2.23	0.33				
13sb				30.2	3.33	0.80	
14sb	28.6	3.15	1.11	26.8	0.63	0.85	
15sb	19.8	0.40	0.34	21.3	0.72	0.13	
16sb				25.3	0.20	1.25	
17sb		0.55	0.90		0.06	0.22	



CARACTERIZAÇÃO HIDROGEOQUÍMICA DA BACIA DO RIO JORDÃO. REGIÃO CENTRO – SUL DO ESTADO DO PARANÁ

BITTENCOURT A.V.L.¹, HINDI E.C.², ROSA FILHO E.F.² e ALBERTI S.M.³

Centro Universitário Positivo – UNICENP, e-mail <u>avlb@unicenp.br</u>
 Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas -LPH/ UFPR, e-mail <u>hindi@ufpr.br</u>, ernani@ufpr.br
 UNICENP / LACTEC, e-mail sandra@lactec.org.br.

Palavras-chave: hidrogeoquímica, equilíbrio água – rocha, rio Jordão, Formação Serra Geral

INTRODUÇÃO

O rio Jordão, afluente da margem direita do rio Iguaçu, possui uma bacia que ocupa uma área total de 4.750 km² na região Centro-Sul do estado do Paraná. Sobre a bacia estão implantadas as sedes dos municípios de Guarapuava, Pinhão, e parte dos municípios de Candói e Foz do Jordão, abrigando uma população urbana de 155.428 habitantes, conforme censo de 2004 (IBGE, 2005). A economia regional é baseada principalmente na agricultura, sustentada por extensas áreas de solos aptos a cultivos mecanizados, principalmente soja, milho e trigo. A pecuária ainda tem papel importante.

As características geomórficas da bacia levaram à implantação de algumas pequenas usinas hidrelétricas operando à fio de água. Atualmente estão sendo construídas duas usinas de médio porte, Santa Clara e Fundão, cada uma com capacidade de geração de 190 MW.

O substrato lítico da bacia é composto por basaltos toleíticos, latitos e brechas vulcânicas, sendo a espessura total do pacote vulcânico entre 600m e 1100m (COPEL, 1999). As rochas constituem um aqüífero fissural localmente pouco fraturado tem baixa capacidade de armazenamento de água. Esta feição induz a que o rio Jordão tenha um fluxo de base baixo e tenha sua vazão variando muito rapidamente por ocasião de elevadas precipitações.

Predominam solos das classes Latossolo Bruno, nas porções suavemente onduladas dos compartimentos superiores da bacia, enquanto solos litólicos ocupam as partes mais íngremes, próximo à calha do rio Jordão. Ocorrem em menor quantidade cambissolos e Terra Bruna Estruturada (EMBRAPA-IAPAR,1984).

O clima, segundo a classificação de Köeppen é do tipo Cfb, mesotérmico sem estação seca definida (IAPAR, 1994).

CONTEXTO HIDROGEOLÓGICO

Na bacia ocorrem os aqüíferos Serra Geral e Guarani. O primeiro, fissural, localmente não tem apresentado a potencialidade encontrada em outras partes da Bacia do Paraná, isto em face da relativamente baixa densidade de fraturas abertas, Segundo dados do Departamento de Hidrogeologia da Companhia de Saneamento do Paraná a maior vazão de exploração obtida dentre 11 poços perfurados na Formação Serra Geral na área, foi de 13 m³/h em Guarapuava, 3,5 m³/h em Pinhão e 3.5m³/h em Candói. Outro aqüífero significativo na área é o Guarani. Em face das cotas potenciométricas previstas para este aqüífero na região, a porção inferior da bacia do Jordão se insere em possível área de descarga daquele aqüífero (Sousa, 2004). Associadas a esta condição estariam as fontes hipotermais existentes na bacia. Estas contribuições, todavia, não são significativas o bastante para alterar a qualidade da água do rio Jordão, que é controlada principalmente por processos superficiais.

HIDROGEOQUÍMICA

O quimismo das águas do rio Jordão é estabelecido pelo intemperismo das rochas vulcânicas, com um grande volume de componentes relativamente mais silicosos do que a maioria dos basaltos da Formação Serra Geral. Comparando-se a composição das águas coletadas na Estação Santa Clara, em cinco campanhas realizadas entre abril de 2003 e outubro de 2004 (Tabela 1) com águas da bacia do rio Ivaí, nota-se a influência litológica. As primeiras são mais sódicas em comparação com as águas mais cálcicas afins aos basaltos típicos, representadas por águas de um afluente do rio Ivaí, o córrego Jacutinga, (Bittencourt, 1978).

O rio Jordão, na estação IAP IG-19, apresenta águas caráter bicarbonatado cálcio-sódico a bicarbonatocloretado cálcio-sódico. Seu caráter químico contrasta com aquele observado em fontes quentes que ocorrem na própria bacia do rio Jordão e adjacências, que é bicarbonatado sódico a bicarbonato-sulfatado sódico. Já as águas do Rio Iguaçu em Capitão Leônidas Marques e do rio Chopim (COPEL, 1999), seu afluente da margem esquerda, apresentam caráter bicarbonatado misto. Se o Iguacu drena, desde terrenos précambrianos da Região Metropolitana de Curitiba, a bacia do rio Chopim ocupa apenas terrenos de efusivas mesozóicas. A título de comparação, são também apresentados no diagrama de Durov modificado da figura 2, os polígonos de relações interiônicas de águas do córrego Jacutinga, uma bacia exclusivamente sobre basaltos, afluente do rio Ivaí no município de Ivatuba (Bittencourt, 1971). As águas relacionadas aos basaltos toleíticos típicos vão do caráter bicarbonatado cálcico, а bicarbonatado cálciomagnesiano e também bicarbonatado misto.

Visando a comparação da distribuição dos metais majoritários nas águas com distribuição equivalente em rochas, foi locado no triângulo dos cátions da figura 2, a composição das efusivas do tipo Chapecó, obtidas de Piccirillo et al. (1988), e uma amostra composta de andesi-basalto coletada no local. Para tal procedimento foi calculada a proporção molar do Ca, Mg, Na e K e



multiplicada pelas respectivas valências, em cálculo correspondente à determinação dos equivalentes gramas para a composição das águas. Observa-se que as rochas ácidas do tipo Chapecó apresentam duas suítes, sendo uma cálcio-magnesiana e outra mista, tendendo a um caráter mais sódico e bem mais silicoso. As águas do rio Jordão se situam em posição intermediária entre estes tipos de rochas, porém mais próximas à suíte cálciomagnesiana. O teor mais baixo em magnésio nas águas tem provável relação com a fixação daquele metal em argilas esmectíticas de intemperismo bissialiatizante. Há que se considerar também a variação litológica, pois além das predominantes efusivas do tipo Chapecó, ocorrem basaltos típicos e brechas vulcânicas de composição variada.



Rede hidrográfica

- Limite da Bacia do Rio Jordão
- Limite da bacia efetiva a montante do ponto de medidas e coletas em Santa Clara
- Sedes municipais na bacia
- Ponto de medições e coletas em Santa Clara

Figura 1. Situação da bacia do rio Jordão, bem como do ponto de amostragem de qualidade da água em Santa Clara, Município de Candói.

Foi concluído que o principal controle da composição química das águas do Jordão é o intemperismo das rochas aflorantes. A contribuição antrópica da bacia, que exerce papel sensível na concentração de componentes como nitrato, fosfato e outros (ELEJOR, 2005), não é significativa para os metais majoritários. Também a descarga do Aqüífero Guarani não tem influência importante, pois se assim o fosse, haveria a necessidade da presença de mais fontes quentes, requerendo um maior nível de fraturas abertas nas rochas. Mais fraturas abertas, por outro lado, induziria a um maior nível de mistura de águas quentes ascendentes com águas frias descendentes. Esta situação é contradita pela presença de fontes quentes com temperaturas de mais de 36°C, como é o caso de Verê (Bittencourt, 1996; Souza, 2004) situada próximo ao Jordão.

Tabela 1. Concentração dos íons maiores e de sólidos totais dissolvidos em: a) amostras coletadas no Rio Jordão, estação IG-19 em seis campanhas; b) amostras coletadas em fontes termais; c) amostras coletadas no Rio Iguaçu no reservatório de Salto Segredo e Rio Chopim.

	STD	Na^+	\mathbf{K}^{+}	Ca ²⁺	Mg^{2+}
Data			(mg/L)		-
03/04/03	35	1,60	1,00	3,97	0,73
16/07/03	30	1,00	0,80	3,03	0,57
06/11/03	34	1,20	0,75	2,79	0,75
10/02/04	37	1,40	1,00	3,24	0,56
12/05/04	30	1,20	0,70	3,16	0,80
04/08/04	29	1,40	0,60	2,55	0,39
R.Iguaçu	40	2,8	1,7	4,13	1,60
R.Chopim	37	1,9	1,5	3,64	1,39
St ^a . Clara	105	47,2	0,8	2,08	0,36
Candói	184	59,4	0,5	0,85	0,22
S. Franc.	109	46,8	0,6	3,45	0,05
	HCO ₃	CO_{3}^{2}	Cl	NO ₃	SO ₄ ²⁻
	HCO ₃ -	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃	SO ₄ ²⁻
03/04/03	HCO₃ ⁻ 17,40	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻ (mg/L) 0,74	NO₃ 0,36	SO ₄ ²⁻ <1,0
03/04/03 16/07/03	HCO ₃ ⁻ 17,40 50,20	CO_3^{2-}	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75	NO ₃ ⁻ 0,36 7,16	SO ₄ ²⁻ <1,0 <1,0
03/04/03 16/07/03 06/11/03	HCO ₃ - 17,40 50,20 17,76	CO_3^{2-} 0 0 0	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75 1,51	NO ₃ ⁻ 0,36 7,16 1,36	SO ₄ ²⁻ <1,0 <1,0 <1,0
03/04/03 16/07/03 06/11/03 10/02/04	HCO ₃ - 17,40 50,20 17,76 17,29	CO_3^{2-} 0 0 0 0 0	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75 1,51 0,46	NO ₃ ⁻ 0,36 7,16 1,36 1,00	SO ₄ ²⁻ <1,0 <1,0 <1,0 <1,0
03/04/03 16/07/03 06/11/03 10/02/04 12/05/04	HCO ₃ ⁻ 17,40 50,20 17,76 17,29 23,68	CO ₃ ²⁻ 0 0 0 0 0 0	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75 1,51 0,46 1,04	NO ₃ ⁻ 0,36 7,16 1,36 1,00 2,20	SO ₄ ²⁻ <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0
03/04/03 16/07/03 06/11/03 10/02/04 12/05/04 04/08/04	HCO ₃ ⁻ 17,40 50,20 17,76 17,29 23,68 23,00	CO ₃ ²⁻ 0 0 0 0 0 0 0	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75 1,51 0,46 1,04 2,66	NO ₃ 0,36 7,16 1,36 1,00 2,20 3,69	SO ₄ ²⁻ <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0
03/04/03 16/07/03 06/11/03 10/02/04 12/05/04 04/08/04 R.Iguaçu	HCO ₃ ⁻ 17,40 50,20 17,76 17,29 23,68 23,00 25,36	CO3 ²⁻ 0 0 0 0 0 0 0 0	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75 1,51 0,46 1,04 2,66 2,00	NO ₃ ⁻ 0,36 7,16 1,36 1,00 2,20 3,69	SO ₄ ²⁻ <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0
03/04/03 16/07/03 06/11/03 10/02/04 12/05/04 04/08/04 R.Iguaçu R.Chopim	HCO ₃ ⁻ 17,40 50,20 17,76 17,29 23,68 23,00 25,36 21,74	CO3 ²⁻ 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75 1,51 0,46 1,04 2,66 2,00 2,27	NO ₃ 0,36 7,16 1,36 1,00 2,20 3,69	SO ₄ ²⁻ <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0
03/04/03 16/07/03 06/11/03 10/02/04 12/05/04 04/08/04 R.Iguaçu R.Chopim St ^a . Clara	HCO ₃ ⁻ 17,40 50,20 17,76 17,29 23,68 23,00 25,36 21,74 70,88	CO ₃ ²⁻ 0 0 0 0 0 0 0 21,96	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75 1,51 0,46 1,04 2,66 2,00 2,27 1,61	NO ₃ 0,36 7,16 1,36 1,00 2,20 3,69	$\begin{array}{c} {\rm SO_4^{\ 2-}}\\ \hline <1,0\\<1,0\\<1,0\\<1,0\\<1,0\\<1,0\\<1,0\\<1,0\\$
03/04/03 16/07/03 06/11/03 10/02/04 12/05/04 04/08/04 R.Iguaçu R.Chopim St ^a . Clara Candói	HCO ₃ ⁻ 17,40 50,20 17,76 17,29 23,68 23,00 25,36 21,74 70,88 55,55	CO ₃ ²⁻ 0 0 0 0 0 0 0 21,96 45,14	Cl ⁻ (mg/L) 0,74 3,75 1,51 0,46 1,04 2,66 2,00 2,27 1,61 1,05	NO ₃ 0,36 7,16 1,36 1,00 2,20 3,69	SO ₄ ²⁻ <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0 <1,0

DESCARGA DE MATERIAL DISSOLVIDO

De posse dos dados de vazão obtidos na estação IG-19, foi calculada a descarga em solução dos componentes catiônicos majoritários. Os valores obtidos em cada campanha, correlacionados com a vazão do dia, geraram equações lineares. Tais correlações possibilitaram, com a vazão média dos dois últimos anos (SUDERHSA, 2005), uma estimativa aproximada da descarga média do Ca, Mg, Na e K em solução (Tabela 2).

Comparou-se os dados de vazão sólida unitária com os valores calculados para a porção basáltica da bacia do rio Piquiri – PR (Bittencourt & Lima, 1993). Foi observado que o Piquiri descarrega unitariamente mais cálcio, 10,6 kg/dia/km², mais magnésio, 4,0 kg/dia/km², mais potássio, 1,6 kg/dia/km², porém menos sódio, 3,01 kg/dia/km². Tal comportamento tem origem na composição mineralógica um pouco mais resistente ao intemperismo das rochas dominantes na bacia do rio Jordão e também por influência do clima mais frio, pela posição geográfica relativa das bacias.





Figura 2. Diagrama de Durov modificado, representando águas do rio Jordão em Santa Clara, rio Iguaçu em Salto Segredo, rio Chopim, córrego Jacutinga e de fontes hipotermais da região. Representação da composição de rochas magmáticas do tipo Chapecó.

Tabela 2. Descarga unitária dos metais mais abundantes em solução, no rio Jordão em Santa Clara, em campanhas de março de 2003 a dezembro de 2004. A bacia hidrográfica a montante da seção de medidas ocupa 3.913 km². A vazão média corresponde à média de vazões diárias do período 2003-2004.

Data	Vazão	Na	K	Ca	Mg
	(m^{3}/s)		(kg/di	a/km ²)	
03/04/03	45,94	1,63	1,02	4,04	0,74
16/07/03	188,50	4,18	3,34	12,65	2,38
06/11/03	49,59	1,32	0,82	3,07	0,82
10/02/04	40,94	1,27	0,91	2,94	0,51
12/05/04	83,72	2,23	1,30	5,86	1,48
04/08/04	97,16	3,00	1,29	5,47	0,84
Média	89,19	5,97	1,53	5,97	1,18

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à ELEJOR – Centrais Elétricas do Rio Jordão pela autorização para a uso dos dados de qualidade de água do rio Jordão, ao LPH – Laboratório de Pesquisas Hidrogeológicas da UFPR bem como ao UNICENP – Centro Universitário Positivo pelo auxílio indispensável à viabilização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- COPEL Companhia Paranaense de Energia, 1999. Estudo de Impacto Ambiental da Usina Hidrelétrica Santa Clara, Rio Jordão, Bacia do Rio Iguaçu, Estado do Paraná. Volume I. 346p.
- Bittencourt, A.V.L., 1978. Sólidos hidrotransportados na bacia do Rio Ivaí: Aplicação de balanços hidrogeoquímicos na compreensão da evolução de processos da dinâmica externa. São Paulo. Tese USP, Instituto de Geociências. 201 p.
- Bittencourt, A.V.L., 1996. Sobre o controle do quimismo de águas termais da Bacia do Paraná. Boletim Paranaense de Geociências. Curitiba: v.44, p.117-129
- Bittencourt, A.V.L; Lima A., 1993. Sobre a quantificação do intemperismo na Bacia do Rio Piquiri. Boletim Paranaense de Geociências. Curitiba:, v.41, p.23-38.
- ELEJOR Centrais Elétricas do Rio Jordão. Programa de caracterização e monitoramento da qualidade das águas dos Reservatórios das Usinas Hidrelétricas Santa Clara e Fundão. Relatório Anual 2. 2005, 152 p.
- EMBRAPA Empresa Brasileira de Pesquisas Agropecuárias, IAPAR Instituto Agronômico do Estado do Paraná
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2005 Site Cidades <u>http://www.ibge.gov.br/cidades</u> . consultado em 21/06/2005.
- Piccirillo, E.M.; Comin-Chiaramonti, P.; Melfi, A.J.; Stolfa, D.;
 Bellieni, G.; Marques, L.S.; Giaretta, A.; Nardy, A.J.R.;
 Pinese, J.P.P.; Raposo, M.I.B.; Roisenberg, A.
 Petrochemistry of continental flood basalt-rhyolite suítes and related intrusives from the Paraná Basin (Brazil) E.M.
 PICIRILLO e A.J. MELFI, editors The Mesozoic Flood Volcanism of the Paraná Basin. Petriogenetic and Geophysical Aspects. Universidade de São Paulo Instituto Astronômico e Geofísico. p. 107-156, 1998.
- Souza, A.A., 2004. Caracterização da Bacia do rio Iguaçu, a jusante do município de Reserva do Iguaçu, como área de descarga do aqüífero Guarani. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia – Universidade Federal do Paraná –Curitiba, 85p.
- SUDERHSA Superintendência dos Recursos Hídricos e do Meio Ambiente do Estado do Paraná. 2005. Boletim de descargas líquidas da Estação Santa Clara, IG-19



ABORDAGEM MULTIDISCIPLINAR (GEOLOGIA, BIOLOGIA, DIREITO) DA QUALIDADE DAS ÁGUAS DO ARROIO PEÃO, RS

Ronchi, L. H.¹, Lobato, A. O. C.², Strieder, M. N.³

¹Universidade do Vale do Rio dos Sinos, UNISINOS, Av. Unisinos, 950 93022-000 São Leopoldo RS <u>ronchi@unisinos.br</u>,
 ²Universidade de Caxias do Sul, UCS, Alameda João Dal Sasso, 800 95700-000 Bento Gonçalves, RS <u>alobato@ucs.br</u>
 ³Universidade do Vale do Rio dos Sinos, UNISINOS, Av. Unisinos, 950 93022-000 São Leopoldo RS strieder@bios.unisinos.br

Palavras-chave: água, contaminação, macroinvertebrados, cidadania

INTRODUÇÃO

O arroio Peão, situado no limite dos municípios de São Leopoldo e Novo Hamburgo, Rio Grande do Sul, irriga uma área densamente habitada, cuja população está direta e ativamente interessada na qualidade e salubridade das suas águas. As reivindicações dessa população, sublinhadas por mortandade de peixes e pelo forte odor proveniente de curtumes, têm sido apresentadas nos jornais locais, havendo polêmica quanto à importância relativa da contaminação proveniente das indústrias ou do sistema deficiente de tratamento dos esgotos. A maioria das indústrias, inclusive aquelas que se dedicam ao beneficiamento do couro, geram efluentes e resíduos com elevada carga de contaminantes. Esses resíduos devem receber tratamento para que seu impacto ambiental seja minimizado. Lamentavelmente, devido a limitações de ordem econômica e cultural, muitas indústrias dispõem esses efluentes e resíduos de forma não-tratada, tanto na superfície do solo, como lançados diretamente em cursos d'água . O poder público tendo sido informado da situação exigiu um monitoramento dos efluentes do curtume, sem, contudo, encontrar uma solução para minimizar o problema da poluição. Aberto um Inquérito Civil pela promotoria de Novo Hamburgo, do mesmo modo, procura-se um compromisso entre a indústria e os moradores da região, sem que a situação de poluição do arroio seja corrigida.

Com essas preocupações em mente procura-se por meio de levantamentos de informações geológicas, geoquímicas e biológicas estabelecer um diagnóstico ambiental que permita sugerir ações conseqüentes, inclusive de cunho jurídico, no sentido de restabelecer ou estabelecer uma qualidade ambiental aceitável para o arroio Peão, que apresenta índices de variáveis ambientais preocupantes no vale do rio dos Sinos.

CONTEXTO GERAL

Na margem esquerda do arroio Peão existem grandes conjuntos habitacionais, mesclados com pequenos sítios, que produzem legumes e verduras, além de ter, eventualmente, criação de suínos. Os efluentes assim gerados são lançados diretamente no arroio sem tratamento apropriado. Adicionalmente na margem direita, de menor densidade populacional, existem dois curtumes e uma instalação de cromagem.

A fonte de metais encontrados em cursos d'água pode ser antrópica ou natural. Neste último caso, o conhecimento das rochas existentes é determinante para uma adequada avaliação. Regionalmente, é possível identificar três unidades litoestratigráficas, caracterizadas por duas litologias distintas, compostas por rochas vulcânicas básicas e intermediárias da formação Serra Geral ou por arenitos vermelhos (óxidos de ferro) flúvioeólicos relacionados às formações Sanga do Cabral e Botucatu, ambas inseridas na bacia do Paraná (Schobbenhaus et al. 1984). Ainda na região são encontrados depósitos quaternários provenientes da erosão das unidades citadas. Estes depósitos, de maneira geral, são sedimentos gravitacionais de encosta (eluviões e coluviões), gradando para sistemas de legues aluviais e canais anastomosados e com presenca de depósitos fluviais subatuais e atuais indiferenciados, com cascalhos e areias de canais fluviais e lamas de planície de inundação (Santos et al. 1989).

O uso de organismos bentônicos na avaliação da qualidade da água apresenta vantagens sobre o monitoramento clássico, que utiliza apenas variáveis físicas e químicas, que mostram as características da natureza apenas num determinado momento. Os macroinvertebrados bentônicos, com predominância de insetos, integram as condições ambientais durante períodos prolongados e estão expostos a todas as variações de parâmetros ambientais, fornecendo, portanto, uma resposta integrada, que permite uma avaliação dos efeitos no ecossistema à poluição de uma maneira holística (Moulton, 1998).

O arroio Peão pode ser definido como sendo de domínio público estadual, posto que estabelece uma fronteira entre dois municípios, nos termos do artigo 29, inciso II, alínea "a", do Código de Águas. As repercussões advindas da industrialização, em Novo Hamburgo, e da urbanização, em São Leopoldo, recaem sobre o arroio, implicando no envolvimento dos poderes público municipal e do poder público estadual.

INFORMAÇÕES GEOQUÍMICAS E BIOLÓGICAS

Para melhor compreender a dinâmica das contaminações, foram efetuadas coletas sazonais de macroinvertebrados, água e duas amostragens de sedimentos de corrente em pontos escolhidos estrategicamente no arroio Peão. Para avaliar e classificar as águas do arroio Peão, foram utilizadas variáveis clássicas discutidas em FEPAM (1999), APHA (1995) e Ronchi et al. (2000), como, por exemplo, alcalinidade, turbidez, cloretos, Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de



Oxigênio (DBO), metais nas fases dissolvida e particulada (cromo trivalente, cromo hexavalente, níquel, chumbo, alumínio e ferro) e outras. Os sedimentos do arroio e o solo no entorno do curtume Buona Pelli também foram analisados com o mesmo objetivo, sendo que os cuidados se intensificaram desde as amostragens que garantissem uma boa representatividade de cada ponto, efetuadas por pessoas habilitadas, observando a preservação e o período de validade das mesmas. As informações obtidas por essas amostragens foram comparadas entre si e com os níveis estabelecidos pelo CONAMA (1986) e USEPA (1992). Considerando a existência no local de dois tipos principais de fontes de poluição, industrial e o esgoto cloacal sem tratamento, foram estabelecidos seis pontos para coleta de água, que possibilitam a avaliação dos dados a partir de um ponto de referência, provavelmente menos poluído (ponto 1), a influência do esgoto do conjunto habitacional (COHAB, ponto 2) e dos dois curtumes e da indústria de cromagem situados à margem direita do arroio Peão (pontos 3 e 4). Note que o ponto 2 situa-se próximo ao primeiro curtume e da cromagem, porém a montante do local de emissão de efluentes dessas indústrias. Além desses quatro pontos, para efeito de comparação, foram coletadas amostras de água no rio dos Sinos a jusante e a montante (pontos 5 e 6) da foz do arroio Peão. O objetivo da realização das seis amostragens e posteriores análises das águas do arroio Peão e rio dos Sinos, referente às cinco campanhas de amostragem, foi avaliar os dados em períodos sazonais distintos durante um ano. Nestas amostras foram analisados variáveis físico-químicas e os metais cromo (considerado um perigoso elemento tóxico quando ocorre na forma hexavalente), ferro, níquel, chumbo e alumínio.

Os resultados das análises de cinco variáveis (DBO, fosfato, nitrogênio amoniacal, óleos e graxas e coliformes fecais) ficaram acima dos limites estabelecidos pela resolução N° 20/86 do CONAMA para Classe 3, sendo assim incluídas na Classe 4. A presença de metais pesados nas águas do arroio foram comparados com os níveis determinados pelo CONAMA e USEPA, que permitiram classificá-las, com exceção do alumínio e do cromo hexavalente, como Classe 1 a 3. Quanto às amostras de sedimentos, todas apresentaram um comportamento crescente nas concentrações de metais do Ponto 1 (background) em relação ao Ponto 4 (próximo ao curtume Buona Pelli). (Ronchi et al. 2003)

Os macroinvertebrados coletados resultaram em 3.583 espécimes, incluídos em 26 famílias de insetos, além de crustáceos (Decapoda e Amphipoda), anelídeos (Oligochaeta e Hirudinea) e moluscos (Gastropoda). Vários táxons demonstraram ser sensíveis à poluição orgânica da água, especialmente os crustáceos e os insetos das ordens Plecoptera, Coleoptera, Trichoptera e alguns Ephemeroptera. Outros grupos, como os Chironomidae, Oligochaeta, Hirudinea e alguns Gastropoda, são tolerantes a um alto grau de poluição e degradação. Os quironomídeos correspondem a 85,79% do total de indivíduos coletados, indicando um alto impacto de poluição orgânica a partir do segundo ponto de amostragem.

DISCUSSÕES

Geologicamente, em um âmbito regional, existem diversas unidades litológicas, tais como as formações Sanga do Cabral, Botucatu e Serra Geral, além de depósitos sedimentares recentes. Porém os arenitos avermelhados e pelitos das duas primeiras formações citadas são os que potencialmente mais contribuem para os teores de ferro encontrados nas águas e sedimentos do arroio Peão. Por outro lado, uma vez que tais sedimentos são relativamente permeáveis, o fluxo das águas subterrâneas pode ter competência suficiente para transportar elementos nocivos a maiores distâncias, contribuindo negativamente no que diz respeito à percolação e/ou infiltração de contaminantes no meio natural.

Os resultados das análises de variáveis físicoquímicas das amostras de água permitiram diagnosticar as atuais condições em que se encontra o arroio Peão como Classe 4, segundo os níveis estabelecidos pela Resolução nº 20 do CONAMA. Verificou-se que no ponto 2, onde se situa o local de lançamento do esgoto sanitário do conjunto habitacional COHAB, a quantidade de fosfato é maior do que nos demais pontos, o OD diminui, seguido de um conseqüente aumento da DOO e DBO. Ao se afastar desse ponto, os valores de OD aumentam e o fosfato, a DQO e a DBO diminuem, evidenciando a influência negativa dos efluentes do esgoto não-tratados no arroio. Quanto aos coliformes fecais, praticamente em todos os pontos de todas as amostragens os resultados ficaram muito acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA para a Classe 3 (Fig. 1).

Os metais na água, que foram investigados devido à presença dos dois curtumes e da indústria de cromagem, mantiveram seus resultados dentro dos limites estabelecidos pelo CONAMA. Notou-se inicialmente nas coletas 1 e 2 valores maiores no ponto 4 e nas coletas 3, 4 e 5 um aumento significativo de cromo no ponto 3. Essa mudança parece relacionada ao encerramento das atividades do curtume Buona Pelli, situado próximo ao ponto 4 (Fig. 2).

As amostragens de sedimentos recentes mostraram em geral o mesmo comportamento, ou seja, menores valores no ponto 1, seguido de um aumento progressivo em relação aos demais pontos de amostragem. O ponto 4, próximo ao curtume, foi o que apresentou maior índice de contaminação por metais comparado ao background local, pelo menos 23 vezes maior para o cromo, 5 vezes maior para o alumínio e 3 vezes maior para o ferro, sugerindo uma influência da contaminação com a presença do curtume, embora todos os elementos analisados e comparados com os critérios de aceitabilidade dos níveis de poluição do USEPA (1992) foram classificados como não-poluídos em todos os pontos de coleta, exceto para Cr+VI no ponto 4, caracterizado moderadamente como poluído





Figura 1 – Relação DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) com coliformes fecais em amostras de água dos seis pontos (números 1 a 6) e cinco coletas. Note que os pontos 1 (cabeceira do arroio Peão) e os pontos 5 e 6 formam um agrupamento separado dos demais pontos 3, 4 e 5 mais poluídos.

Na aplicação do índice de qualidade da água (IQA), o ponto 1, trecho a montante do arroio Peão, demonstrou a melhor qualidade da água, com valor médio de 55,16, e os pontos 2, 3 e 4, no segmento inferior do arroio, apresentaram a pior qualidade, resultando em valores médios do IQA de 33,22, 33,30 e 37,28, respectivamente.

No ponto amostral 5, situado a montante da desembocadura do arroio no rio dos Sinos, o valor médio do IQA obtido foi de 52,06, resultando na segunda melhor qualidade de água dentre os pontos amostrados. No ponto 6, localizado no rio dos Sinos, a jusante da foz do arroio, a média do IQA baixou para 50,06.



Figura 2 – Relação Fe e Cr na água dos seis pontos (números 1 a 6) e cinco coletas.

Os 3.583 espécimes de macroinvertebrados coletados no arroio Peão e no rio dos Sinos, pertencem a oito ordens de insetos, com representação de 26 famílias, além de crustáceos das ordens Decapoda e Amphipoda, anelídeos das classes Oligochaeta e Hirudinea e moluscos da classe Gastropoda. Os insetos da família Chironomidae ocorreram em todos os segmentos amostrados e só não foram os organismos predominantes nos pontos com a melhor qualidade da água situados no trecho superior do arroio Peão (ponto 1) e nos dois pontos (5 e 6) do rio dos Sinos. As larvas desses insetos correspondem a 85,79% do total de indivíduos coletados; esses resultados refletem a alta poluição orgânica, proporcionada principalmente pelo esgoto cloacal do conjunto habitacional da COHAB. Foi observada uma relação inversa entre o número de famílias de Arthropoda coletadas e a concentração de coliformes fecais, e a abundância de Chironomidae, Ologochaeta e Hirudinea têm uma relação direta com esse parâmetro. Os diferentes padrões de distribuição dos macroinvertebrados refletem as características ambientais e a qualidade da água nos diferentes segmentos do arroio estudados e indicam que as condições mínimas foram encontradas por esses organismos para a sua sobrevivência. (Strieder et al. 2003).

As comunidades de macroinvertebrados foram avaliadas pelo índice de diversidade de Shannon-Weaner, Índice Biótico de Família de Hilsenhoff (1988) e índice BMWP "Biological Monitoring Working Party Score System" (UK Nacional Water Council). Todos esses índices bióticos apresentaram forte correlação com o índice de qualidade da água (IQA) obtido com base nas análises de variáveis físico-químicas das amostras de água.

CONCLUSÕES

Face a esses resultados e ao contexto econômico nacional sabe-se que os recursos necessários para assegurar a distribuição de água potável e o saneamento básico são demasiadamente elevados. A questão seria como fazer para amenizar a agonia que vive o arroio Peão, nos limites entre os municípios de São Leopoldo e Novo Hamburgo. Certo é que não se pode imaginar que tudo será resolvido com a chegada de recursos financeiros, posto que ainda que venham, a sua correta utilização dependerá da participação e do envolvimento da comunidade da bacia do rio dos Sinos. Os primeiros passos estão sendo traçados pelo Comitê Sinos, procurando envolver a comunidade na definição dos usos das águas dos rios e arroios da bacia. O grande desafio agora será o de estabelecer uma política ambiental para bacia, ao mesmo tempo, encontrar os meios, inclusive financeiros, para implementá-la de forma dinâmica e participativa. O Sistema Nacional e Estadual de gerenciamento das bacias hidrográficas faz referência às Águas, órgãos administrativos Agências de independentes, que assumem a tarefa de executar as políticas ambientais definidas pelos Comitês de bacia. Assim, o Comitê Sinos, conjuntamente com os demais Comitês da região hidrográfica do Guaíba, aguardam a criação da sua Agência, para obter maior independência e poder direcionar sua política de desenvolvimento regional comprometida com o uso sustentável de seus rios e arroios (Lobato & Rossi, 2003).

REFERÊNCIAS

- Hilsenhoff, W.L. 1988. Rapid field assessment of organic pollution with a familiy level biotic index. *Journal of the North American Benthological Society* 7:65-68.
- Lobato, A.O.C. & Rossi, C. C. 2003. A qualidade das águas no arroio Peão: uma conquista da cidadania. *In*: Ronchi, L. H.; Coelho, O. G. W. (Org.). *Tecnologia, diagnóstico e planejamento ambiental*. Editora Unisinos, São Leopoldo, p.
- Ronchi, L.H., Carvalho, D.B., Araújo, J.C, Yoneama, M. L., Caron, R., Fallgatter, C.; Guimarães E. M. 2003. Avaliação geoquímica da qualidade das águas e contaminação por metais pesados dos sedimentos no arroio Peão, São Leopoldo e Novo Hamburgo, RS. *In*: Ronchi, L. H.; Coelho, O. G. W. (Org.). *Tecnologia, diagnóstico e planejamento ambiental*. Editora Unisinos, São Leopoldo, p. 19-59.
- Strieder, M. N., Ronchi, L.H., Neiss, U.G., Oliveira, M. Z. 2003. Avaliação dos efeitos de fontes de poluição pontual sobre os macroinvertebrados bentônicos no arroio Peão, RS. *In:* Ronchi, L. H.; Coelho, O. G. W. (Org.). *Tecnologia, diagnóstico e planejamento ambiental*. Editora Unisinos, São Leopoldo, p..
- Santos, E. L., Ramgrab, G. E., Maciel, L. A., Mosmann, R. 1989. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Sul (Escala 1:1.000.000) e Parte do Escudo Sul-rio-grandense (1:600.000). República Federativa do Brasil. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral.
- Schobbenhaus, C., Campos, D. A., Derze, G. R., Asmus, H. E. 1984. *Geologia do Brasil*. Texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais, escala 1:2.500.000. Ministério das Minas e Energia, DNPM. Brasília. p. 347-349.
- USEPA 1992. United States Environmental Protection Agency, 40 CFR, Part 136.





GEOQUÍMICA DAS ÁGUAS OCORRENTES EM LAVRAS PEGMATÍTICAS A NORTE E A SUDOESTE DE CORONEL MURTA (MG) – UMA AVALIAÇÃO PRELIMINAR

Magalhães, V.S.⁽¹⁾ & Dussin, T.M.⁽²⁾

 Universidade Federal de Minas Gerais Programa de Pós-Graduação em Geologia -vs_magalhaes@yahoo.com.br
 Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de Geociências - Departamento de Geologia dussin@netuno.lcc.ufmg.br

Palavras-chave: água subterrânea, aqüífero, lavra garimpeira, contaminação.

INTRODUÇÃO

O Município de Coronel Murta, localizado na porção nordeste de Minas Gerais está inserido na Província Pegmatítica Oriental (Correia-Neves et al., 1986) e nele ocorrem numerosos pegmatitos, os quais são especializados principalmente em minerais-gema. Esta região é parte integrante do semi-árido brasileiro e apresenta um dos mais baixos índices per capita do país. A extração dos minerais pegmatíticos sob a forma de lavras garimpeiras constitui a principal atividade econômica local. Os métodos de exploração utilizados são rudimentares. As lavras são semi-mecanizadas ou totalmente manuais, as etapas relacionadas ao desmonte de rochas, abertura de galerias e disposição de rejeitos são realizadas sem observação à normas de segurança ou de proteção ao meio ambiente.

As atividades de lavra subterrânea são muitas vezes responsáveis por pontos de surgência de água. Em uma região caracterizada pela baixa disponibilidade hídrica, estes pontos constituem ao mesmo tempo mananciais a serem aproveitados para os mais diversos usos e alvos potenciais de contaminação do aqüífero. Além disto, a disposição inadequada de resíduos de óleos combustíveis, graxas lubrificantes, explosivos e a formação de vilas garimpeiras nas proximidades das lavras sem infraestrutura de saneamento configuram adicionalmente pontos susceptíveis a contaminação.

Considerando que a contaminação de águas subterrâneas sempre se propaga para além do sítio original e, que a descontaminação é extremamente difícil e muitas vezes impossível de ser efetuada, está sendo realizado um estudo no Município que objetiva determinar a qualidade e possíveis influências da atividade mineradora nas águas subterrâneas. Os primeiros resultados deste estudo são aqui apresentados. Este estudo é vinculado ao projeto Água: Uma Visão Mineral, Institutos do Milênio.

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo é delimitada pelas coordenadas geográficas 16°30'27", 16°43'42"S e 42°09'21, 42° 17' 00"W.

O clima local é do tipo Bsw, continental-seco, quente, com precipitação média anual inferior a 1000 mm e médias das temperaturas máximas em torno de 34°C (Lima *et al.*, 1988 *in* Pedrosa-Soares, 1997).

A rede hidrográfica é caracterizada em sua maior magnitude pelo Rio Jequitinhonha, que nos arredores de Coronel Murta tem como afluentes de primeira ordem os córregos Palmeiras, pela margem esquerda e Água Santa, pela margem direita.

Os solos formados devido à ação do intemperismo possuem características distintas em função de variações nos tipos de rocha. Quando derivado de granitóides o solo é arenoso e de cor cinza-amarelada clara, enquanto que o formado a partir de rochas metassedimentares é normalmente mais argiloso, de cor castanho-avermelhada e por vezes argilo-arenosos.

Em um contexto geológico regional a área de estudo situa-se na Faixa Araçuaí (Almeida, 1977). Localmente as unidades litoestratigráficas identificadas são: (1) seqüência metassedimentar, de idade proterozóica composta por xistos, quartzitos e rochas calcissilicáticas, correlacionável ao Grupo Macaúbas; (2) rochas intrusivas de composição granítica relacionadas à orogênese brasiliana, representadas localmente pelo Batólito Itaporé (Pedrosa-Soares, 1997); (3) pegmatitos, gerados a partir de fusões graníticas residuais do Batólito Itaporé. Sedimentos terciários estratificados e semi-consolidados da Formação São Domingos recobrem as chapadas.

CONDICIONANTES HIDROGEOLÓGICOS

Predominam na área de estudo os aqüíferos do tipo fraturado, dominantemente em rochas xistosas, quartzíticas e, em rochas graníticas/pegmatíticas. A capacidade de infiltração e armazenamento é função das descontinuidades presentes nestas rochas.

As rochas metassedimentares apresentam como estrutura marcante uma xistosidade com direção principal NE-SW. Estas rochas possuem baixa capacidade de transmissão e armazenamento de água, uma vez que, planos de foliação e fraturas encontram-se muitas vezes selados devido à recristalização mineral. Já as rochas graníticas/pegmatíticas, intrusivas na seqüência metassedimentar, estiveram sujeitas a uma deformação de caráter mais rúptil, mostrando um maior fraturamento e uma maior capacidade de transmitir e armazenar água em relação às rochas xistosas.

Subordinadamente ocorrem aqüíferos granulares em sedimentos estratificados cuja espessura pode atingir 80m. Estes aqüíferos que recobrem as chapadas funcionam como área de recarga para os aqüíferos fraturados.

MÉTODOS E TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os dados analíticos foram obtidos por determinações *in loco* e em laboratório de cerca de quarenta parâmetros físicos e químicos de amostras coletadas em



Novembro/2004, no fim do período de estiagem. O monitoramento prevê amostragens a serem realizadas nas estações chuvosa e seca.

Os pontos de amostragem incluem surgências em lavras pegmatíticas cuja profundidade máxima não ultrapassa 10 m e poços tubulares com profundidades de 70 m. As amostras são provenientes das bacias hidrográficas dos córregos Palmeiras e Água Santa.

ANÁLISES IN LOCO

A determinação de parâmetros físicos *in loco* foi realizada utilizando o medidor multi-parâmetro Ultrameter Modelo 6P, sendo medidos valores de condutividade elétrica, pH, potencial de oxi-redução, resistividade, sólidos totais dissolvidos e temperatura.

AMOSTRAGEM E ENSAIOS DE LABORATÓRIO

As técnicas de coleta e preservação das amostras hídricas, assim como os ensaios de laboratório seguem especificações de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* e ABNT NBR 9898.

Para as análises laboratoriais, após filtração e adição de preservantes químicos, as amostras foram transportadas em caixas de isopor acondicionadas em gelo, sendo diariamente enviadas aos laboratórios do Setor de Medições Ambientais/CETEC e Análises Químicas do DEMET/UFMG, ambos em Belo Horizonte.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Características hidrogeoquímicas das amostras analisadas são mostradas na Tabela 1 e Figura 1.

A amostra de água do Complexo Morro Redondo representativa do ponto de surgência em lavra é do tipo Mg-NO₃, apresentando uma concentração elevada de nitrato (447,5 mg/l). Esta alta concentração pode estar associada ao uso de explosivo, prática comum nas lavras garimpeiras.

A água de surgência nos pegmatitos do complexo de lavras Lorena tem como cátion dominante Mg^{2+} seguido por Na⁺ e K⁺, predominando o Cl⁻ entre os ânions.

No complexo de lavras Pau Alto as águas são do tipo Mg-Na-HCO₃.

As águas do aqüífero pegmatítico referente ao ponto de amostragem do poço tubular são do tipo Na-Ca-Cl.

ELEMENTOS MAIORES

No aqüífero dominado por xistos o Ca^{2+} , cátion dominante, apresenta concentração de 22,3 mg/l enquanto que o ânion dominante o Cl^- , apresenta concentração de 53,8 mg/l.

No aqüífero dominado por pegmatitos, o Mg^{2+} , cátion dominante nas águas que ocorrem nas lavras, possui concentração mínima de 0,5 mg/l e máxima de 25,0 mg/l. Já o Na⁺ possui valor mínimo de 0,7 mg/l e máximo de 21,2 mg/l enquanto que K⁺ possui mínimo de 0,8 mg/l e máximo de 11,0 mg/l.

As concentrações de Al são $< 50 \ \mu g/l$ para todos os pontos de amostragem. O Fe_{total} possui valor médio de 0,07 mg/l.

As concentrações do ânion Cl⁻ são anomalamente altas nos poços tubulares chegando a 60,7 mg/l. O F⁻ apresenta valor em torno de 0,3 mg/l, exceto no ponto VSM05 onde o valor é 1,0 mg/l.

Tabela 1: Características hidrogeoquímicas das águas da

			area de	estudo.			
	Amostra		Geologia	Tipo de	CE	Eh	pH
			-	Água	(µS/cm)	(mV)	-
VSM01	Poço	Morro	Xisto	Ca-Mg-Na-	722,0	535	7,04
		Redondo		Cl			-
VSM02	Lavra	Morro	Pematito	Mg-NO ₃	1268,0	138	6,78
		Redondo					
VSM03	Poço	-	Pematito	Na-Ca-Cl	476,0	225	6,95
VSM04	Lavra	Lorena	Pematito	Mg-Na-K-	18,9	220	6,46
				CI	-		
VSM05	Lavra	Lorena	Pematito	Mg-Na-K-	32,9	249	6,07
				F	-		
VSM06	Lavra	Lorena	Pematito	Mg-Na-K-	20,0	208	6,6
				Cl			
VSM07	Lavra	Pau Alto	Pematito	Mg-Na-	116,6	171	7,14
				HCO ₃			



Figura 1: Diagrama de Piper

TRAÇOS

Entre os elementos traços Ba e Zn são os que apresentam as maiores concentrações. O valor máximo encontrado para Ba foi de 276,0 µg/l enquanto que Zn foi de 103,0 µg/l. As concentrações de As e Cd são < 1,0 µg/l para todos os pontos de amostragem. A concentração mínima tanto de Pb quanto de Cu é < 10,0 µg/l e as máximas são de 11,0 e 95 µg/l, respectivamente. Já Cr possui valor médio de 18,7 µg/l.

CONDUTIVIDADE, PH, EH,

O melhor coeficiente de correlação entre condutividade e cátions é com Mg^{2+} , seguido por K⁺, Ca^{2+} e Na⁺. Entre os ânions a melhor correlação é com SO_4^{2-} . O pH varia de levemente ácido a neutro e, o Eh possui valor mínimo de 138 mV e máximo de 535 mV.

CONCLUSÕES

As águas subterrâneas do complexo do Morro Redondo cujos pegmatitos são encaixados em xistos apresentam salinidade média à alta, sendo elevadas às concentrações da maioria dos cátions e ânions analisados.

Já as águas dos complexos de lavras Lorena e Pau Alto cujos pegmatitos têm como encaixantes principalmente quartzitos apresentam baixa salinidade e menores concentrações de íons.

Os parâmetros microbiológicos determinados apresentam valores baixos, embora na Lavra Pau Alto seja observado um valor de 2200 (100ml) para coliformes totais e 800 (100ml) para estreptococos fecais. Em algumas lavras foi identificada a presença de óleos e graxas (1,0 mg/l).

Os resultados preliminares obtidos não identificaram valores anômalos para a maioria dos parâmetros físicos e químicos. Entretanto, pontualmente são observadas concentrações elevadas de nitratos, óleos e graxas, coliformes totais e estreptococos fecais que indicam a necessidade da adoção de medidas preventivas à contaminação do aqüífero.

Os parâmetros analisados sugerem que as concentrações de íons podem ser relacionadas ao intemperismo físico e químico de materiais naturais, podendo ser determinadas pelo equilíbrio com as litologias constituintes do aqüífero.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, Institutos do Milênio: Água Uma Visão Mineral e ao Progemas/MG pelo apoio recebido durante a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Rev. Bras. Geoc.*, 7 (4): 349-364.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1987. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. ABNT, 23pp.
- Correia-Neves J.M., Pedrosa-Soares A.C., Marciano, V.R.P.O. 1986. A Província Pegmatítica Oriental do Brasil à luz dos connhecimentos atuais. *Rev. Bras. Geoc.*, 16 (1): 106-118.
- Cleresci L.S., Greenberg A.E., Trussel R.R. (Eds) 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA-AWWA-WPCF, Washington, 1000pp.
- Drever J.I. (Ed.) 1997. The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. Prentice-Hall, New Jersy, 436pp.
- Pedrosa-Soares A.C. 1997. Geologia Da Folha Araçuaí. In: Grossi-Sad J.H., Lobato, L.M., Pedrosa-Soares A.C., Soares-Filho B.S. (eds.) Projeto Espinhaço em CD-ROM. COMIG, Belo Horizonte, pp.: 715-852.



QUALIDADE DAS ÁGUAS DOS CÓRREGOS PALMEIRAS E ÁGUA SANTA, CORONEL MURTA (MG): RESULTADOS PRELIMINARES

Magalhães, V.S.⁽¹⁾ & Dussin, T.M.⁽²⁾

 Universidade Federal de Minas Gerais - Programa de Pós-Graduação em Geologia -vs_magalhaes@yahoo.com.br
 Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de Geociências - Departamento de Geologia dussin@dedalus.lcc.ufmg.br

Palavras-chave: córregos, qualidade, uso, contaminação.

INTRODUÇÃO

O Município de Coronel Murta, localizado no nordeste de Minas Gerais, está inserido no contexto do semi-árido brasileiro. Baixos índices de precipitação média anual, além de médias de temperaturas elevadas são características marcantes da região. Neste quadro natural, os córregos Palmeiras e Água Santa, afluentes de primeira ordem do Rio Jequitinhonha, apesar de apresentarem baixas vazões, representam uma importante fonte de captação de água para abastecimento das populações ribeirinhas e para irrigação de culturas de subsistência.

O estudo desenvolvido tem como objetivo avaliar a qualidade das águas destes córregos e determinar possíveis influências de atividades antrópicas sobre elas, bem como identificar pontos de fragilidade do sistema de forma a propor medidas preventivas e/ou corretivas. Os primeiros resultados obtidos são aqui apresentados. Este estudo é parte integrante do *Projeto Água: Uma Visão Mineral*, Institutos do Milênio.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA ÁREA DE ESTUDO

Os córregos Palmeiras e Água Santa estão localizados respectivamente a norte e a sudoeste da sede municipal de Coronel Murta.

A bacia do Córrego Palmeiras é delimitada pelos paralelos 16°30'27" e 16°37'12"S e meridianos 42°09'21" e 42°13'03"W, enquanto que a bacia do Córrego Água Santa é delimitada pelos paralelos 16°38'04" e 16°43'42"S e meridianos 42°14'14" e 42°17'00"W.

O clima local é do tipo Bsw, continental-seco, quente, com precipitação média anual inferior a 1000mm e médias das temperaturas máximas em torno de 34°C (Lima *et al.*, 1988 *in* Pedrosa-Soares, 1997).

O Córrego Palmeiras possui nascentes na cota 750 m e percorre cerca de 15 Km segundo a direção N-S até desaguar no Rio Jequitinhonha, pela margem esquerda. O Córrego Água Santa, com cabeceira localizada na porção noroeste da Chapada São Domingos possui direção NW-SE até a confluência com o Córrego Morro Redondo, onde assume a direção N-S até desaguar no Rio Jequitinhonha, pela margem direita. O percurso da cabeceira à foz é de cerca de 14Km.

O padrão de drenagem desenvolvido na região varia em função da litologia (Pedrosa-Soares, 1981). Implantanda sobre rochas metassedimentares a drenagem se adensa e seu condicionamento apresenta controle dado pela direção ou mergulho da superfície estrutural mais proeminente. Já quando implantados sobre as litologias granitóides, os cursos configuram um padrão pinado, denso, nas formas com alta pendente topográfica; um padrão radial, com curso coletor anelar em torno de maciços granitóides semi-circulares de cotas mais elevadas; e um padrão dendrítico, sem qualquer grau de controle que ocorre nas áreas granitóides de colinas baixas, policonvexas.

O solo quando derivado de granitóides é arenoso e de cor cinza-amarelada clara, enquanto que o formado a partir de rochas metassedimentares é normalmente mais argiloso, de cor castanho-avermelhada e, por vezes, argilo-arenoso devido ao alto teor de quartzo destas rochas.

Em um contexto geológico regional a área de estudo situa-se na Faixa Araçuaí (Almeida, 1977). Localmente as unidades litoestratigráficas identificadas são: (1) seqüência metassedimentar, de idade proterozóica composta por xistos, quartzitos e rochas calcissilicáticas, correlacionável ao Grupo Macaúbas; (2) rochas intrusivas de composição granítica relacionadas à orogênese brasiliana, representadas localmente pelo Batólito Itaporé (Pedrosa-Soares, 1997); e (3) pegmatitos, gerados a partir de fusões graníticas residuais do Batólito Itaporé. Sedimentos terciários estratificados e semi-consolidados da Formação São Domingos recobrem as chapadas.

MÉTODOS E TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os dados analíticos apresentados foram obtidos por determinações *in loco* e em laboratório de cerca de quarenta parâmetros físicos e químicos de amostras coletadas em Novembro/2004, no fim do período de estiagem. O monitoramento prevê amostragens a serem realizadas nas estações chuvosa e seca.

A amostragem realizada inclue pontos de nascentes e pontos ao longo das drenagens, distribuídos de forma a detectar possíveis alterações na qualidade das águas relacionadas às atividades antrópicas tais como mineração, agricultura, lançamento de esgoto doméstico, desmatamento ou alterações devido às características naturais do terreno.

ANÁLISES IN LOCO

A determinação de parâmetros físicos *in loco* foi realizada utilizando o medidor multi-parâmetro Ultrameter Modelo 6P, sendo medidos valores de
condutividade elétrica, pH, potencial de oxi-redução, resistividade, sólidos totais dissolvidos e temperatura.

COLETA, PRESERVAÇÃO E ENSAIOS DE LABORATÓRIO

As técnicas de coleta e preservação das amostras hídricas, assim como os ensaios de laboratório seguem especificações de *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* e ABNT NBR 9898.

Para as análises laboratoriais, após filtração e adição de preservantes químicos, as amostras foram transportadas em caixas de isopor acondicionadas em gelo, sendo diariamente enviadas aos laboratórios do Setor de Medições Ambientais/CETEC e Análises Químicas do DEMET/UFMG, ambos em Belo Horizonte.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Características hidroquímicas das amostras analisadas são mostradas na Tabela 1 e Figura 1. As águas são predominantemente do tipo Mg-Na-HCO₃, sendo identificados também os tipos Mg-Na-Ca-HCO₃ e Mg-Na-K-HCO₃.

 Tabela 1: Valores mínimos, máximos e médios dos elementos maiores (concentrações em mg/l).

Parâmetro	Min.	Max.	Média	Desvio
				Padrão
Mg	0,79	6,46	2,32	2,34
Na	0,99	7,42	3,13	2,50
Ca	0,24	6,12	1,52	2,57
K	0,47	2,50	1,61	0,78
Al	<0,05	0,23	-	-
Fe _(T)	0,06	0,53	0,33	0,20
HCO3	1,14	29,77	11,85	11,81
SO4	<0,50	1,7	-	-
Р	0,02	0,11	0,05	0,04
F	0,19	0,27	0,22	0,03



Figura 1: Diagrama de Piper. ELEMENTOS MAIORES

Embora Mg²⁺ e Na⁺ sejam os cátions dominantes na composição química das águas, o Ca2+ ao apresentar concentração de 6,12 mg/l no ponto de nascente do Córrego Água Santa resultou na classificação da água como Mg-Na-Ca-HCO₃. Uma origem natural associada a esta concentração que distoa do padrão observado para a região, seria a formação de solos a partir de rochas de composição cálcica/magnesiana, ou a constituição de porções do aqüífero por estas mesmas litologias. É interessante ressaltar que os xistos, litotipo dominante na área de drenagem deste córrego, estão comumente cortados por veios de rochas calcissilicáticas. O cátion K⁺ está presente em concentrações elevadas em águas do Córrego Água Santa (do tipo Mg-Na-K-HCO₃), em amostra tomada a jusante de um pegmatito de grande porte que é lavrado para extração de K-feldspato. Esta elevada concentração pode ser explicada pela lixiviação de minerais argilosos resultantes do intemperismo destes feldspatos.

Da mesma forma, as maiores concentrações de Fe_{total} e Al nas águas do Córrego Água Santa podem estar relacionados a uma influência dos solos e/ou lixiviação de minerais pegmatíticos intemperizados (feldspatos, shorlitas) e biotita xistos encaixantes.

TRAÇOS

Entre os elementos traço Zn e Ba apresentam as maiores concentrações. O Zn apresenta valor médio de 77,0 μ g/l enquanto que Ba possui concentração máxima de 66,0 μ g/l.

Tanto As quanto Cd possuem concentrações < 1,0 μ g/l para todos os pontos de amostragem, enquanto que Pb, Ni, Ti apresentam concentrações < 10,0 μ g/l. O Cr apresenta valor máximo de 29,0 μ g/l e mínimo de 17,2 μ g/l, já o Cu possui valor máximo de 24,0 μ g/l e mínimo de 15,0 μ g/l. O Mn apresenta concentrações em torno de 30 μ g/l.

As concentrações de traços tendem a diminuir nos pontos de jusante das drenagens.

SÉRIE NITROGÊNIO

Entre os elementos da série do nitrogênio, o nitrogênio orgânico apresenta faixa de concentração entre 0,4 a 0,7 mg/l. O nitrogênio amoniacal apresenta valor máximo de 0,4 mg/l e, NO₃ apresenta valores variáveis, desde < 0,50 mg/l a 1,3 mg/l.

CONDUTIVIDADE, EH E PH

Ao correlacionar condutividade e cátions o melhor coeficiente foi com Na⁺ seguido por Mg^{2+} , $Ca^{2+} e K^+$. Já entre os ânions a melhor correlação foi com Cl⁻.

As análises realizadas indicam uma variação de pH entre 6,1 e 7,4 e, temperaturas em torno de 23°C. O Eh varia entre 126 e 226 mV.

CONCLUSÕES

Os dados físico-químicos preliminares indicam que as águas examinadas são adequadas ao uso doméstico, não tendo sido constatado nenhum indício de contaminação induzida por atividades antrópicas ou causas naturais. A





maioria dos parâmetros físicos e químicos enquadram-se nos limites máximos estabelecidos para a classe 1 da Resolução Conama 20/86.

Entretanto, os parâmetros microbiológicos determinados (coliformes termotolerantes, totais e estreptococos fecais) apresentam valores elevados. No Córrego Água Santa foram obtidos valores para coliformes termotolerantes entre 230 e 3000 (100ml), totais entre 900 e 1700 (100ml) e estreptococos fecais entre 5000 e 9000 (100ml). No Córrego Palmeiras os valores variaram entre 130 e 5000 (100ml) para coliformes totais e 23 e 2800 (100ml) para estreptococos fecais. Estes dados evidenciam a inexistência de saneamento básico na região.

Embora as águas apresentem baixa salinidade, favorecendo a irrigação de pequenas culturas agrícolas desenvolvidas para subsistência local, a retirada de mata ciliar e o conseqüente assoreamento provoca a diminuição da vazão e, por vezes, a obstrução completa dos cursos d'água. Este fato é agravado por se tratar de uma região caracterizada por baixos índices de precipitação. A baixa vazão torna as drenagens susceptíveis à contaminação devido à incapacidade de dispersão de cargas poluentes.

Desta forma, os resultados preliminares obtidos indicam uma fragilidade natural do sistema e a necessidade da adoção de medidas preventivas e/ou corretivas, como a construção de redes coletoras de esgoto de forma a evitar o despejo direto de resíduos domésticos nos córregos.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, Institutos do Milênio: Água Uma Visão Mineral e ao Progemas/MG pelo apoio recebido durante a realização do trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Almeida F.F.M. 1977. O Cráton do São Francisco. *Rev. Bras. Geoc.*, 7 (4): 349-364.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. 1987. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. ABNT, 23pp.
- Cleresci L.S., Greenberg A.E., Trussel R.R. (Eds) 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA-AWWA-WPCF, Washington, 1000pp.
- Drever J.I. (Ed.) 1997. The Geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments. Prentice-Hall, New Jersy, 436pp.
- Pedrosa-Soares A. C. 1981. *A Geologia da Folha de Virgem da Lapa, Minas Gerais*. Bolsa de Aperfeiçoamento CNPq, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, 15p.
- Pedrosa-Soares A.C. 1997. Geologia da Folha Araçuaí. In: Grossi-Sad J.H., Lobato, L.M., Pedrosa-Soares A.C., Soares-Filho B.S. (eds.) Projeto Espinhaço em CD-ROM. COMIG, Belo Horizonte, pp.: 715-852



DETERMINAÇÃO DE Kp DE METAIS EM SOLO DE FIGUEIRA, PARANÁ, PARA AVALIAÇÃO DE RISCO À SAÚDE HUMANA

Camargo, I.M.C.¹, Flues, M.²

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – icamargo@ipen.br; mflues@ipen.br

Palavras-chave: coeficiente de partição, metal, solo, risco, saúde humana.

INTRODUÇÃO

Coeficiente de partição, Kp, de um metal no solo é a relação da concentração do metal que está associado na fase sólida do solo com a concentração do metal que está dissolvido na fase líquida (solução do solo) quando o sistema está em equilíbrio. O Kp também é conhecido como coeficiente de distribuição, Kd.

Portanto, Kp do metal em solo é um parâmetro que está relacionado com a disponibilidade do metal na solução do solo. Quanto menor o Kp, maior a concentração do metal na solução do solo e maior a disponibilidade do metal para migrar para a água subterrânea e/ou ser absorvido pelas plantas. Normalmente, estas vias de exposição, água subterrânea e plantas, fazem parte dos modelos de avaliação de risco à saúde humana.

O Kp não é um valor constante e pode variar ordens de grandeza conforme as características do solo e do metal (Buchter et al., 1989; Janssen et al., 1997; Otte et al, 2001), e diferentes métodos experimentais (EPA, 1996). Esta variação de Kp pode afetar o risco calculado a partir de modelos de avaliação de risco à saúde humana.

Os modelos de avaliação de risco à saúde humana são utilizados para determinar valores de intervenção da substância no solo ou para cálculo do risco da área de um solo diagnosticado contaminado a partir dos valores de intervenção, para fins de remediação. O Kp é um dos parâmetros envolvidos dos modelos.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001) publicou em 2001 o "Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo" onde o valor de intervenção do metal no solo foi estabelecido a partir do modelo holandês de avaliação de risco, o C-Soil, utilizando o valor *default* de Kp do próprio modelo.

A utilização de valores genéricos de Kp em modelos de avaliação de risco à saúde humana pode provocar erros no cálculo do risco de uma área diagnosticada contaminada e de necessidade de remediação. Portanto é importante determinar Kp do metal em solo de uma área que necessita de remediação (EPA, 1999; Otte et al., 2001).

Recentemente Soares (2004) determinou Kp dos metais Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em diferentes tipos de solos não impactados do Estado de São Paulo e observou que o Kp variou de uma a cinco ordens de grandeza, dependendo do metal e das características físico-químicas do solo. Os valores de Kp obtidos foram similares àqueles que foram utilizados pela CETESB na determinação dos valores de intervenção para solos, exceto para os metais Cr e Ni.

Geralmente Kp se determina por isoterma de adsorção (Anderson, 1988; Buchter, 1989; Gao et al., 1997; EPA, 1999; Gomes, 2001; Soares, 2004) ou pela razão entre a concentração do metal obtida por algum tipo de digestão ácida e a concentração do metal obtida pela própria solução do solo ou por extração do metal com água destilada, solução diluída de algum sal ou por agentes complexantes (Römkens et al., 1998; Sauvé et al., 2000a, b; McBride et al., 2000). Não existe uma metodologia padronizada para a determinação de Kp. A determinação de Kp vai depender do objetivo e da sua aplicação (Otte et al., 2001; Fontes, 2002).

A utilização de isoterma de adsorção para determinar Kp de metais em solos contaminados pode não ser adequada, pois o solo contaminado já parte de uma concentração elevada do metal, e o Kp determinado a partir de uma isoterma é obtido da inclinação da parte linear da curva (concentração do metal adsorvido no solo versus concentração do metal na solução líquida em equilíbrio), que normalmente ocorre para baixas concentrações do metal.

A determinação de Kp pela razão entre a concentração do metal nas fases sólida e líquida do solo requer a seleção de extratores para representar estas fases, uma vez que não existem soluções de extração padronizadas para este fim.

A Tabela 1 apresenta um resumo de trabalhos relacionados com a extração de metais no solo.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) utiliza o HNO₃ (método 3051) para extração do metal no solo (EPA, 2003). Este método tem sido utilizado internacionalmente para avaliar contaminação de solo, e se mostrou mais adequado que outros métodos, segundo Quináglia (2001). Portanto, este método será adotado neste trabalho para determinar a concentração do metal ligado à fase sólida do solo.

Para se determinar a concentração do metal na fase líquida do solo, neste trabalho, serão adotados dois métodos: EDTA e Ca(NO₃)₂. O método EDTA foi selecionado porque a *Community Bureau of Reference* (BCR) da comunidade européia desenvolveu um método de extração de metais em solos que utiliza o EDTA que apresentou boa exatidão e reprodutibilidade (Ure, 1993). Este estudo resultou num material de referência para solo para este tipo de extração (Ure, 1996). O método que utiliza a solução de extração de Ca(NO₃)₂ (Conder et al.,



2001) foi selecionado porque o nitrato não forma complexos com os metais e nem altera o pH do meio. Além disso, o nitrato e o cálcio estão presentes na composição da solução do solo (Faquin, 1997; Sparks, 1995) e o Ca^{2+} é bivalente que se aproxima mais da carga dos metais que serão analisados.

OBJETIVO

Selecionar uma metodologia para determinação de Kp de metais em solo e aplicá-la para determinação de Kp de Pb em solo contaminado devido à operação da usina termoelétrica a carvão de Figueira, Paraná.

METODOLOGIA

As amostras de solo foram coletadas próximas da usina termoelétrica a carvão de Figueira, Paraná, Brasil. A usina termoelétrica opera há 40 anos aproximadamente com uma potência de 10 MW. É a única indústria de porte da região num raio de 10 km, e a área adjacente à usina é predominante agrícola e com baixa densidade populacional.

Os pontos de coleta foram na direção predominante dos ventos (transect), a partir de 200 m de distância da usina até 3000 m, e em pontos cardeais distantes 1 e 3 km da usina. Os pontos foram amostrados de 0 a 25 cm de profundidade. O total de pontos amostrados de solo foi 40. As amostras de solo foram secas à temperatura ambiente e passada pela peneira de 2 mm. A seguir foram tratadas com as soluções abaixo para extração dos metais no solo.

Digestão com ácido nítrico: 0,5 g de solo foi misturado com 10 mL de HNO₃ e processado em forno de microondas DGT 100 Plus da Provecto Analítica em 3 etapas: 2 min a 330 W, 6 min a 800 W e 5 min a 0 W. As amostras foram diluídas a 50 mL com água deionizada e filtradas com membrana de poro 0,45 μ m.

Extração com etilenodiaminotetracético de amônio (*EDTA-NH*₄⁺): 2 g de solo e 40 mL de EDTA-NH₄⁺ 0,05 mol L⁻¹ foram misturados por 1 hora a 10 rpm (rotação vertical). As amostras foram centrifugadas, filtradas com membrana de poro 0,45 μ m e acidificada com HNO₃.

Extração com nitrato de cálcio: 2 g de solo e 40 mL de Ca(NO₃)₂ 0,1 mol L⁻¹ foram misturados por 16 h a 170 rpm (rotação horizontal). As amostras foram centrifugadas, filtradas com membrana de poro 0,45 μ m e acidificada com HNO₃.

Posterior às extrações, a concentração do metal foi obtida pela espectrometria de emissão com plasma induzido (ICP-OES), SpectroFlame M120 E da Spectro Analytical Instruments.

O coeficiente de partição foi calculado pelas expressões:

$$Kp_{EDTA} = \frac{concentração parcial}{concentração biodisponível}$$
(1)

$$Kp_{Ca(NO3)2} = \frac{concentração parcial}{concentração trocável}$$
(2)

Onde concentração parcial foi obtido por digestão com ácido nítrico em mg kg⁻¹, concentração biodisponível por extração com EDTA em mg L^{-1} e concentração trocável por extração com Ca(NO₃)₂ em mg L^{-1} .

RESULTADOS

A Tabela 2 apresenta a média geométrica da concentração parcial do Pb no solo de Figueira, os valores orientadores para solos estabelecidos pela CETESB (2001) e os valores naturais mundiais para solos (Kabata et al., 1984). O Pb apresentou um valor médio para o solo de Figueira dentro dos valores da CETESB e mundial. Para alguns pontos de coleta a concentração de Pb excedeu o valor de referência da CETESB (que indica o limite de qualidade para um solo considerado limpo) e os valores naturais de Pb nos solos dos USA. Isto indica que o solo de Figueira pode ter sido contaminado com o Pb, mas que provavelmente o incremento foi pequeno.

O valor de Kp de Pb foi calculado a partir das expressões 1 e 2. A Figura 1 apresenta os valores de Kp (Kp_{EDTA} e Kp_{Ca(NO3)2}) determinados a partir dos dois métodos de extração selecionados neste trabalho para representar a concentração de Pb na fase líquida do solo. Observa-se que os valores de Kp_{Ca(NO3)2} variaram mais que os valores de Kp_{EDTA} que pode ser explicado por causa dos valores de concentração obtidos pela extração com Ca(NO₃)₂ serem baixos e próximos do limite de detecção do método. Isto é devido à solução de Ca(NO₃)₂ extrair menos metal do solo que a solução de EDTA (Alloway, 1990). A solução de Ca(NO₃)₂ extrai metais encontrados nas frações solúveis e trocáveis do solo enquanto EDTA extrai metais destas frações e mais das frações orgânica e parte dos óxidos.



Figura 1. Variação dos valores de Kp de Pb obtidos a partir da extração de EDTA e $Ca(NO_3)_2$.

A média do valor de $Kp_{Ca(NO3)2}$ foi maior que a do Kp_{EDTA} (Fig. 1), maior que 10 vezes. Este fato é esperado, pois Ca(NO₃)₂ extrai menos metal do solo que EDTA, conseqüentemente a concentração do metal extraída pela solução de Ca(NO₃)₂ é menor. Portanto o $Kp_{Ca(NO3)2}$ foi maior que o Kp_{EDTA} . Estas metodologias (Kp_{EDTA} e $Kp_{Ca(NO3)2}$) também foram aplicadas para outros metais, tais como, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni e Zn (resultados não apresentados). O Pb foi selecionado neste trabalho por ser o único metal que apresentou um fator maior que 10 pode implicar num erro significativo no cálculo do risco à saúde humana.

Comparando os valores de Kp obtidos experimentalmente com o valor *default* do modelo C-Soil



METAL	EXTRAÇÃO	LITERATURA
	HNO ₃ e HCl	LABO, 2004
Fase sólida do solo	HNO ₃ e HClO ₄	McBride, 2000
	HNO ₃	Sauvé, 2000b; Janssen, 1997; EPA, 2003
	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ e HClO ₄	Römkens, 1998
	$\begin{array}{l} Ca(NO_3)_2 \ 0,5 \ mol \ L^{-1} \ ou \ 0,1 \ mol \ L^{-1} \ ou \\ 0,05 \ mol \ L^{-1} \\ KNO_3 \ 0,1 \ mol \ L^{-1} \ ou \ 0,01 \ mol \ L^{-1} \end{array}$	Conder, 2001; Basta, 2000; Weissenhorn, 1995; Mench, 1994 Sauvé, 2000b; McBride, 2000; Gupta, 1993
	água destilada	Sauvé, 2000a
Face líquido do colo	NH_4NO_3 1 mol L^{-1} ou 0,1 mol L^{-1}	Sager, 1999; Lebourg, 1998; Gupta, 1993
rase inquita do solo	$NH_4Oac \ 1 \ mol \ L^{-1}$ ou 0,5 mol L^{-1}	Sager, 1999; Ure, 1996
	$CaCl_2 0,1 \mod L^{-1} $ ou 0,05 mol L^{-1} ou 0,01 mol L^{-1} NaNO ₃ 0,1 mol L^{-1}	Lebourg, 1998; Wasay, 1998; Janssen, 1997; Gooddy, 1995; Gupta, 1993 Lebourg, 1998; Gupta, 1993
	Centrifugação	Römkens, 1998; Janssen, 1997; Gooddy, 1995
	EDTA 0,05 mol L^{-1}	Ure, 1996
	HOAc 0,43 mol L^{-1}	Ure, 1996
	Ba(NO ₃) ₂ 0,1 mol L ⁻¹	Gooddy, 1995

Tabela 1. Resumo de trabalhos relacionados com a extração de metais no solo.

Tabela 2. Concentração (mg kg⁻¹) de Pb em solos de Figueira, valores estabelecidos pela CETESB e valores mundiais.

$Pb (mg kg^{-1})$	Solo Figueira		CETESB	Valo	ores					
		Referência	Alerta	Intervenção*	Mundiais	USA				
Valor	17**	17	100	200	-	-				
Intervalo	5,9 - 61	-	-	-	10 -84	17 - 26				
* valor de intervenção para área de proteção máxima ou agrícola										

** média geométrica de 31 solos coletados de Figueira

(Fig. 1), o $Kp_{Ca(NO3)2}$ se aproxima mais do Kp_{Csoil} . A utilização de $Ca(NO_3)_2$ para extrair Pb do solo representa melhor a fase líquida do solo, pois os íons Ca^{2+} e NO_3^- são comumente encontrados na composição da solução do solo. Mas por outro lado, a determinação de Kp por este método fornece uma variabilidade dos resultados maior que a utilização do EDTA (Fig. 1). Além disso, um estudo feito pela comunidade européia mostrou que o método de extração com EDTA apresentou boa exatidão e reprodutibilidade e este estudo resultou num material de referência para solo para este tipo de extração (Ure, 1996)

A utilização do valor default de Kp do modelo C-Soil pode provocar um erro no cálculo do risco à saúde humana, pois o Kp_{EDTA} apresentou um valor 68 vezes menor e o Kp_{Ca(NO3)2} 5 vezes menor que o Kp_{Csoil}. Estes resultados mostram a necessidade de definir como determinar Kp de um solo contaminado, uma vez que se sabe que os valores de Kp podem variar ordens de grandeza conforme as características do solo e a utilização de valor default de Kp pode provocar erros no cálculo do risco à saúde humana

REFERÊNCIAS

- Alloway, B.J. Heavy metals in soils. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1990.
- Anderson, P.R.; Christensen, T.H. Distribuition coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils. J.Soil Sci., 39, 15-22, 1988.

- Basta,N.; Gradwohl,R. Estimation of Cd, Pb, and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by a sequential extraction procedure. J.Soil Contam., 9, 149-164, 2000.
- Buchter,B.; Davidoff,B.; Amacher,M.C.; Hinz,C.; Iskandar, I.K.; Selim,H.M. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements. Soil Sci., 148, 370-379, 1989.
- Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz–LABO -Disponível em: http://www.labo-deutschland.de/LABO-HGW-Text.pdf. Acesso em: 27 out. 2004.
- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*. São Paulo: CETESB, 2001. (R321).
- Conder, J.M.; Lanno, R.P.; Basta, N.T. Assessment of metal availability in smelter soil using earthworms and chemical extractions. J. Environ. Qual., 30, 1231-1237, 2001.
- Environmental Protection Agency, 1996. Soil Screening Guidance: Technical Background Document. Washington: EPA (EPA/540/R-95/128).
- Environmental Protection Agency, 1999. Understanding variation in partition coefficients, Kd, values: The Kd model, methods of measurements, and application of chemical reactions codes. Washington: EPA. (EPA 402-R-99-004A).
- Environmental Protection Agency EPA, 2003. Disponível em: <<u>http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051.pdf</u>>. Acesso em: 6 jan.
- Faquin, V. *Nutrição mineral de plantas*. Lavras, M.G.: FAEPE da Universidade Federal de Lavras, 1997.
- Fontes, 2002. Comunicação pessoal.



- Gao,S.; Walker,W.J.; Dahlgren,R.A.; Bold,J. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewages sludge supernatant. *Water, Air, Soil Pollut.*, 93,.331-345, 1997.
- Gomes,P.C.; Fontes,M.P.F.; Silva,A.G.; Mendonça,E.S.; Netto, A.R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. *Soil Sci.Soc.Am.J.*, 65, 1115-1121, 2001.
- Gooddy, D.C.; Shand, P.; Kinniburgh, D.G.; Van Riemskijk, W.H. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *European Journal of Soil Science*, v. 46, p. 265-285, 1995.
- Gupta,S.K.; Aten,C. Comparison and evaluation of extraction media and their suitability in a simple model to predict the biological relevance of heavy metal concentrations in contaminated soils. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51, 25-46, 1993.
- Janssen, R.P.T.; Peijnenburg, W.J.G.M.; Posthuma, L.; Van den Hoop, M.A.G.T. Equilibrium partitioning of heavy metals in dutch field soils. I Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics. *Environ.Toxicol.Chem.*, 16, 2470-2478, 1997.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1984.
- Lebourg,A.; Sterckeman,T.; Ciesielski,H.; Proix,N. Trace metal speciation in three unbuffered salt solutions used to assess their bioavailability in soil. *J. Environ. Qual.*, 27, 584-590, 1998.
- Mench,M.; Vangronsveld,J; Didier,V.; Clijsters,H. *Environ. Pollut.*, 86, 279-286, 1994.
- McBride, M.B.; Martinez, C.E.; Topp, E.; Evans, L. Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years after no-till sludge application. *Soil Sci.*, 165, 646-656, 2000.
- Quináglia,G.A. Estabelecimento de um protocolo analítico de preparação de amostras de solos para determinação de metais e sua aplicação em um estudo de caso. 2001. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Saúde Pública, São Paulo.

- Otte, P.F.; Lijzen, J.P.A.; Otte, J.G.; Swartjes, F.A.; Versluijs, C.W. *Evaluation and revision of the C-Soil parameter set*. Bilthoven: RIVM, 2001. (report 711701021).
- Romkens, P.F.A.M.; Salomons, W. Cd, Cu and Zn solubility in arable and forest soils: consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment. *Soil Sci.*, 163, 859-871, 1998.
- Sager, M. Current interlaboratory precision of exchangeable soil fraction measurements. *Accred. Qual. Assur.*, 4, 299-306, 1999.
- Sauve,S.; Hendershot,W.; Allen,H.E., 2000a. Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environ.Sci.Techn.*, 34, 1125-1131.
- Sauve,S.; Norvell,W.A.; McBride,M.; Hendershot,W., 2000b. Speciation and complexation of cadmium in extracted soil solutions. *Environ. Sci. Techn.*, 34, 291-296.
- Soares, M.R. Coeficiente de distribuição (K_D) de metais pesados em solos do estado de São Paulo. 2004. Tese (Doutorado). Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz – USP, Piracicaba, São Paulo.
- Sparks, D.L. Environmental Soil Chemistry. Academic Press, Califórnia, 1995.
- Ure, A.M.; Quevauviller, P.H.; Muntau, H.; Griepink, B., 1993. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the european communities. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 51, p. 135-151.
- Ure,A.M., 1996. Single extraction schemes for soil analysis and related applications. *Sci. Total Environ.*, 178, 3-10.
- Wasay,S.A.; Barrington,S.; Tokunaga,S. Retention form of heavy metals in three polluted soils. *J. Soil Contam.*, 7, 103-119, 1998.
- Weissenhorn,I.; Leyval,C.; Berthelin,J. Bioavailability of heavy-metals and abundance of arbuscular mycorrhiza in a soil polluted by atmospheric deposition from a smelter. *Biol. fertility of soils*, 19, 22-28, 1995.

AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DE UMA COLUNA DE SOLO POR ZN, MN, PB, CD E NI **PROVENIENTES DE PILHAS ZINCO-CARBONO.**

Gazano, C V. O.¹; Sígolo, J. B.²; Camargo, I. MC.¹; Oliveira, E.³; Flues, M.¹

1. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP - Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária vanessagazano@yahoo.com.br, icamargo@ipen.br, mflues@ipen.br

2. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo-IGc-USP - Rua do Lago, 562 - Cidade Universitária jbsigolo@usp.br

Instituto de Química da Universidade de São Paulo -IQ-USP - Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Cidade Universitária 3 edolivei@iq.usp.br

Palavras-chave: metal, solo, baterias.

INTRODUÇÃO

No Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica - ABINEE, são produzidas 800 milhões de pilhas, 80% das pilhas fabricadas são as chamadas comuns ou zinco-carbono, e os 20% restantes são referentes às pilhas do tipo alcalina. Depois de exauridas, as pilhas podem ser descartadas no lixo doméstico, conforme o artigo 13 da resolução Conama n. ° 257, desde que atendam aos limites previstos no 5°. e 6°. artigo, quanto à quantidade dos metais Hg, Cd e Pb adicionados à formulação. No entanto, os metais Mn e Zn, que correspondem a 48% em massa da composição média da pilha zinco-carbono (Hurd et al, 1993), não se encontram contemplados pela legislação.

Uma pilha zinco-carbono é constituída por: capa externa de aço, tampa e fundo de aço, isolantes de papelão ou plástico, eletrodo de grafite, copo metálico de zinco (pólo negativo) e a pasta eletrolítica de ZnCl₂ contento MnO₂ (pólo positivo). Na liga do copo de zinco são adicionados 0,01 % de Pb e Cd. Impurezas como Ni, Cu, Fe, e Co também podem estar presentes na liga. Quando a célula é descarregada, o zinco é oxidado e o dióxido de manganês é reduzido, conforme a reação global simplificada (Souza, 2003):

 $Zn + 2MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + ZnO_2$

Embora uma grande variedade de substâncias tóxicas seja usada na fabricação das pilhas, os componentes que causam maior preocupação são os metais presentes nos eletrodos, eletrólitos e embalagens. As razões dessa preocupação são o grau de toxicidade desses materiais, a sua persistência no meio ambiente e a facilidade de se concentrarem nos vários compartimentos da biosfera (solo, ar e água). Os componentes metálicos que apresentam o maior grau de toxicidade são: mercúrio, cádmio, chumbo, prata, níquel, zinco e manganês.

Conforme dados de 1998 do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE, 36% do lixo doméstico são dispostos em aterro sanitário, 37% em aterros controlados, e os 27% restantes em lixão ou descarga a céu aberto. Com exceção do aterro sanitário, os demais meios de disposição não possuem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública. Assim os metais presentes na pilha, devido à corrosão da blindagem, podem ser lixiviados, causando a contaminação do solo e das águas subterrâneas.

OBJETIVO

Avaliar a variação das concentrações dos metais Zn, Mn, Pb, Cd e Ni em um perfil de solo e nos efluentes devido à lixiviação de pilhas zinco-carbono em uma coluna de solo.

METODOLOGIA

Coletaram-se 2 colunas indeformadas de solo, provenientes da região de Suzano, município da grande São Paulo. O solo apresenta as seguintes características: pH 4,2, Capacidade de troca catiônica (CTC) 16 cmol ¹, 2,49% de matéria orgânica, e granulometria com kg⁻¹ 38,4% de argila, 49,2% de areia e 12,4% de silte. As colunas de solo foram acondicionadas em provetas de polipropileno de 1000 ml, e três pilhas zinco-carbono exauridas e seccionadas, tamanho AA, foram colocadas no topo de uma das colunas (contaminada) e outra coluna foi utilizada como referência (branco).

Ambas as colunas foram lixiviadas com uma solução simuladora de água de chuva, durante seis meses, conforme a média pluviométrica mensal dos últimos 70 anos na cidade de São Paulo. A composição da solução simuladora de água de chuva foi HNO3 e H2SO4 (Galvão-1996) a pH 4,5. Na base de cada coluna foi acoplado um funil de vidro, para facilitar a saída do efluente. Os efluentes mensais foram filtrados por uma membrana de celulose milipore 0,45 μ m, e as concentrações (mg L⁻¹) dos metais Mn, Zn, Pb, Ni e Cd foram analisadas pela técnica ICP-OES no Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica do IQ-USP.

As colunas de solo, após o período de seis meses de lixiviação, foram congeladas a fim de facilitar seu corte. Em seguida, as colunas foram seccionadas em três partes: fração de 0-5cm (superior), 5-15cm (meio) e 15-25 cm (inferior). As frações obtidas foram secas, destorreadas, e cuidadosamente homogeneizadas. As amostras de solo foram secas à temperatura ambiente e passada pela peneira de 2 mm. As amostras para as determinações da concentração parcial de metais foram obtidas por quarteamento para garantir a representatividade da amostra. A seguir foram tratadas com a solução abaixo para extração dos metais no solo.

Concentração parcial: 0,5 g de solo foi misturado com 10 mL de HNO3 e processado em forno de microondas DGT 100 Plus da Provecto Analítica em 3 etapas: 2 min a 330 W, 6 min a 800 W e 5 min a 0 W. As



amostras foram diluídas a 50 mL com água deionizada e filtradas com membrana de poro 0,45 µm, conforme a metodologia EPA-3051 (Hewitt & Reynolds, 1990). A solução lixiviada resultante foi filtrada em membrana de celulose milipore 0,45µm, a concentração dos metais Mn, Zn, Ni, Cd e Pb foram obtidas por espectrometria de emissão com plasma induzido (ICP-OES), Spectro Flame M120 E da Spectro Analytical Instruments.

RESULTADOS

Para compreender melhor o comportamento da lixiviação dos metais da pilha nas colunas de solo, primeiramente as concentrações dos metais (mg L^{-1}) no efluente de ambas as colunas foram transformadas em massa acumulada, multiplicando a concentração obtida pelo volume mensal coletado. As massas obtidas foram somadas e correspondem à massa total do metal acumulado no efluente do período de seis meses de lixiviação com a solução simuladora de água de chuva. A contribuição da pilha no efluente é representada pela diferença das massas acumulada da coluna branco e contaminada para cada metal e estão apresentadas na Tabela 1.

Os resultados da Tabela 1 mostram que a seqüência de massa acumulada no efluente da coluna branco foi Zn > Pb > Mn > Ni > Cd. As seqüências de massa acumulada no efluente da coluna contaminada e na contribuição da pilha são semelhantes (Zn > Mn > Pb > Ni > Cd). Como discutido anteriormente os metais Zn e Mn apresentam elevada porcentagem em massa na composição da pilha. É, portanto, esperado que estes metais também apresentem uma maior elevação de concentração nos efluentes da coluna contaminada.

Tabela 1 – Massa acumulada (mg) dos metais nos efluentes das colunas branco e contaminada após seis meses de lixiviação.

	Efluente											
Metais	Branco	Contaminada	Contribuição da Pilha									
Mn	0,021	90,326	90,305									
Zn	0,351	280,752	280,401									
Ni	0,012	0,133	0,121									
Cd	0,002	0,015	0,013									
Pb	0,055	0,227	0,172									

Assim como no efluente, as concentrações dos metais no solo (mg kg⁻¹) das frações superior, meio e inferior, de ambas as colunas, foram multiplicadas pela massa de solo de cada fração da coluna. A contribuição da pilha foi obtida pela subtração das massas da coluna branco e contaminada e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Os resultados da Tabela 2 mostram que a lixiviação da coluna branco com uma solução simuladora de água de chuva ácida provocou uma migração dos metais Mn, Zn, Pb, Ni e Cd do solo da camada superior para as camadas inferiores. Este mesmo comportamento foi observado na coluna contaminada para os metais Pb, Cd e Ni. Zinco e Manganês, no entanto, tenderam a acumular na camada superior da coluna contaminada. A sequência dos metais obtida pela massa acumulada total na coluna branco foi: Pb > Mn > Zn > Cd > Ni enquanto na coluna contaminada a sequência foi $Pb > Zn > Mn > Cd \ge Ni$.

Tabela 2 - Massa acumulada (mg) dos metais no solo das colunas branco e contaminada após seis meses de lixiviação

Fração do solo	Branco	Contaminada	Contribuição da pilha
Superior	1,795	75,180	73,385
Média	5,117	43,670	38,553
Inferior	2,993	24,560	21,567
Total	9,905	143,410	133,505
Superior	1,151	188,010	186,859
Média	2,047	3,968	1,921
Inferior	0,761	1,410	0,649
Total	3,959	193,388	189,429
Superior	0,019	0,640	0,621
Média	0,001	2,710	2,709
Inferior	0,033	2,750	2,717
Total	0,053	6,100	6,047
Superior	0,204	0,168	-0,036
Média	0,195	3,036	2,841
Inferior	0,312	3,011	2,699
Total	0,711	6,215	5,504
Superior	7,739	4,330	-3,409
Média	9,085	100,060	90,975
Inferior	13,084	100,960	87,876
Total	29,908	205,350	175,442
	Fração do solo Superior Média Inferior Total Superior Média Inferior Total Superior Total Superior Média Inferior Total Superior Média Inferior Total Superior Média Inferior Total Superior Total	Fração do solo Branco Superior 1,795 Média 5,117 Inferior 2,993 Total 9,905 Superior 1,151 Média 2,047 Inferior 0,761 Total 3,959 Superior 0,019 Média 0,001 Inferior 0,033 Total 0,053 Superior 0,204 Média 0,195 Inferior 0,312 Total 0,195 Inferior 0,312 Total 0,711 Superior 7,739 Média 9,085 Inferior 13,084 Total 29,908	Fração do solo Branco Contaminada Superior 1,795 75,180 Média 5,117 43,670 Inferior 2,993 24,560 Total 9,905 143,410 Superior 1,151 188,010 Média 2,047 3,968 Inferior 0,761 1,410 Superior 0,761 1,410 Total 3,959 193,388 Superior 0,019 0,640 Média 0,001 2,710 Inferior 0,033 2,750 Total 0,053 6,100 Superior 0,204 0,168 Média 0,195 3,036 Inferior 0,312 3,011 Total 0,711 6,215 Superior 7,739 4,330 Média 9,085 100,060 Inferior 13,084 100,960 Inferior 13,084 205,360

Para avaliar a contribuição real da pilha na contaminação do solo, a massa total acumulada de cada metal no solo de cada coluna foi somada a massa total do efluente correspondente. A subtração da massa total no contaminado menos o do branco permitiu avaliar a contaminação gerada pelos metais proveniente das pilhas (Fig. 1).

Avaliando a Figura 1 observa-se que seqüência de contribuição dos metais pelas massas acumuladas do efluente e solo devido à lixiviação das pilhas foi $Zn > Mn > Pb > Ni \ge Cd$. A seqüência mostra que Zn e Mn contribuem significativamente para um aumento da concentração destes metais no solo e efluente. Este resultado já era esperado, pois a pilha é composta de 48% de Zn e Mn.





A Figura 1 e a Tabela 2 também apresentaram uma alta concentração Pb proveniente da pilha, este resultado não era previsto, já que de acordo com a Resolução

CONAMA 257 a pilha não deveria ter mais de 0,2% em peso de Pb na pilha. Mas por outro lado, Hurd et al (1993) analisando pilhas de diversas marcas fabricadas nos E.U.A, constataram que 40% das marcas tinham valores superiores de Pb em relação ao anunciado pelos fabricantes.

Dados das concentrações de chumbo no efluente e solo da coluna contaminada mostraram-se elevadas. Estas altas concentrações de Pb possivelmente não são provenientes das pilhas e provavelmente indicam uma contaminação prévia deste solo por outra fonte antrópica.

CONCLUSÃO

O estudo proposto mostrou que o descarte inadequado de pilhas no solo pode contribuir para uma elevação da concentração de metais no solo, principalmente de Zn, e Mn. O acúmulo dos metais contaminantes da pilha está concentrada na camada superior da coluna de solo para Zn e Mn e nas camadas inferiores para Pb, Cd e Ni.

REFERÊNCIAS

- CONAMA- Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. Conselho Nacional do meio Ambiente (CONAMA) Resolução do n⁰257 de 30/06/1999.
- Galvão, P. *Chuva ácida: estudo de caso no campus USP/SP.* 1996. 95 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.
- Hewitt, A.D. and Reynolds, C.M. Dissolution of metals from soils and sediments with a microwave / Nitric acid digestion technique, *Spectroscopy* 11(5): 187-192, 1990.
- Hinrichs, Ruth; Soares, Paula. Análise de metais pesados em Pilhas. 2001. In: VII Congresso Brasileiro de Geoquímica.
- Hurd, David J. et al.. Recyncling of consumer dry cell batteries. New York. Noyes Data Corporation, 1993.
- IBGE Instituto Brasileiro de Geografía e Estatística. Pesquisa Nacional de Saneamento Básico. <u>www.ibge.gov.br</u>. Acesso 15/03/2002.
- Souza, C.C.B.M. *Aplicação de processos hidrometalúrgicos na reciclagem de pilhas.* 2003 Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

GEOQUÍMICA DE RIOS DE ÁGUA BRANCA NA AMAZÔNIA: INCOMPATIBILIDADE CLIMÁTICA E DEPENDÊNCIA DA BACIA SEDIMENTAR IMATURA

Costa, M.L.¹, Rego, J.A.R.², Almeida, H.D.F.³, Carneiro, B.⁴, Moura, C⁵ e Carvalho, A.T.⁶

1. CG/UFPa, Rua Augusto Correa, 1, Guamá, 66075-110 Belém-PA. mlc@ufpa.br

2. CG/UFPa, Rua Augusto Correa, 1, Guamá, 66075-110 Belém-PA. jrego@ufpa.br

3. CG/UFPa. Rua Augusto Correa, 1, Guamá, 66075-110 Belém-PA. hdfa@ufpa.br 4. Instituto Evandro Chagas, Rodovia BR 316-KM 07 s/n°, Levilândia, 66090-000 Belém, PA. abolt@ig.com.br

5. CG/UFPa, Rua Augusto Correa, 1, Guamá, 66075-110 Belém-PA. candido@ufpa.br

6. Bolsista-IC (CG/UFPa), Rua Augusto Correa, 1, Guamá, 66075-110 Belém-PA. aneqi@yahoo.com.br

Palavras chave: Acre, Formação Solimões, rio Purus e Juruá, parâmetros físico-químicos, quimismo

INTRODUÇÃO

Rios de água branca são conhecidos em várias regiões do Mundo, embora não sejam reconhecidos pela cor de suas águas, mas pela grande quantidade de material inorgânico em suspensão, responsável pela sua capacidade de fertilização das várzeas (Nilo, Tigres, Eufrates, Changjiang, Huanghe, Mississipi-Missouri, etc). Este fato foi reconhecido por seus habitantes ainda nos primórdios do desenvolvimento da agricultura. Foi no entanto na Amazônia que sua presença mais chamou a atenção nos tempos modernos (Sioli & Klinge,1962; Sioli, 1963, 1965, 1968), talvez por conta de sua manifestação em uma região sob forte domínio de clima tropical chuvoso com densa cobertura vegetal, quando se esperaria mais rios com baixo conteúdo de material inorgânico. Nesta região eles são vulgarmente conhecidos como rios de águas barrentas, ou simplesmente rios barrentos, pois seus sedimentos em suspensão vão constituir o barro das várzeas e das antigas planícies de inundação. Mas nem todos os rios da Amazônia são de água branca, como bem registrou Sioli em seus trabalhos. Em função da cor de suas águas e das suas propriedades limnológicas ele os classificou em rios de água branca, água preta e águas claras. Esta classificação mostra uma clara relação geográfica, que por sua vez corresponde a particularidades da floresta, dos solos e da geologia drenada pelos rios correspondentes, como mostra a figura 1. Os rios de água branca são limnologicamente eutróficos, enquanto os de água preta são oligotróficos e os de água clara distróficos (Sioli, 1962). Os rios de água branca se situam dominantemente no sudoeste da Amazônia, voltados para região andina, enquanto os de água preta estão no noroeste e os de água clara na região oriental (Fig. 1).

Os principais exemplos de rios com águas brancas são Amazonas, Solimões, Marañon e Ucayali e seus afluentes Javari, Juruá, Purus e Madeira ao sul, e Içá, Japurá e o rio Branco ao norte; de águas claras o Tapajós, Xingu e Tocantins ao sul e Trombetas, Maicuru, Paru e Jari ao norte; e de águas pretas o Negro e rio Preto da Eva ao norte, além de inúmeros igapós por toda Amazônia. Entre rios de água branca destacam-se o Juruá e o Purus, que nascem em terrenos junto ao sopé andino, adentram o estado do Acre e o Amazonas e desembocam no rio Solimões, num longo percurso de mais de 3000 km de direção sudoeste-nordeste. Dentro do Acre esses dois rios e seus afluentes assumem cursos retilíneos a parcialmente meandrantes, que na estiagem, o verão, expõem longas praias, utilizadas pelos ribeirinhos para fins de agricultura de pequeno ciclo, um claro indicador da boa fertilidade de seus sedimentos. Por essas características esses rios foram selecionados para um amplo estudo geoquímico de suas águas, de seus suspensatos e de seus sedimentos praianos, com o objetivo de entender a dinâmica de suas águas e identificar a principal fonte primária e secundária de sua carga (suspensão e sedimento de fundo), bem como o seu papel na formação dos terrenos e dos ecossistemas da Amazônia Ocidental. 0 presente trabalho discute principalmente a natureza de suas águas e do material em suspensão.



Figura 1 - Domínios geográficos dos grandes tipos de águas fluviais da Amazônia - A: águas brancas; B:águas claras: C: águas pretas. Modificado de Grabert (1991).



PADRÃO DE DRENAGEM

Tanto no Acre como no Amazonas os rios Purus e Juruá seguem percursos paralelos entre si, e são desde ligeiro a fortemente meandrantes e seus vales são largos, formando vastas planícies de inundação, que diminuem nos seus médios e altos cursos, que estão situados dentro do Acre. Seus afluentes principais, nos terrenos do Estado do Acre, como rio Acre, Iaco, Envira, Tarauacá, entre outros, têm menor grau de sinuosidade, ocupam vales em forma de U, escavados nos sedimentos mais antigos, da Formação Solimões, e apresentam amplas planícies de inundação apenas nos seus baixos cursos próximos as desembocaduras. Desenvolvem um padrão de drenagem subdendrítico, com aspecto de leque que se fecha à altura da fronteira Acre-Amazonas. Todos eles formam praias tanto nas curvaturas dos meandros como nos estirões, sendo mais expressivas nos vales abertos. São navegáveis durante as cheias, quando o nível de suas águas pode subir até 12 m, mas com severas restrições durante a estiagem, permitindo parcialmente os ferry-boats. Distinguem-se as sub-bacias do Acre-Xapuri e Iaco-Caeté-Macauã na bacia do Purus; e Envira-Taraucá-Muru e Moa no Juruá. O rio Juruá e em parte seus principais afluentes no Acre nascem a altura do Arco Fitzcarald em terrenos peruanos, departamentos de Loreto e Ucavali. Na sua encosta leste nasce também Purus, embora seus afluentes acreanos nascam em terrenos situados mais a leste.

CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS ÁGUAS

Os rios das duas bacias, Juruá e Purus e seus afluentes, elevam o nível de suas águas de outubro a março, a época das cheias, que corresponde ao período chuvoso da região. O nível das águas pode subir até 12 m, espraiando-se sobre os barrancos das antigas planícies de inundação, nos cursos inferiores. No verão, período não chuvoso, de abril a setembro, o nível das águas fica muito baixo, principalmente em agosto. Durante as cheias estes rios tem alto poder de erosão e transporte, muitas vezes movidos por repiquetes ou seja, enchentes rápidas e localizadas, cor alto poder de erosão. Barrancos são renovados e recriados, terras caídas acontecem a qualquer momento. A simultaneidade entre enchente, chuvas torrenciais e ainda abalos sísmicos, podem provocar movimentações violentas de terras. Bancos e barras em pontal são movimentadas com alto dinamismo, e trechos dos rios são retilinizados e secionados com freqüência, formando muitos lagos de ferradura. Suas águas ao mesmo tempo podem invadir lagos pré-existentes, não distantes do rio, alimentando-os com água, sedimentos, peixes e nutrientes inorgânicos.

Durante as cheias as águas tem alta carga de sedimentos em suspensão, os suspensatos, que aumentam o aspecto barrento das mesmas, ou seja o seu aspecto branco. A grande dinâmica das águas com correntes longitudinais rio abaixo e mesmo rio acima, ascendentes e descentes, criando os redemoinhos, movimentam os sedimentos de fundo, erodem as suas margens, e criam condições hidrodinâmicas para sustentar a grande carga de suspensatos, e, por conseguinte aumentar a capaz de erosão de suas águas. Durante a estiagem, na vazante, há drástica diminuição do material em suspensão, com águas ficando mais límpidas e com maior transparência, e perda do poder erosão, e os rios assumem o papel de construtores, expondo suas praias e barrancos.

A quantidade de suspensato durante as cheias (Tabela 1) varia de 213 a 1055 mg/L caindo para um quinto na estiagem. Os rios Iaco (próximo a foz), Envira e Tarauacá na região central do Acre são os mais ricos em suspensatos, constituídos principalmente de material inorgânico, como quartzo, feldspato e argilo-minerais (esmectita, caulinita, illita) e muscovita.Os valores de TDS e STS (até 829 mg/L) também são altos (Tabela 1), com os valores mais altos coincidindo com os dos suspensatos na mesma região, especialmente na época das cheias, que se correlacionam positivamente com a alta turbidez (Tabela 1). Os valores de TDS mais altos são por sua vez observados na época da estiagem, ao contrário dos suspensatos e e STS. As águas também se destacam pela natureza alcalina, com pH variando de 6.5 a 8.5, sendo mais elevado durante as cheias. Os valores mais altos também foram encontrados nos rios Envira e Tarauacá (7.7 a 7.8). O rio Acre a leste apresentou os valores mais baixos, além do Moa a oeste. O Moa apresenta valores baixos também de suspensatos, TDS e STS, e não é um rio tipicamente de água branca, ao contrário do Acre. A temperatura média das águas nas cheias é de 28 °C e na estiagem entre 28,3 e 30 °C, também mais alta nos rios Envira, Tarauacá e Muru e mais baixa no Moa, que tem o seu leito coberto parcialmente pela floresta, que lhe faz sombra, evitando a maior insolação. As águas fluviais estão mais quentes do que a temperatura média do ar, 24.5 ° C e bem mais alta do que a temperatura do solo no amanhecer, 17 °C, originando neblina nos vales fechados dos rios e orvalho na mata, durante as primeiras horas da manhã.

CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS ÁGUAS

ÂNIONS As águas brancas dos rios no Acre apresentam valores elevados de cloreto nas cheias, quando alcançam 24,5 (mg/L) que caem para 2 a 6 na estiagem, com valores mais baixos no rio Moa e em parte no Juruá, independentemente da sazonalidade, correlacionáveis aos valores menores de STS e suspensato. O teor de PO_4^{3-} se situa comumente entre 0.11 e 0.49 mg/L, com os valores na estiagem mais altos do que nas cheias nos rios Acre, Purus, Iaco, Macauã e Caeté, a bacia do Purus, e o contrário nos rios da bacia do Juruá, embora na mesma ordem de grandeza. A amônia destaca-se notadamente nas cheias, variando de 0.53 a 2.80 mg/L contra 0.29 a 1.06 na estiagem, sendo que os valores mais altos foram encontrados no rio Acre, sempre a jusante das cidades. Na bacia do Juruá os valores mais altos foram encontrados a jusante da cidade de Cruzeiro do Sul. Como era se esperar a amônia retrata muito bem a contribuição dos efluentes das cidades, sendo o rio Acre o mais afetado, devido ao maior número de cidades localizado em suas margens. O mais alto foi em Assis Brasil, cujas águas varrem além desta cidade, Iñapari no Peru e Bolpebra na Bolívia, situadas muito



próximas entre si. Os altos valores durante as cheias, decorrem, certamente pelo fato dos rios alagarem grandes trechos urbanizados. Os valores de $SO_4^{2^2}$ somente foram detectados durante a estiagem, sendo que novamente os valores mais elevados foram encontrados no rio Acre e Purus, sendo muito baixos na bacia do Juruá. Nitrato, nitrito e brometo encontram-se em níveis muito baixos em todo Acre.

OS METAIS As concentrações dos metais analisados nas águas fluviais dos rios do Acre durante as cheias (Tabela 1) permitiram visualizar vários aspectos muito interessantes e contrastantes, mostrando que esses rios, que a primeira vista pareciam guardar semelhança entre si, o que já foi em parte demonstrado anteriormente com base nas características físico-químicas, não o são. Os rios Acre e Purus se destacam dos demais como Macauã, Caeté e Iaco, estes ainda da bacia do Purus, do Envira, Tarauacá, Muru e Juruá, que formam a bacia do Juruá, por apresentarem-se relativamente enriquecidos em Al, B, Sb, Se, As (?), Hg, (Pb), Zn, Ce e (I), e isto está evidente na amostra AC8 (Assis Brasil). Por sua vez o próprio rio Acre, o principal afluente do Purus, e maior eixo de ocupação humana no Acre se destaca deste cenário, através das concentrações altas de Na, Zn, B, Ce, Sr, Mg, K, Li e Ba, cujos valores diminuem rio abaixo e de Rb, I, Hg e Mn que aumentam neste sentido. Os valores de Sb, As, Cd, Pb, Cu e Se praticamente não variam ao longo das águas desse rio, com exceção nas amostras de Assis Brasil, por vezes Rio Branco. Essa distinção em Assis Brasil, no alto rio Acre, foi verificada também em outros parâmetros, como amônia. Por outro lado os rios das duas bacias, Purus e Juruá, mostram semelhança entre si segundo a distribuição das concentrações de Fe, Mn, Li, Na, K, Sr, Mg em suas águas. Os valores mais altos de Na são encontrados no rio Envira e no rio Acre, em Assis Brasil, mas se espalham por vários locais do Acre. No verão é freqüente a formação de películas de sais sobre os seus barrancos. As águas do rio Envira e Tarauacá, bem como o Purus a montante da foz do Iaco se apresentam mais enriquecidas em K, Sr, Mg e Li (amostra AC13). Os valores de Li estão mais concentrados no rio Acre. Em termos gerais a similitude química dessas águas relativas a esses elementos mostra o seu equilíbrio químico com os minerais em suspensão, com destaque para esmectitas e illitas, presentes em todo o Acre. Por outro lado as dissimilitudes em termos de metais como Sb, Se, As (?), Hg, (Pb), Zn, Ce e (I) pode indicar contribuições distintas de áreas fontes e ainda a maior ação antrópica ao longo do rio Acre, incluindo a própria atividade bélica tendo o rio como eixo principal, há um século atrás. As águas em Assis Brasil (amostra AC8), alto rio Acre, fronteira Brasil-Bolívia-Peru, se destacam assim pelas concentrações mais altas de Cd, Pb, Cu, Hg, Na, Zn, B, Ce, K, Li e (Mg) que por sua vez indicam possível maior proximidade e fonte natural de metais pesados, possivelmente sulfetados hidrotermais, como atestam B, K e Ce, freqüentes nos terrenos subandinos. As águas do rio Purus logo acima da foz do rio Iaco (AC13) também merecem destaque através dos valores muito baixos de As, Cd, Pb, Cu, Hg, Al, Mn e Cs e muito altos de Sr, Mg, K(?). Os primeiros distinguindo as duas amostras entre si, mostrando que a última não representa terrenos sulfetados hidrotermais. Os segundos enaltecendo a maior contribuição de argilas esmectitas e illitas.

O rio Moa se destaca dos demais por suas águas relativamente pobres em Sb, Pb, Cu, Se, Al, Na, Zn, B, Ce, Cs, Sr, Mg, K, U, I e Li, a exceção de Mn, Cd e Rb, o que fora demonstrado através de suas características físico-químicas, tendendo para rio de água clara. O rio Jurupari, afluente da margem direita do Envira, estreito e vale em U, tem as águas mais ricas em Al e Fe, além de (Mn), enquanto os valores dos outros metais estão na ordem de grandeza do Envira, Tarauacá e Juruá, colocando-o mais próximo de um rio de água branca, que no verão assume a natureza de água clara.

CONCLUSÕES

Os dados apresentados e discutidos mostram que os rios que atravessam o estado do Acre, pertencentes à bacia do Purus e Juruá, embora dominantemente de água branca, não são similares entre si em termos de suas propriedades físico-químicas e nem da composição de suas águas. O rio Acre tem características próprias e se mostra afetado em parte pela ocupação urbana em suas margens e pela atividade antrópica em geral e também reflete contribuição geológica distinta dos demais rios, com forte influência de fonte geológica com atividade hidrotermal e sulfetada (Sb, Se, As (?), Hg, (Pb), Zn, Ce e (I)). A região central representada pelos rios Envira, eTarauacá se destaca pelos valores mais alto de TDS, condutividade e pH e mesmo de suspensato. Por outro lado em termos Fe, Mn, Li, Na, K, Sr e Mg, os principais componentes, os rios das duas bacias se assemelham entre si, refletindo possivelmente o domínio da formação Solimões. A composição química (valores baixos) e os parâmetros físico-quimicos por sua vez permitem separar as águas fluviais de natureza clara a preta, como o rio Moa e Jurupari. Em termos gerais conclui-se também que os valores dos metais encontrados não refletem contaminação mas tão somente o quadro geológico da bacia drenada e sua área fonte primária subandina, formada por sedimentos imaturos, ricos em esmectitas, illita, carbonatos, sulfatos e feldspatos, incompatíveis com o clima quente e úmido e a densa floresta tropical reinante na região atualmente.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo apoio financeiro, processo 471 109/03-7.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Dekov, V.M.; Komy,Z.; Araújo, F.; Van Put, A.; Van Grieken, 1997. Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan-



Sohag traverse). The Science of the Total Environment, 201: 195-210.

- Gaillardet, J.; Dupré, B.; Allégre, C.J.; Négrel, P., 1997. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. Chemical Geology, 142: 141-173.
- Grabert, H, 1991. Der Amazonas: Geschichte und Probleme eines Stromgebietes zwischen Pazifik und Atlantik. Berlim, Springer-Verlag, 235p.
- Konhauser, K.O.; Fyfe, W. S.; Kronberg, B.I., 1994. Multelement chemistry of some Amazonian waters and soils. Chemical Geology, 111: 155-175.
- Sioli, H.; Klinge, H., 1962. Solos, tipos de vegetação e águas na Amazônia. Bol. Mus. Para. Emílio Goeldi, Nova Série, 1: 27-41.
- Sioli, H., 1963. A limnologia e asua importância em pesquisas da Amazônia. Amazoniana, 1: 11-35.
- Sioli, H., 1965. Sobre águas e solos da Amazônia brasileira. Bol. Geogr., 24(185): 195-214.
- Sioli, H., 1968. Hydrochemistry and geology in the Brasilian Amazonian region. Amazoniana, 1: 267-277.

X Congresso Brasileiro de nica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005

				-																
DIOS				mg/L																
RIUS	AMOS	STRAS	pН	TDS	STS	Suspensatos	Turbidez	Cloreto	Fosfato	Amônia	As	Hg	Al	Fe	Na	Zn	Sr	Mg	K	Li
		Cheia	7,3	46,1	550	840,1	400,6	24,5	0,23	2,8	0,003	0,012	0,536	0,519	4,201	1,029	0,073	2,483	2,194	0,003
	AC8	Estiagem	8,1	246,0	70	57,78	70	3,5	0,28	0,48	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,5	28,1	196	263,3	195	11,2	0,14	1,3	0,003	0,008	0,156	0,051	2,564	0,530	0,046	1,764	na	0,003
	AC4	Estiagem	7,6	75,0	45	82,71	55	2,1	0,2	0,44	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,2	20,0	282	512,3	264	18,1	0,13	1,66	0,003	0,010	0,104	0,404	1,616	0,088	0,032	1,479	1,571	0,002
Acre	AC2	Estiagem	8,1	77,0	28	53,58	40	1,9	0,09	0,3	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,5	104,9	825	213	461	13,7	0,28	2,28	0,003	0,007	0,047	0,669	2,711	0,516	0,152	3,922	43,69	0,002
Purus	AC13	Estiagem	7,8	169,0	87	179,6	81,0	3,2	0,36	0,29	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,3	30,3	829	975,3	461,0	23,3	0,41	2,75	0,003	0,006	0,804	0,788	1,869	0,528	0,050	1,775	1,139	0,002
	AC12	Estiagem	6,8	218,0	91	139,3	91,0	3,6	0,18	0,6	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	6,8	29,3	825	1055	461	23,4	0,19	2,75	0,002	0,010	0,530	0,530	2,052	< 0,002	0,047	1,623	0,991	0,002
Iaco	AC16	Estiagem	7,7	182,0	132	172,7	129	6,1	0,68	0,86	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	6,9	22,1	340	313,1	308,0	20,9	0,35	1,63	0,003	0,000	0,312	0,420	1,269	<0,001	0,032	1,267	0,506	0,002
Macauã	AC14	Estiagem	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,6	109,4	294	570,8	247,0	22,3	0,34	1,7	0,003	0,006	0,111	0,783	3,653	<0,002	0,136	3,610	1,704	0,003
Envira	AC24	Estiagem	7,7	209,0	57	169,6	58	2,2	0,29	0,46	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,3	17,5	184	188,1	191	8,9	0,29	1,17	0,002	0,007	1,311	0,911	1,312	< 0,002	0,029	1,165	0,615	0,002
Jurupari	AC23	Estiagem	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,8	73,8	814	537,4	457,0	14	0,31	2,06	0,003	0,005	0,121	0,593	2,949	< 0,002	0,088	2,630	1,549	0,002
Tarauacá	SC29	Estiagem	7,8	163,0	41	169,6	48,0	1,6	0,28	0,38	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,5	54,8	428	420,2	358	8,7	0,4	2,61	0,003	0,006	0,171	0,427	3,424	< 0,002	0,074	2,044	1,103	0,002
	AC41	Estiagem	na	57,00	101	51,64	118	4,7	0,12	1,00	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	7,6	52,2	482	386,6	412	11,7	0,27	2,15	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Juruá	AC43	Estiagem	7,3	66,0	107	121,8	124	5,7	0,14	1,06	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	6,7	10,3	29	43,15	58	2	0,18	0,79	0,001	0,005	0,319	0,529	1,115	< 0,002	0,015	0,626	0,739	0,001
	AC42	Estiagem	6,4	12,0	77	17,82	108	4,1	0,09	1,01	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
		Cheia	6,0	5,9	10	19	40	1,3	0,35	0,53	0,002	0,009	0,224	0,500	1,091	< 0,002	0,015	0,662	0,766	0,001
Moa	AC18	Estiagem	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na	na
Solimões ¹			na	na	na	na	na	na	na	na	0,001	0	1,2	2,4	na	na	0,048	1,4	1,6	nd
Amazonas ²			na	na	na	na	na	na	na	nd	na	na	0,112	0,03	na	0,004	0,007	0,196	0,979	nd
Nilo ³			na	na	na	na	na	na	na	na	0,002	na	0,05	0,04	5,1	0,03	0,06	0,003	0,001	na

.**Tabela 1** – Parâmetros físico-químicos e composição químicas das águas fluviais de rios que drenam terrenos do Estado do Acre durante às cheias e à estiagem.1-Konhauser, et al, (1994); 2- Gaillardet, et al, (1997); 3- Dekov, et al, (1997); na-não analisado; nd- não detectado



RELAÇÕES ENTRE O AMBIENTE DEPOSICIONAL E A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SISTEMA AQÜÍFERO GRANULAR CENOZÓICO DE PORTO ALEGRE, RS

Ramage, L., Roisenberg, A., Viero, A.P.

Universidade Federal do Rio Grande Sul / UFRGS, Instituto de Geociências, Porto Alegre, RS e-mail: lramage@brturbo.com.br; <u>ari.roisenberg@ufrgs.br</u>; antonio.viero@ufrgs.br

Palavras-chave: hidrogeoquímica, água subterrânea, sanilização, aqüífero sedimentar, Porto Alegre.

INTRODUÇÃO

O município de Porto Alegre possui dois sistemas aqüíferos principais: Sistema Aqüífero Fraturado Pré-Cambriano (SAFPc) e o Sistema Aqüífero Granular Cenozóico (SAGC) (Freitas, 1998; Freitas & Lisboa 1996). O SAFPc é representado pelas rochas do embasamento cristalino, constituindo aqüíferos descontínuos associados a zonas fraturadas (Roisenberg, 2001; Roisenberg et al. 2003). As águas subterrâneas deste sistema são classificadas como bicarbonatadas cálcico-sódicas a sódicas, passando a tipos intermediários de composição cloretada-bicarbonatada-cálcico-sódica em conseqüência da mistura com águas do SAGC que possuem composição cloretada-cálcico-sódica com elevados teores de sulfato. O SAGC está sotoposto ao SAFPc, sendo constituído por sedimentos do Terciário e Quaternário resultantes de eventos transgressivos e regressivos que conferem à água altos teores de sais. Caracteriza-se por ser um aqüífero granular, extenso, livre ou semi-confinado, com recarga natural proveniente da infiltração de águas meteóricas.

Os perfis hidrogeológicos indicam que a espessura deste aqüífero aumenta em direção à borda do Lago Guaíba. A geoquímica e a qualidade da água subterrânea significantemente afetadas pelo ambiente são deposicional em aqüíferos sedimentares. Os sedimentos terciários e quaternários da Planície Costeira do Rio Grande do Sul que ocorrem em Porto Alegre foram depositados em Sistemas de Laguna/Barreira que geraram depósitos de leques aluviais, fluviais, lacustres e deltáicos. O Sistema Aqüífero Granular Cenozóico na área estudada sofreu influência de transgressões marinhas que se iniciaram há 400 mil anos. As análises físicoquímicas foram realizadas em 39 poços tubulares perfurados no Sistema Aqüífero Granular Cenozóico (SAGC), na região de Porto Alegre, que se destacam por possuir águas com alto conteúdo de íons, em particular: cloreto (13 a 1650 mg/L), sulfato (4 a 400 mg/L), cálcio (0,9 a 125 mg/L), magnésio (0,7 a 154 mg/L) e sódio (17 a 740 mg/L).

Os dados hidrogeoquímicos foram submetidos à análise estatística, resultando em matriz de correlação através de análise fatorial e *cluster analysis*, com uso do *software* SPSS 11.5.

ASPECTOS GEOGRÁFICOS E GEOLÓGICOS

Porto Alegre está situada no Sul do Brasil a uma distância aproximada de 100 km do litoral e em altitude mínima de 10 metros acima do nível do mar, limitada a

Oeste pelo Lago Guaíba perfazendo uma orla de 72 km. São reconhecidos dois Domínios geológicos: Embasamento Granítico-Gnaíssico pertencente ao Escudo Sul-Rio-Grandense e Cobertura Sedimentar Cenozóica representada por depósitos do tipo laguna/barreira, que ocupam 40% da área estudada.

O Escudo Sul-Rio-Grandense em Porto Alegre é representado por rochas gnáissicas e graníticas précambrianas dividas em seis unidades litoestratigráficas principais: Gnaisse Porto Alegre, Granito Independência, Granito Viamão, Granito Canta Galo, Granito Ponta Grossa e Granito Santana, associadas a diques riolíticos, dacíticos e basálticos. A cobertura sedimentar Cenozóica pertence ao Sistema Deposicional da Planície Costeira do Rio Grande do Sul e sua origem está correlacionada aos processos glacio-eustáticos iniciados ao final do Terciário, os quais ocasionaram quatro sucessivas transgressões e regressões marinhas, que resultaram no Sistema Laguna/Barreira (Villwock, 1972).

Os eventos transgressivos iniciaram nos últimos 400.000 anos acabaram definindo a atual morfologia da Planície Costeira, gerando depósitos com espessura máxima de 65 metros na região estudada. Em Porto Alegre tem-se o registro de todas as quatro grandes transgressões marinhas, sendo as três mais antigas ocorridas há 400.000, 325.000 e 120.000 anos. Estes eventos originaram depósitos lacustres presentes na porção Sul da área estudada, dispostos paralelamente à margem do Lago Guaíba. Ao Norte, predominam depósitos deltáicos, terraços e de planícies fluviais que se formaram durante as duas últimas transgressões marinhas (120.000 e 5.000 anos).

Os depósitos de leques aluviais formados próximo às encostas dos morros, originados por processos gravitacionais, são textural e mineralogicamente imaturos e possui composição arcoseana dominante e granulação grossa a fina (Tomazelli et al., 1987). As condições químicas oxidantes prevalecentes durante a deposição e a diagênese imprimem nos sedimentos coloração avermelhada e propiciam concentração de óxidos e hidróxidos de ferro. A deposição dos legues aluviais iniciou no Terciário (Plioceno), continuando durante o Cenozóico, com intensidade de deposição controlada pelas mudanças climáticas de úmida a árida. Os sedimentos pertencem a Formação Graxaim (Delaney, 1965), e graduam desde elúvios e colúvios, nas regiões proximais, até depósitos nitidamente aluviais.



Na área estudada o Sistema Laguna/Barreira I foi formado como produto do primeiro evento trangressivoregresssivo Pleistocênico e gerou depósitos de leques aluviais e eluvionares compostos por areias médias a grossas, mal selecionadas com matriz síltico-argilosa. O Sistema Laguna/Barreira II formou depósitos de cordões litorâneos constituídos de areias subarcoseanas grossas a conglomeráticas, esbranquiçadas, moderadamente selecionadas com laminação plano-paralela.

Os depósitos flúvio-lacustres (Sistema Laguna/Barreira III) foram acumulados numa depressão onde a carga sedimentar trazida pelos rios provenientes das terras altas acumulou sedimentos fluviais e lagunares de areias grossas a conglomeráticas, esbranquiçadas a avermelhadas. Ocorrem na parte Norte de Porto Alegre, próximo ao vale do Rio Gravataí, ao longo do Arroio Dilúvio, do Lago Guaíba, nas cotas entre 3 e 4 metros.

O Sistema Laguna/Barreira IV é registrado na atual borda do Lago Guaíba, sendo formado por depósitos de planície e canal fluvial, depósitos lacustres e depósitos deltáicos, constituídos por areias grossas, amareladas, intercaladas com corpos tabulares síltico-argilosos, que contém restos vegetais.

DISCUSSÕES

As águas subterrâneas do SAGC caracterizam-se por possuir elevados teores de cloreto, sulfato, sódio, cálcio, magnésio e dureza. Processos de mistura com águas do SAFPc ocasionam forte diluição dos íons principais presentes no SAGC.

Os resultados físico-químicos foram tratados estatisticamente (análise fatorial e análise discriminante), o que permitiu identificar os parâmetros de maior correlação, que compreendem cloreto, potássio, cálcio, magnésio, sulfato, sódio, dureza e condutividade elétrica (CE) (Tabela 1). As amostras foram classificadas em 4 grupos (Tabela 2) cuja distribuição areal mostra nítida diferenciação em direção ao SAFPc. Os grupos 1 e 2 estão mais próximos das rochas do embasamento cristalino, seguido do Grupo 3 presente na região Sul e Norte, enquanto o Grupo 4 ocorre somente ao Sul da área estudada (Fig. 1).

Tabela 1 – Matriz de correlação dos dados hidroquímicos, com os respectivos coeficientes de correlação (r)

	Cl	Dureza	SO ₄	CE	pН	Ca	Mg	K	Na
Cl	1,000	0,835	0,744	0,970	-0,212	0,534	0,815	0,497	0,890
Dureza		1,000	0,721	0,902	-0,058	0,834	0,773	0,490	0,738
SO ₄			1,000	0,829	-0,333	0,425	0,836	0,247	0,876
CE				1,000	-0,183	0,622	0,849	0,501	0,922
pН					1,000	0,225	-0,251	-0,120	-0,343
Ca						1,000	0,440	0,416	0,435
Mg							1,000	0,080	0,762
K								1,000	0,459
Na									1,000

Tabela 2 - Sumário dos parâmetros usados no tratamento estatístico, identificados em grupos químicos. (CE) condutividade elétrica em μS/cm, dureza em mg/L de CaCO₃, ânions e cátions em mg/L.

	CE	TT	D	CI	17	C	14	60	N
	CE	рн	Dureza	CI	ĸ	Ca	Mg	SO_4	Na
Grupo 1									
Máximo	901,0	7,49	152,0	85,0	4,4	31,1	14,9	60,0	115,1
Mínimo	161,7	5,43	5,52	13,2	1,4	0,9	0,7	4,0	17,2
Média	459,2	6,75	60,5	50,7	3,1	13,0	6,9	30,3	58,0
Grupo 2									
Máximo	3160	8,30	565,0	781	9,4	125,8	63,6	144,0	297,7
Mínimo	462	6,52	124,0	28,5	2,0	22,0	5,4	14,0	31,4
Média	1382	7,44	235,6	274,9	4,5	63,4	18,6	56,6	150,0
Grupo 3									
Máximo	4030	7,10	720,0	909,7	21,4	125,0	34,0	250,0	529,0
Mínimo	315	5,48	118,7	27,5	12,5	15,0	9,5	26,0	464,0
Média	2401	6,14	338,5	565,7	16,3	54,6	19,3	135,0	496,5
Grupo 4									
Máximo	6540	6,36	846,0	1650,0	2,5	84,0	154,0	400,0	740,3
Mínimo	2830	5,40	428,0	520,0	2,5	72,0	60,0	300,0	570,8
Média	4685	5,88	637,0	1085,0	2,5	78,0	107,0	350,0	655,5





Figura 1 - Mapa Hidrogeológico do Município de Porto Alegre, RS.

As águas do Grupo 1 apresentam os menores valores de parâmetros químicos descriminados no tratamento estatístico. Os grupos 3 e 4 apresentam águas com maior concentração iônica, devido a dissolução e lixiviação dos sais presentes nos sedimentos. O Grupo 2, predominante na área, apresenta valores intermediários entre os Grupos 1 e os grupos 3 e 4.

As concentrações máximas do íon cloreto são proporcionais aos altos valores de sulfato, dureza, cálcio, magnésio, potássio e sódio e, provavelmente, relacionados com os eventos marinhos transgressivos que deram origem aos depósitos sedimentares. O cloreto apresenta uma correlação positiva com a dureza (r= 0,835), sulfato (r= 0,744), CE (r= 0,970), magnésio (r= 0,815) e sódio (r= 0,870). A partir do Grupo 1, em direção ao Grupo 4, registra-se um aumento nos teores de cloreto, sódio, magnésio, cálcio e sulfato. Nem todas as amostras apresentam cloreto elevado, o que se justifica pelas condições hidrodinâmicas e litologia constituinte do aqüífero. Na região abrangida pelo Grupo 4, os poços que captam águas a partir de 14 m de profundidade, possuem conteúdo mais elevado de cloreto que os níveis superficiais, devido à presença de lentes síltico-argilosas em subsuperfície.

O conteúdo de cloreto nas águas das chuvas da região é da ordem de 6.0 mg/L (Vasquez, 2000), enquanto estudos de efluentes domésticos demonstram valores da ordem de 50 mg/L (Roisenberg, 2001). Desta forma, os elevados teores cloreto nas águas do SAGC são explicados como herança do ambiente deposicional do aqüífero e das transgressões marinhas.

O sulfato possui correlação positiva, além do cloreto, com o magnésio (r= 0,836), o sódio (r= 0,876), o cálcio (r= 0,425), a CE (r=0,829) e a dureza (r= 0,721). A origem do sulfato nas águas subterrâneas do aqüífero é provavelmente relacionada com a dissolução de gipsita encontrada no sedimento síltico-argiloso.

O cálcio possui correlação positiva com o sódio (r= 0,435), potássio (r= 0,440) e magnésio (r= 0,416). O sódio, por outro lado, apresenta crescimento diretamente proporcional com o aumento dos demais parâmetros físico-químicos utilizados na matriz de correlação. A origem do cálcio é provavelmente vinculada com a dissolução de carbonatos (calcita e dolomita) abundante em ambientes com influência marinha. Deve ser registrado que a dissolução de gipsita também promove a liberação iônica de cálcio. O sódio, por sua vez, possui derivação idêntica a do cloreto, com o qual mantém nítida correlação.

O magnésio possui uma correlação positiva com a maioria dos parâmetros, à exceção do potássio e pH, sendo claramente mais abundante no Grupo 4. Dada a estreita relação deste elemento com o cálcio, é provável que sua origem esteja relacionada à dissolução de carbonatos, em particular dolomita, considerando-se que inexistem minerais ferromagnesianos na composição do SAGC.

A condutividade elétrica e a dureza crescem do Grupo 1 ao 4, tal como relatado para o sódio, sulfato e cloreto. Por outro lado, o pH não apresenta relações de interdependência evidentes com nenhum dos parâmetros analisados.

CONCLUSÕES

A heterogeneidade da composição química das águas subterrâneas do SAGC é reflexo da expressiva variação composicional dos sedimentos que constituem o aqüífero, em decorrência dos diferentes ambientes deposicionais, e da espessura do aqüífero poroso, a partir do embasamento cristalino, que corresponde ao aqüífero fraturado subjacente. Os estudos demonstram que os parâmetros com maior correlação estatística são C.E., dureza, cloreto, potássio, cálcio, magnésio, sódio e sulfato. Os mesmos estudos descriminam quatro grupos distintos de águas, que se comportam como águas cloretada-cálcico-sódicas.

As maiores concentrações de íons nas águas são registradas nas regiões com maior espessura de sedimentos, próximas ao Lago Guaíba e mais distais em relação ao embasamento cristalino.

A origem do SAGC na região de Porto Alegre é relacionada com os eventos transgressivos e regressivos ocorridos no Quaternário, o que, aliado a baixa velocidade hidrodinâmica, contribuiu para a distinta assinatura salina das águas subterrâneas.

As características hidroquímicas do SAGC podem ser influenciadas pela mistura com águas do aqüífero fraturado subjacente, em particular nas zonas mais proximais em relação ao embasamento cristalino. É considerado que reações de trocas de cátions e processos adsortivos na fração argilosa e nos óxidos/hidróxidos de ferro dos sedimentos podem contribuir para o controle da distribuição areal e migração dos íons em solução.

REFERÊNCIAS

- Delaney, P.J.V. Fisiografia e geologia da superfície da planície costeira do Rio Grande do Sul. Publicação especial da Escola de Geologia, UFRGS, Porto Alegre, 1965. 6:1-195.
- Freitas, M.A. Avaliação do Potencial hidrogeológico de terrenos cristalinos através de técnicas de geoprocessamento. Porto Alegre. 1998. Dissertação de MSc Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia, Universidade Federal do Rio Grande, 130f.
- Freitas, M.A.& Lisboa, N.A. Aspectos da Qualidade das Águas Subterrâneas dos diferentes sistemas Aqüíferos da Região de Porto Alegre – RS. In: Congresso Brasileiro de Águas Subterrânea. Anais... Salvador. 1996. 10f.
- Roisenberg, C. Hidrogeoquímica do Sistema Aqüífero Fraturado Pré-cambriano e qualidade das águas subterrâneas do Município de Porto Alegre- RS. 2001..Dissertação de MSc, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 174f.
- Roisenberg, C.; Viero, A.P.; Schwarzbach, M.S.R.; Roisenberg, A.; Morante, I.C. Caracterização geoquímica e gênese dos principais íons das águas subterrâneas de Porto Alegre, RS. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v 8, n 4, p.137-147. 2003.
- Tomazelli, L.J, Villwock, J.A., Loss, E. L. Aspectos da geomorfologia costeira da região de Osório-Tramandaí, Rio Grande do Sul. In: Iº Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário. Publicação Especial nº 2. Porto Alegre. 1987. p. 21.
- Vásquez, S.G. Qualidade do ar e das chuvas em Porto Alegre. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Instituto de Pesquisas Hidráulicas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000. 81f.
- Villwock, J A. Contribuição a geologia do Holoceno da Província Costeira do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1972. Instituto de Geociências da UFRGS. Dissertação de Mestrado. Geociências. 133f.
- Wolery, T.J. & Daveler, S.A. EQ3/6, A Computer Program for Reaction Path Modeling of Aqueous Geochemical Systems: Theorical Manual, User's Guide and Related Documentation (Version 7.0). California, Livermore Laboratory, University of California, 246p. 1992.



A IMPORTÂNCIA DA ESPECIAÇÃO DO NITROGÊNIO NAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS

Rodrigues L.C.V., Giada a.r. Júnior L.O.S., Santos B.R. Silva A.C.

Serviço Geológico do Brasil, Rio de Janeiro, RJ; <u>luzia@rj.cprm.gov.br;</u> <u>ângelo@rj.cprm.gov.br</u>; <u>laurol@rj.cprm.gov.br</u>; <u>Berenice@rj.cprm.gov.br</u>; <u>alexandre@rj.cprm.gov.br</u>

Palavras-chaves: Água Subterrânea, Nitrogênio, Qualidade, especiação

A água é símbolo de poder em diversos países do mundo, ainda mais com a crescente escassez desse recurso frente ao consumo descontrolado. Porém, como bem expressa Tundisi (1999) a sua disponibilidade em boa qualidade, a capacidade de conservação e produção é que vai expressar o grau de seu desenvolvimento econômico e social.

Para Foster e Hirata (1991) a crescente utilização dos recursos hídricos subterrâneos tende a aumentar nos próximos anos, tanto pelas necessidades decorrentes da concentração demográfica e da expansão econômica, como por suas vantagens relativas sobre as águas superficiais. Nestas condições, os aqüíferos, em diferentes áreas do território nacional, estão sujeitos aos impactos da extração descontrolada através de poços e pela ocupação indisciplinada do solo, que põem em risco a qualidade das águas.

Na década de 40 detectou-se que águas com concentrações elevadas de íons nitratos, quando ingeridas por crianças, podem causar cianose infantil ou metaemoglobinemia, condição em que os íons de nitrito resultante da redução que ocorre na cavidade gástrica, torna-se perigoso à saúde, inibindo o papel transportador de gases efetuados pela hemoglobina do sangue, podendo levar à morte; por isso ele é considerado um excelente traçador de qualidade das águas subterrâneas (PINTO, 1998).

O Laboratório de Análises Minerais - LAMIN foi criado em 1972, pela fusão dos Laboratórios de Química e de Petrografia e Mineralogia, os quais foram transferidos do Departamento Nacional da Produção Mineral - DNPM para a CPRM, na época da criação desta empresa, visando a dar uma unidade organizacional às atividades analíticas solicitadas pelos Projetos da CPRM. Atualmente o LAMIN é o laboratório responsável pelas análises das águas minerais brasileiras e importadas. Para determinação dos parâmetros físico-químicos е biológicos são utilizadas metodologias analíticas descritas métodos padrões objetivando nos cumprir as determinações impostas nas legislações vigentes.

LAMIN desenvolve 0 um estudo do comportamento do nitrogênio em águas minerais, executando uma metodologia analítica de especiação para nitrogênio visando monitorar uma 0 possível contaminação de origem orgânica (nitrogênio albuminóide). Além disso, é realizado também a determinação das características microbiológicas. Utilizando-se os traçadores químicos nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal albuminóide bem como os microbiológicos, е pseudomonas aeruginosa, clostrídios perfringens, estreptococos fecais, e coliformes fecais e totais, e contagens de heterotróficas para que seja determinada o grau de potabilidade das águas, e os problemas que podem ser causados com a utilização deste recurso uma vez contaminado, sendo impróprio para consumo humano.

Várias espécies de bactérias comumente encontradas nos solos são capazes de oxidar a amônia ou amônio. A oxidação do amoníaco, conhecida como nitrificação, é um processo que produz energia e a energia liberada é utilizada por estas bactérias para reduzir o dióxido de carbono, da mesma forma que as plantas autotróficas utilizam a energia luminosa para a redução do dióxido de carbono. Tais organismos são conhecidos como autotróficos quimiossintéticos (diferentes dos autotróficos fotossintéticos, como as plantas e as algas). As bactérias nitrificantes quimiossintéticas Nitrosomonas e Nitrosococcus oxidam o amoníaco dando nitrito (NO2-):

$$2 \text{ NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ NO}_2^- + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

O nitrito é tóxico para as plantas superiores, mas raramente se acumula no solo. Nitrobacter, outro gênero de bactéria, oxida o nitrito, formando nitrato (NO3⁻), novamente com liberação de energia:

$$2 \operatorname{NO}_2^- + \operatorname{O}_2 \rightarrow 2 \operatorname{NO}_3$$

O nitrato é a forma sob a qual quase todo o nitrogênio se move do solo para o interior das raízes.

A presença de matérias albuminóides na água pode ocorrer por conta dos reinos vegetal e animal. A amônea para ser libertada desses núcleos complexos, precisaria sofrer toda hidrólise degradativa do desdobramento dos albuminóides.

Poucas espécies vegetais são capazes de utilizar proteínas animais como fonte de nitrogênio. Estas espécies, que compreendem as plantas carnívoras, possuem adaptações especiais utilizadas para atrair e capturar pequenos animais. Digerem-se, absorvendo os compostos nitrogenados e outros compostos orgânicos e minerais, tais como potássio e fosfato. As plantas carnívoras em sua maioria são encontradas em pântanos, que são em geral fortemente ácidos e, portanto, desfavoráveis ao crescimento de bactérias nitrificantes.

Especiação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento numa matriz, sendo que estas espécies, juntas, constituem a concentração total do elemento na amostra. Antigamente, a determinação da concentração total de um dado



elemento parecia ser suficiente para todas as considerações clínicas e ambientais. Hoje já não é mais assim. Embora o conhecimento da concentração total de um elemento ainda seja muito útil, é essencial, em muitos esquemas analíticos, a determinação das espécies químicas nas quais o elemento está distribuído.

Atualmente, sabe-se que a determinação da concentração total de um elemento é uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no meio ambiente e nos danos que pode causar à saúde. As propriedades físicas, químicas e biológicas são dependentes da forma química em que o elemento está presente. Por exemplo, a medida da concentração total de nitrogênio, não indica os verdadeiros níveis de cada espécie individualmente. Para estimar o risco envolvido, precisam ser levados em consideração a variação na toxicidade, o transporte, e a biodisponibilidade, que são dependentes das formas químicas na qual o nitrogênio está presente.

Por isto a necessidade de se utilizar métodos analíticos que ajudem a diferenciar essas formas. A coleta, o tratamento e a preservação das amostras para determinação qualitativa e quantitativa, visando à especiação de um elemento, requerem planejamento e uma consideração cuidadosa.

A natureza desta tarefa é muito diferente daqueles procedimentos para determinação total do elemento. Neste caso, o procedimento a ser adotado, é o de manter o equilíbrio estabelecido entre as formas químicas do elemento nas amostras, desde a coleta até a análise. Entretanto, é essencial ter-se em mente que dados sobre a concentração total são necessários para muitas investigações. As amostras devem ser analisadas o mais rapidamente possível, logo após a coleta, sem uso de soluções preservativas, como, por exemplo, a acidificação do meio, que modifica o equilíbrio das espécies presentes.

A determinação seletiva do nitrogênio para análise de água subterrânea é de fundamental importância para elucidar o comportamento do nitrogênio no meio aquático, bem como suas formas de especificação. O nitrogênio albuminóide é um indicativo específico da presença de matéria orgânica, que é um determinante da poluição de origem animal.

O processo utilizado nesta determinação é a Cromatografia de Íons, que é uma técnica de separação de ânions e cátions, que possibilita a separação e análise desses componentes com grande precisão, velocidade e alta sensibilidade, em amostras aquosas simples ou complexas. Essa técnica substitui, com vantagens as técnicas convencionais para análises de íons por via úmida. Ao contrário dos métodos convencionais, as análises de água por Cromatografia de Íons não exigem nenhum preparo. Na maior parte das vezes basta diluir e injetar. Além disso é possível analisar amostras contendo vários íons (ânions ou cátions) de uma só vez em poucos minutos. É uma técnica cromatográfica, ou seja, de separação, que possibilita separar, identificar e quantificar um grande número de íons simultaneamente, propiciando uma grande economia de tempo e de reagentes. Como se pode observar existe a necessidade de ensaios analíticos para avaliação de todos estes parâmetros. Várias técnicas de instrumentais estão disponíveis, atualmente uma delas é a cromatografia de íons, onde os analitos são separados através de sua partição entre uma Fase Móvel (Eluente) e uma Fase Estacionária (colunas de troca iônica) e detectados por métodos eletroquímicos.

A fim de se conseguir baixos limites de detecção e reprodutibilidade nas análises, é necessário se reduzir a interferência causada pela Fase Móvel para isso um sistema de supressão único e de funcionamento contínuo se faz necessário.

O Supressor transforma a fase móvel em água diminuindo seu sinal ao mesmo tempo em que aumenta a resposta dos analitos. A supressão diminui o sinal de fundo pela transformação do eluente numa espécie menos condutiva, ao mesmo tempo em que aumenta a resposta do analito por detectar o ânion em sua forma ácida (mais condutiva).Além de aumentar a razão sinal/ruído à análise de cromatografia de íons com supressão não apresenta um pico positivo dos contra-íons.

Ao dividir a Cromatografia de Íons em dois grandes ramos, análises de ânions e análises de cátions temos o seguinte:

A grande vantagem da cromatografia de íons para análise de cátions é a possibilidade de analisar Amônio e conseqüentemente o nitrogênio amoniacal e albuminóide desta amostra com limites de detecção de 0,005 mg/l. A Cromatografia de íons permite respostas de uma série de ânions em baixo tempo, com alta sensibilidade e com preparo mínimo de amostra. Nestes parâmetros incluemse os ânions Nitrato com limite de detecção de 0,1 mg/l e Nitrito com limite de detecção de 0,005 mg/l.

Uma das etapas mais importante na analise destes íons é o da coleta da amostra. Esta deve ser efetuada em frascos isentos de qualquer contaminação, isto é, estéreis e preservadas sobre refrigeração até a etapa de início de análise.No nitrogênio é feita uma análise preliminar deste no campo por método colorimétrico na forma de nitrogênio amoniacal com limite de detecção de 0,025 mg/le nitrito pelo mesmo método colorimétrico com limite de 0,005 mg/l

Os resultados obtidos neste estudo possibilitam uma melhor compreensão do comportamento e da dinâmica de todas as formas de nitrogênio dentro de uma matriz aquosa, tais formas de diferenciação da espécie podem ser um fator determinante nos níveis de contaminação do aqüífero, bem como a sua provável fonte de contaminação. Além disso, para a continuação desse estudo é importante o acompanhamento de outros parâmetros (pH, cor, etc.), que poderão corroborar na avaliação final desse estudo.

REFERENCIAS

Branco, S. M. (1986). Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária, São Paulo, 3 ed., CETESB/ASCETESB, 616p.

Carmouze, J. P. (1994). O Metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo - Editora Edgard Blücher – FAPESP. 253p.



- Ciola, R. (2000) Fundamentos da cromatografia líquida de alto desempenho HPLC.
- Foster, S.S.D. e Hirata, R.C.A. (1991) Determinación del riesgo de contaminación de aguas subterráneas. Una metodología basada en datos existentes. CEPIS, OPS/OMS. 2a ed. Lima, Perú.
- Geake, A.K., Foster, S.S.D., Nakamatsu, N., Valenzuela C.F., Valverde, M.L. (1986) Groundwater recharge and pollution mechanisms in urban aquifers of arid regions, in depth research at two sites in Lima, Perú. BGS Hidrogeology Research Report 86/11. Wallinford. Oxfordshire. England.
- Tundisi, J. G., Rocha, O., Matsumura-Tundisi, T. & Braga, B., 1998, Reservoir Management in South América. Water Resources Development, 14(2): 141-155.



ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DE METAIS TRAÇOS NUM LAGO URBANO DA REGIÃO AMAZÔNICA - ÁGUA PRETA (BELÉM-PARÁ).

Queiros G.¹; Morales G. P.²; Espindola, E. L. G.³, Parise, G. G.⁴

1,3 Universidade de São Paulo – USP. Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada – CRHEA. Núcleo de Estudos em Ecossistemas Aquáticos – NEEA. Rua Aquidaban, 1059. São Carlos - SP. CEP: 13560-120. E-Mail: engqueiros@yahoo.com.br; elgaeta@sc.usp.br

2,4 Universidade do Estado do Pará – UEPA. Centro de Ciências Naturais e Tecnologia – CCNT. Departamento de Engenharia Ambiental. Rodovia Mário Covas 900, Residencial Ville Bourguese Bloco C 501. Bairro: Centro, Ananindeua - PA CEP: 57015000.E-mail: gundy_morales@yahoo.com.br ; giselleparise@ibest.com.br

Palavras-chave: metais traços, lago urbano, Amazônia, Água Preta (Belém-PA).

INTRODUÇÃO

A região fisiográfica do Utinga, composta pelas nascentes e Lagos Bolonha, Água Preta, sendo o último objeto de estudo, é um importante ecossistema e infelizmente vem sendo deteriorado pelos impactos resultantes de intenso e desordenado uso e ocupação da região, aliada ao acúmulo de vários tipos de resíduos domésticos e industriais que chegam ao Lago. Segundo (Queirós, 2003) de forma direta têm-se as fontes potenciais e efetivas presentes nas proximidades do lago, como por exemplo: postos de gasolina, indústrias diversas, garagens de ônibus, hospitais, cemitérios e de forma indireta a contribuição remanescente do lançamento de esgotos industriais e domésticos, produtos químicos liberados pelas embarcações (derivados de petróleo) no Rio Guamá de onde são recalcadas para o Lago. Segundo dados de (Pará, 2003), cerca de 20.500m3/h são aduzidos do Rio Guamá do montante de 34.900m³/h que são necessários para 85% do abastecimento de água da Região Metropolitana de Belém, os 14.400m3/h restantes são originários do sistema Utinga (Lagos e nascentes). Portanto, objetiva-se neste trabalho apresentar e discutir os resultados da distribuição na água das variáveis ambientais medidas "in situ" e dos metais traços totais detectados em 13 estações de amostragem no Lago e realizadas nos períodos de chuva e estiagem de 2003.

EXPERIMENTO

As 13 (treze) estações de amostragem selecionadas foram distribuídas uniformemente em pontos estratégicos do lago, levando em consideração a sazonalidade regional – período chuvoso (abril) e a estiagem (outubro) e também as principais atividades desenvolvidas em sua área de entorno. As Metodologias e referências utilizadas para a análise das variáveis e profundidade de coleta ou de realização de medidas in *situ* durante o período de estudo estão apresentadas na Tabela 1.

RESULTADOS

Os valores médios dos perfis de pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura da água, determinada "in situ", estão representados na Figura 1 e as concentrações de matais traços totais (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Co) estão representados na Figura 2. Ressaltando, que as estações de amostragem indicadas pela numeração de 1 – 26, eixo x da figura, referendam o período de estudo (1 - 13: chuvoso (Abr) e 14 – 26: estiagem (Out)). Os valores médios dos perfis de pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura não apresentaram acentuadas variações entre as estações de amostragens, observando-se uma tendência de aumento, mesmo que não acentuada, em suas médias ao longo do período amostrado.

Tabela 1 Metodologias e referências para análise das variáveis durante o período de estudo.

Variáveis	Referência/ Amostragem
pH, CE, OD (mg. L^{-1}), Temp. (°C)	HORIBA U –10*
Metais Totais (mg. L^{-1})	APHA/WWW, 1995**

Fonte: Autor *Perfil – 10 em 10 cm até 01 metro e 25 em 25 cm até próximo do sedimento ** Coleta a 30 e 70% de profundidade da Estação

Analisando-se os resultados dos metais traços destaca-se o comportamento expressivo do Ferro que ultrapassou os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 20/86 para Classe 2 (0,3 mg.L⁻¹ Fe) em 76% do período amostral, os valores máximos e mínimos ocuparam o intervalo de 0,09 - 3,36 mg.L⁻¹ Fe. O Manganês teve um comportamento similar ao do ferro quando comparado à distribuição de valores acima do estabelecido pelo CONAMA (0,10 mg.L⁻¹ Mn) ao longo do período amostral, tendo seu intervalo e variação entre 0,08 – 0,31 mg.L⁻¹ Mn. O Níquel ultrapassou os limites estabelecidos pelo CONAMA 20/86 - Classe 2 (0,025 $mg.L^{-1}Ni$) acentuadamente no período de estiagem, tendo no período chuvoso concentrado seus valores elevados nas estações de cabeceira mais impactadas. Similarmente o Cromo apresentou o mesmo comportamento, tendo seus valores acima de (0,05 mg.L⁻¹ Cr), conforme estabelecido pela legislação vigente. O Cobalto e Cobre apresentaram seus resultados extremos em zonas isoladas do lago e variáveis ao longo do período amostrado.



DISCUSSÃO

O comportamento das variáveis físico-químicas (pH, CE, OD e Temperatura) não apresentou alterações acentuadas em escala espacial e temporal, os valores de pH conferem-se levemente mais ácidos durante a estiagem, o que pode ser explicado pelo padrão regional das águas amazônicas, já que o Lago recebe o fluxo constante das águas do Rio Guamá e que são recalcadas em intervalos menores nesta época do ano, o que da mesma forma pode ser atribuído às demais variáveis. O Ferro e o Manganês são os metais mais sensíveis ao efeito da sazonalidade, com maiores concentrações no período de estiagem e em estações influenciadas por fontes externas de poluição, como as cabeceiras. O níquel e o Cromo seguem o comportamento similar, no entanto, percebe-se uma maior mobilidade desses metais em escala espacial, pois a escala temporal é definida por concentrações anômalas no período de estiagem, possivelmente pela agregação às partículas em suspensão que são adsorvidas por esses metais, além da presença de carga orgânica proveniente da descarga de efluentes que

tendem a concentra-se nesse período também no Rio Guamá e de onde são transportadas ao lago. AGRADECIMENTOS

UEPA; NEEA/CRHEA/EESC/USP; SECTAM-PA; IEC - PA; UFPA; BPA.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for examination water and wastewater. USA: Eaton A.D.,1995.
- CONAMA. Resolução CONAMA n. 20, de 18 de junho de 1986. Diário Oficial da União,30 set. 1986. Disponível em: Acesso">http://www.ana.gov.br.>Acesso em: 01 dez. 2004.
- PARA. Secretaria Executiva de Desenvolvimento Urbano do Estado. Estudo de viabilidade econômica do sistema de melhoramento de transporte urbano de Belém. Belém: SEURB, 2003. 226p.
- Queirós, G.P. Avaliação Ambiental do Lago Água Preta (Belém - Pará) através de estudos limnológicos: uma análise espacial e temporal. 2003.120p. Monografia (graduação) – Universidade do Estado do Pará, Belém, 2003.



Figura 2- Metais traços ao longo da coluna d'água do lago Água preta



APLICAÇÃO DA ESTRATIGRAFIA QUÍMICA NO ESTUDO DE RESERVATÓRIOS CARBONÁTICOS DA BACIA DE CAMPOS

Gilberto Athayde Albertão¹, Pedro Paes de Carvalho², Timothy John Pearce³, Marcelo Blauth⁴, Alexandre Dutra Sayd⁵,

¹ Petrobras UN-BC/ST/CER Av. Elias Agostinho 665, Macaé/RJ (albertao@petrobras.com.br)
² Halliburton/Sperry Drilling Services Av. Prefeito Aristeu Ferreira da Silva 1000, Macaé/RJ (pedro.paes@halliburton.com)

³ Chemostrat Ltda. Llanfyllin Enterprise Park, Llanfyllin, Powys, SY22 5DD UK (timpearce@chemostrat.co.uk)

⁴Petrobras E&P-ENGP/RR/CER Av. Chile 65, Rio de Janeiro (blauth@petrobras.com.br)

⁵ Petrobras UN-BC/ATP-S/RES Av. Elias Agostinho 665, Macaé/RJ (sayd@petrobras.com.br)

Palavras-chave: quimioestratigrafia, reservatórios carbonáticos, Membro Siri, Bacia de Campos

INTRODUÇÃO

O Membro Siri da Formação Emborê é formado por rochas depositadas na plataforma carbonática do Terciário da Bacia de Campos. Desde a década de 70 já se tinha notícia da ocorrência de óleo nesses reservatórios, constatada na perfuração de poços principalmente na área sul da bacia. Os dados iniciais deram conta da existência de óleo muito pesado e viscoso, em reservatório pouco conhecido, dada a amostragem pouco representativa do mesmo. A pequena amostragem nesses reservatórios ocorreu por fatores como a existência de objetivos geológicos mais profundos, com importância econômica mais acentuada, bem como por dificuldades operacionais na perfuração e recuperação dessas rochas. Em meados da década de 90, um teste de formação realizado no Campo de Badejo demonstrou a possibilidade de produção comercial desse reservatório, entretanto, as características do óleo e a inexistência de tecnologia adequada inviabilizaram econômica e tecnicamente a sua explotação.

A partir de um programa sistêmico iniciado em 2001 pela Petrobras, visando o desenvolvimento comercial de acumulações de óleos pesados, foi apresentada uma proposta de estudo dos reservatórios Siri, na área do Campo de Badejo (Fig. 1). Os principais fatores de atratividade residiam nas facilidades de produção existentes, bem como na pequena lâmina d'água e, principalmente, no volume inicialmente estimado. A proposta foi aprovada e um projeto de avaliação preliminar foi proposto, com vistas à perfuração de um poço horizontal com o objetivo de caracterizar adequadamente o óleo, bem como avaliar o potencial de produção do reservatório.

Do ponto de vista geológico, houve um desenvolvimento seqüencial de etapas de trabalho. Aproveitaram-se as informações pré-existentes de estudos de perfis elétricos, dados de testemunhos e de sísmicas 2D e 3D antigas. Com os dados de sísmica e de poços, foi elaborado um trabalho inicial de re-estimativa dos volumes de hidrocarbonetos. Essas informações subsidiaram a proposição de projeto preliminar de explotação do reservatório Siri. Ainda foi realizado um trabalho de estimativa de valor da informação, que confirmou a viabilidade de se perfurar um poço para Aquisição de Dados de Reservatórios (ADR). O ADR seria constituído por um par: poço-piloto, para garantir o suporte de informações, e poço horizontal, para se constituir efetivamente o poço produtor.

Paralelamente, graças à nova aquisição sísmica 3D nas áreas de *ring fence* da Bacia de Campos, foi possível a obtenção de dados de boa qualidade que justificaram a realização da re-interpretação sísmica da área. Além disso, desenvolveu-se o trabalho de redescrição das amostras de calha dos principais poços da área, bem como do testemunho então existente, com o objetivo de dar suporte à interpretação geológica. O principal resultado, através dos dados de perfis elétricos, rocha e sísmica, foi a concepção de um modelo geológico mais consistente, que indicou a presença de orientação quase N-S de bancos algálicos, na borda da plataforma carbonática, em princípio com boas condições de reservatório na sua porção superior. GEOQUÍMICA

As primeiras tentativas de se efetuar uma análise estratigráfica de detalhe que permitisse o zoneamento mais adequado do reservatório esbarraram na falta de definição das ferramentas tradicionais, principalmente os perfis elétricos e a bioestratigrafia. Verificou-se então a oportunidade de se efetuarem análises de geoquímica inorgânica para a realização de um estudo de estratigrafia química (quimioestratigrafia). Ainda mais, verificou-se a disponibilidade de uma ferramenta para fazer as análises químicas *in situ* (LaserStrat®), na sonda de perfuração, com o objetivo de usar o dado geoquímico para o geodirecionamento do poço horizontal, ou seja, como suporte para o controle do caminhamento do poço, no seu trecho horizontal.

No estudo inicial de estratigrafia química foram analisadas 321 amostras de calha, coletadas a partir de 3 poços do campo de Badejo, por sua vez selecionados para servirem como base para a correlação geoquímica. Essas amostras incluíram aproximadamente 70m de folhelhos carbonáticos da Formação Ubatuba, e aproximadamente 300m dos calcários basais da Formação Emborê / Membro Siri. Todas essas amostras foram analisadas em laboratório. com base em técnica analítica de alta resolução (ICP-OES inductively coupled plasma optical emission spectrometry), onde foi possível a determinação de 24 elementos, entre maiores, traços e terras raras. A variação espectral dos elementos permitiu a definição de 4 "pacotes" ou seqüências quimioestratigráficas maiores, que foram subdivididos em um total de 15 unidades geoquímicas, ou quimiozonas (tabela 1 e Figura 2). A definição dessas quimiozonas foi realizada não só pelo comportamento dos elementos químicos, mas também de proporções entre eles.

Tabela 1 – Zoneamento quimioestratigráfico proposto para o Membro Siri na área de estudo.

Formação/Membro	Intervalo	Seqüência	Unidade (quimiozona)
			P4-U3
Ubatuba / Tamoios	Mioceno 2	P4	P4-U2
			P4-U1
			P3-U5
			P3-U4
	Mioceno 1	P3	P3-U3
			P3-U2
			P3-U1
Emborê / Siri			P2-U4
	Oligoceno 2	P2	P2-U3
			P2-U2
			P2-U1
			P1-U3
	Oligoceno 1	P1	P1-U2
			P1-U1

Geoquimicamente, a Formação Ubatuba (indicada pela seqüência quimioestratigráfica P4) pode ser claramente diferenciada dos calcários da Formação Emborê (seqüências P1 a P3). Os folhelhos carbonáticos da Formação Ubatuba têm altas concentrações dos elementos associados com componentes detritais (Si, Al, Fe, K, Ti e Zr), principalmente argilas, porém possuem baixas quantidades de Ca (10%-15% CaO). Os calcários da Formação Emborê, por sua vez, possuem alto teor de CaO (cerca de 50%) e são geralmente pobres em Si, Al, Fe, K, Ti e Zr.

importante, do ponto de vista do Mais detalhamento desejado para o zoneamento de reservatórios, foi o subzoneamento obtido. Dentro do Ubatuba (seqüência P4), em todos os três poços foram reconhecidas três unidades quimioestratigráficas (P4-U1 a P4-U3), tendo como base as variações de Ca, Si, K, Al e as proporções de Si/Al, Fe/K e Ca/Fe. Aproximadamente 10m acima do topo do Emborê, a base da unidade P4-U1 é marcada por um forte enriquecimento em Ca e ocorre a redução de Si e Al, marcando a entrada nas margas que fazem a transição entre as formações Emborê e Ubatuba; ainda na base da Formação Ubatuba, um constatou-se conspícuo enriquecimento em fosfato. Essas características constituíram indicador para a programação da testemunhagem efetuada no topo do reservatório Siri, durante a perfuração do poço-piloto.

Dentro dos carbonatos do Membro Siri, que constituem o alvo de reservatório na área do presente projeto, o detalhamento obtido foi ainda maior, com o reconhecimento de três seqüências quimioestratigráficas (P1, P2 e P3) e de subdivisões internas (tabela 1 e Fig. 2). Essas seqüências foram reconhecidas com base nas variações do conteúdo de elementos detritais, tais como Si, Al, Fe, K, P e Zr, e também nos elementos relacionados aos carbonatos, como Ca, Sr, Mn e Mg. A seqüência P1 pode ser subdividida em três unidades (P1-U1 a P1-U3), mesmo não tendo sido amostrada em um dos pocos. A seqüência P2 foi subdividida em quatro unidades (P2-U1 a P2-U4) e pode ser correlacionado em todos os três poços. A seqüência P3 foi subdividida em 5 unidades (P3-U1 a P3-U5), mas a unidade P3-U5 só foi identificada em um dos poços.

Esse fatiamento estratigráfico foi fundamental para a proposição do zoneamento detalhado do reservatório e serviu de base para o reconhecimento do intervalo de interesse que guiaria a navegação do poco horizontal, a partir do suporte da sísmica. Por outro lado, as variações constatadas nos perfis geoquímicos precisam ser mais bem investigadas. Podem em parte, por exemplo, estar relacionadas com mudanças observadas nas facies carbonáticas (presença de wackstones, grainstones e bindstones). Além disso, a concentração de certos elementos, tais como Mg, Ca e Sr, podem ser relacionadas com a porosidade: uma relação proporcional entre esses elementos e a porosidade estimada em perfis neutrônicos tem sido eventualmente observada (Chemostrat, 2003). Uma possível utilização da distribuição geoquímica desses elementos seria a criação de um modelo de distribuição de altas porosidades para a identificação de superficies kársticas.

A partir dos resultados da geoquímica, reavaliouse a correlação de detalhe do Membro Siri, com base em perfis elétricos, e foram então identificadas cinco seqüências sedimentares principais que, subdivididas, resultaram num total de 10 unidades (1a, 1b, 1c, 2a, 2b, 3, 4a, 4b, 5a, 5b, da base para o topo). Constatou-se que o zoneamento geoquímico foi bastante consistente com o zoneamento estratigráfico, proposto independentemente.

Dessa forma considerou-se que os resultados de geoquímica, obtidos nos três poços selecionados para funcionarem como poços de controle, corroboraram o potencial da utilização da quimioestratigrafia (elementos principais e traços) como suporte, juntamente com a sísmica e os perfis elétricos, para o geodirecionamento do poço horizontal. Por fim, foi construído um modelo geológico tridimensional (3D; ver Fig. 3), com base na integração dos diversos dados disponíveis (sísmica, propriedades geológicas com base em perfis elétricos e geoquímica, modelo sedimentológico conceitual, etc.), que, por sua vez, foi utilizado para a definição da navegação do poço horizontal (Albertão et al. 2004). O zoneamento quimioestratigráfico seria ainda confirmado através do poço-piloto, perfurado para subsidiar o trecho horizontal.

Após a perfuração do poço-piloto, as informações geológicas então obtidas foram utilizadas para a atualização do modelo geológico 3D que, por sua vez, condicionaram em tempo hábil, o redesenho da trajetória do poço horizontal. A perfuração do trecho horizontal foi um sucesso tanto do ponto de vista de engenharia de perfuração, visto que respeitou perfeitamente o projeto atualizado do modelo geológico (Fig. 3), quanto do ponto de vista de navegabilidade no trecho de boas condições do reservatório. Esses bons resultados são comprovados pela indicação dos perfis elétricos e do teste de formação realizado em seguida ao término da perfuração.

A geoquímica forneceu importantes subsídios para a definição do arcabouço estratigráfico, mas apesar do potencial de sua aplicação no controle geodirecional, motivos operacionais impediram sua utilização no trecho horizontal.

REFERÊNCIAS

- Albertão, G. A.; Sayd, A.D.; Blauth, M.; Rosseto, J.A.; Franco Filho, N.P.; Franco, M.P., 2004. Importância do Modelo Geológico no Geodirecionamento de Poço - O Projeto Siri. Resumos do II SEDEST (Seminário de Estratigrafia). Relatório Interno da Petrobras. 3p.
- Chemostrat, 2003. Chemostratigraphy, Training Document. 200 p.

FIGURAS



Fig. 1 - Localização da área de estudo no contexto da Bacia de Campos



Fig. 2 – Perfis geoquímicos dos elementos Al, Si, Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K e P, dentro do reservatório Siri, em um dos poços de correlação da área de Badejo. A concentração dos elementos está representada em valores percentuais relativos de seus respectivos óxidos. Nas duas primeiras colunas de perfis, à esquerda, estão os perfis elétricos Raios-Gama e Sônico. O zoneamento quimioestratigráfico proposto baseou-se não só nesses elementos aqui representados, mas também em outros elementos menores e traços, bem como em proporções elementares.



Fig. 3 – Representação tridimensional (3D) do modelo geológico, restrito para a área do poço horizontal. A figura representa o intervalo efetivamente atravessado pelo poço horizontal (cilindro branco) e sua navegação no horizonte geológico 4 (supobj1), definido como intervalo de interesse para a produção de óleo. A extensão horizontal total do poço é de 2 km. A figura está com um exagero vertical de 3 vezes. X representa a direção E-W e Y é N-S. Os cubos representam os poços de correlação utilizados na modelagem.



METAIS PESADOS EM SEDIMENTOS ALUVIONARES E EM SUSPENSÃO NO RIO RIBEIRA DE IGUAPE - SP

V. Guimarães¹; J. B. Sígolo²

 ¹Aluna de Pós-Graduação do Programa de Geoquímica e Geotectônica do Instituto de Geociências da USP e-mail: valguima@usp.br
 ²Prof. Drº. do Departamento de Geologia Ambiental e Sedimentar do Instituto de Geociências da USP

e-mail: jbsigolo@usp.br

Palavras-chave: metais pesados, sedimentos aluvionares, sedimentos em suspensão, transporte e mineração.

INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com relação à poluição das redes de drenagens por metais pesados aumentou nos últimos anos em decorrência da conscientização de que este bem natural é de fundamental importância para a sociedade como um todo. Os metais pesados podem ser introduzidos ao sistema aquático a partir de processos naturais, tais como, intemperismo, erosão e erupções vulcânicas, bem como uma variedade de atividades antrópicas. No sistema aquático, os metais podem estar presentes nas formas: particulada (em suspensão ou sedimento de fundo), coloidal e dissolvida, sendo constantemente redistribuídos entre estas fases durante o transporte, e dependendo de sua forma química, podem ser acumulados pelos organismos vivos.

Devido a todo esse processo dinâmico de transporte e redistribuição dos metais nas diferentes fases, concentrações de metais pesados aparentemente baixas na coluna d'água e nos sedimentos, podem ser potencialmente disponíveis para acúmulo pelos organismos, tornando-se eventualmente tóxicos.

O material particulado, tanto em suspensão como na forma de sedimento de fundo, representa importante parâmetro na análise da dinâmica e distribuição dos metais pesados, visto que uma grande parte dos elementos transportados na água está associada a essas partículas. Em decorrência de tal processo, este trabalho aborda o estudo da concentração de Pb, Zn, Cu e Cr em amostras de sedimento aluvionar e sedimento em suspensão coletadas na bacia hidrográfica do rio Ribeira de Iguape, como forma do entendimento da dinâmica destes metais neste rio.

A escolha por esta bacia se deu em virtude da mesma ser objeto de várias pesquisas ambientais em decorrência do aporte de metais pesados (Pb, Ba, Zn, As, Cu, Ag e Cd) para suas drenagens, incluindo todo o trecho mesoinferior do rio Ribeira de Iguape até o sistema estuarino lagunar de Iguape-Cananéia (CETESB, 1986; MORAES, 1997; TESLLER et al., 1987). Tal aporte está ligado à intensa atividade extrativa em mineralizações sulfetadas, ocorrida no período de 1918 a 1995, na região das cabeceiras deste rio. Durante aproximadamente 40 anos os resíduos provenientes do beneficiamento de várias minas (rejeitos da concentração) bem como de uma unidade metalúrgica (escórias) foram lancados diretamente nesta bacia hidrográfica (principalmente, no ribeirão Grande e rio Ribeira de Iguape), passando, assim,

a integrar efetivamente os depósitos fluviais recentes desta bacia. No início dos anos 90, com o recrudescimento da fiscalização ambiental, estes resíduos passaram a ser acumulados marginalmente às drenagens na forma de imensas pilhas, que subsistem até hoje.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletados nove perfis de sedimentos aluvionares ao longo do segmento Iporanga-Eldorado (Fig. 1), os quais foram subamostrados no campo em topo, meio e base. As amostras foram homogeneizadas e peneiradas em peneira de 2,00mm, sendo à fração menor que esta, encaminhada para análise química total por (FRX) no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Poli - USP. Os valores obtidos nas análises químicas totais (FRX) foram comparados com valores de referência para sedimentos elaborados pelo Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME, 1999), quais são divididos em duas categorias de OS classificação: TEL ("Threshold Effect Level") e PEL ("Probable Effect Level"). Para a utilização destes valores, foram recalculadas as concentrações totais para os sedimentos aluvionares, uma vez que só foram analisadas amostras com frações menores que 2,00mm. Além dos parâmetros PEL/TEL, os dados obtidos também foram comparados com valores de background regionais, segundo CPRN (1978).

Nos sedimentos aluvionares, além das análises químicas totais, também foram realizadas análises granulométricas, determinação do teor de matéria orgânica e análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV), visando caracterizar tais sedimentos.

Além dos sedimentos aluvionares, foram coletados sedimentos em suspensão no segmento Eldorado-Iguape, os quais foram analisados quimicamente (química total) por FRX no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Poli – USP. Nestes sedimentos foram obtidas medidas de pH e Eh, a partir de pHmetro portátil DIGIMED.

RESULTADOS E DISCUSSOES

Os sedimentos aluvionares são constituídos principalmente pelas frações granulométricas areia média (média de 56%) e areia fina (média de 26%), e exibem baixo teor de matéria orgânica (média de 0,50%). Segundo as análises realizadas em MEV, pode-se verificar que estes sedimentos não são muito angulosos.



Figura 1 – Mapa de localização dos pontos de coleta dos sedimentos aluvionares (IE01 até IE09).

Quanto aos teores de metais pesados, verificou-se a presença de Cr, Zn e Pb, nas subamostras de sedimentos aluvionares (topo, meio e base) coletadas nos nove perfis. Os teores detectados para estes três metais pesados foram comparados com valores de referência para sedimentos PEL/TEL, como indicativo de possível contaminação destes materiais (Tabela 1,2,3).

De modo geral, os teores mais elevados detectados nas amostras de sedimento aluvionar, foi para o metal pesado Cr (Tabelas 1, 2 e 3), onde este ultrapassa os valores de referência PEL em aproximadamente 3 vezes ao valor recomendável pela CCME (1999), indicando a necessidade da realização de análises mais específicas (estudo da biodisponibilidade) para comprovação da contaminação ou não deste metal em tais sedimentos. Por outro lado, o metal pesado Zn, apresentou em todas as amostras teores abaixo do valor de referência PEL/TEL e acima do valor de *background* regional, conforme tabelas 1, 2 e 3.

Nas amostras IE01t, IE02NE02t, IE04t, IE05t, IE06t, IE07t, IE09t, IE02NE02m, IE05m, IE06m, IE07m, IE02NE02b, IE05b e IE06b, verifica-se que os teores de Pb detectados estão acima dos valores de referência PEL, enquanto que no restante das amostras estes teores estão acima dos valores de referência TEL. O teor de Pb detectado em todas as amostras de sedimentos aluvionares está acima do valor de *background* regional (Tabelas 1, 2 e 3).

 Tabela 1- Teor de metais pesados detectados nas amostras do topo de perfis de sedimentos aluvionares coletados no segmento Iporanga-Eldorado.

Elementos (ppm)	IE01 (Topo)	IE02 (Topo)	IE02NE02 (Topo)	IE03I (Topo)	IE04 (Topo)	IE05 (Topo)	IE06 (Topo)	IE07 (Topo)	IE08 (Topo)	IE09 (Topo)	PEL	TEL	Background Regional
Cr	374,00	299,88	544,00	298,52	295,80	408,00	544,00	403,92	299,20	399,84	90,00	37,30	
Zn	40,00	50,40	80,00	70,24	69,60	160,00	80,00	158,40	70,40	78,40	315,00	123,00	47,00
Pb	93,00	58,59	93,00	81,65	161,82	186,00	93,00	184,14	81,84	91,14	91,30	35,00	16,00

 Tabela 2- Teor de metais pesados detectados nas amostras da porção mediana de perfis de sedimentos aluvionares coletados no segmento Iporanga-Eldorado.

Elementos (ppm)	IE02 (Meio)	IE02NE02 (Meio)	IE03I (Meio)	IE05 (Meio)	IE06 (Meio)	IE07 (Meio)	IE08 (Meio)	IE09 (Meio)	PEL	TEL	Background Regional
Cr	199,92	272,00	313,68	408,00	272,00	383,52	167,28	379,44	90,00	37,30	
Zn	33,60	80,00	52,72	160,00	160,00	75,20	0,00	74,40	315,00	123,00	47,00
Pb	0,00	186,00	61,29	186,00	186,00	174,84	38,13	86,49	91,30	35,00	16,00



coletados no segnento iporanga-Eldorado.										
Elementos (ppm)	IE02NE02 (Base)	IE03I (Base)	IE05 (Base)	IE06 (Base)	IE07 (Base)	IE08 (Base)	IE09 (Base)	PEL	TEL	Background Regional
Cr	340,00	283,97	680,00	544,00	456,96	347,48	710,60	90,00	37,30	
Zn	80,00	55,68	160,00	160,00	153,60	58,40	76,00	315,00	123,00	47,00
Pb	93,00	64,73	93,00	186,00	89,28	67,89	88,35	91,30	35,00	16,00

 Tabela 3- Teor de metais pesados detectados nas amostras da base de perfis de sedimentos aluvionares coletados no segmento Iporanga-Eldorado.

Com relação aos sedimentos em suspensão, nota-se que as concentrações dos quatro metais pesados decaem em Registro e depois tornam a subir até Iguape (Tabela 4). O Pb exibiu teor acima do *background* regional em todos os pontos de amostragem e acima do valor de referência TEL. Apenas no ponto localizado em Eldorado, o valor detectado de Pb ultrapassou o valor de referência PEL.

O teor de Cr detectado nos sedimentos em suspensão está bem abaixo do detectado nos sedimentos aluvionares, mas mesmo assim encontram-se acima do valor de referência TEL (tabela 4)

 Tabela 4 - Teor de metais pesados detectados nas amostras de sedimento em suspensão coletadas de Eldorado até Iguape.

Elementos	São Sebastião Eldorado Média	St ^a Elisa Sete Barras Média	Porto piramide Registro Média	Jaire Pariquera	Três Barras Iguape	PEL ppm	TEL ppm	Background Regional
Cr	65,00	63,5	57,67	88	85	90,00	37,30	
Cu	31,33	25	20,00	33	37			
Zn	133,00	114	71,33	132	144	315,00	123,00	47,00
Pb	99,67	74	32,33	75	76	91,30	35,00	16,00

O teor de Zn detectado nos sedimentos em suspensão encontra-se acima do valor de *background* regional e acima do valor de referencia TEL, com exceção do ponto de coleta localizado em Registro.

Nos sedimentos em suspensão, o pH variou de 7,00 a 6,00, no sentido Eldorado-Iguape, conforme exibe a

tabela abaixo. Indicando que este sedimento vai ficando mais ácido conforme a proximidade com o sistema estuarino lagunar Iguape-Cananeia. O fato do pH ser mais elevado em Eldorado e Sete Barras, pode ser explicado pelo teor de carbonato encontrado nos rejeitos que estão depositados acima destas localidades. O valor de Eh, também decai de Eldorado para Iguape (Tabela 5).

Tabela 5 – Valores de pH	e Eh medidos nos sedimentos em si	uspensão (Eldorado-Iguape).

Pontos de Coleta do Sedimento em Suspensão	pH sedimento em suspensão	Eh (mV) sedimento em suspensão		
Porto de Areia (Eldorado)	7,03	292,00		
Porto de Areia (Sete Barras)	7,00	267,00		
Porto de Areia (Registro)	6,97	270,00		
Porto de Areia (Iguape)	6,01	121,00		

CONCLUSÕES PRELIMINARES

Pode-se afirmar que os sedimentos aluvionares apresentam em sua composição Pb e Zn provenientes das atividades mineiras (minas a montante) e que estes não são naturais, pois estão acima dos valores de *background* regionais, indicando como possível origem os resíduos de mineração lançados no rio quando do período de lavra no decorrer de 40 anos. Os valores de Pb e Cr detectados nos sedimentos aluvionares estão acima dos valores de referência PEL. Tal fato é um indicativo, que possivelmente estes metais estão contaminando o meio, exigindo maiores análises. Por outro lado, o Zn foi detectado em teores menores que os valores de referência PEL, o que sugere que este não está contaminando o meio aquático em questão.



Além disto, pode-se concluir preliminarmente que os metais pesados que estavam depositados nos sedimentos de fundo e aqueles que estavam depositados nos resíduos localizados nas margens do rio estão sendo transportados pelo sedimento em suspensão até as proximidades de Iguape.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), pelo apoio financeiro, processo 02/09726-0.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CCME – Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Canadian sediment quality guidelines for the protection of aquatic life.

http://www.ccme.ca/publications/can_guidelines.html.

- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Básico, 1986. Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados e pesticidas organoclorados na água, ictiofauna e outros organismos aquáticos do complexo estuarino lagunar Iguape-Cananéia: Relatório final. São Paulo, 68pg.
- CPRN Coordenadoria de Proteção dos Recursos Naturais, 1978. Relatório técnico: Projeto geoquímico no vale do Ribeira – Relatório final. São Paulo. 326pg.
- Moraes, R. P., 1997. Transporte de Chumbo e metais associados no rio Ribeira de Iguape, São Paulo. Campinas, 94pg. Dissertação de mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Federal de Campinas.
- Tessler, M. G; Suguio, K.; Robiolotta, P. R.; 1987. Teores de alguns elementos traços metálicos em sedimentos pelíticos da superfície de fundo da região lagunar de Cananéia-Iguape. In: Simpósio sobre ecossistemas da Costa Sul e Sudeste Brasileira: Síntese dos conhecimentos. Cananéia. Anais ACIESP. São Paulo, v.2, 255-263.

MODELO GEOQUÍMICO DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO FRIÁVEL DA MINA DE ÁGUAS CLARAS, QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MG

Oliveira, S. M. B. de¹ & Spier C. A.²

1. Instituto de Geociências – USP Rua do Lago 562, 05508-900, São Paulo – SP soniaoli@usp.br Minerações Brasileiras Reunidas – MBR Av. de Ligação 3580, 34000-000, Nova Lima – MG cbs@mbr.com.br

Palavras-chave: minério, ferro, balanço geoquímico, itabirito

INTRODUÇÃO

A mina de Águas Claras localiza-se no segmento norte da Serra do Curral, que forma um alinhamento NE-SW na borda noroeste do Quadrilátero Ferrífero (Fig. 1). A rocha que constitui o protominério é um itabirito dolomítico da Formação Cauê, que ocorre como camada contínua de espessura variável entre 150 e 400 m. No itabirito dolomítico alternam-se bandas dolomíticas avermelhadas e bandas cinzas de brilho metálico constituídas essencialmente por hematita. O corpo de minério constitui-se numa lente tabular de cerca de 2 500 m de comprimento e 300 m de espessura. Contém principalmente minério friável (85%), mas engloba também pequenas lentes de minério duro concordantes com o acamamento. Ambos os tipos de minério são de alto teor com Fe>64%. De maneira geral, ao minério duro tem sido atribuída origem hidrotermal, e ao minério friável, origem intempérica. Este ter-se-ia formado pela ação de fluidos supergênicos que dissolveram os carbonatos do protominério, e promoveram a concentração residual de hematita (Spier, 2005).



Figura 1. Mapa geológico esquemático do Quadrilátero Ferrífero, mostrando a localização da Mina de Águas Claras.

O minério friável é de cor cinza-escura e aparência laminada, causada pela alternância de bandas maciças e porosas. Preserva parcialmente a estrutura original do protominério, havendo nítida gradação entre as bandas hematíticas do protominério e as bandas maciças do minério, e entre as bandas dolomíticas do protominério e as bandas porosas do minério. Para maiores detalhes sobre as características mineralógicas, geoquímicas e texturais deste tipo de minério, o leitor pode referir-se a Spier *et al.* (2003) e Spier (2005). No níveis próximos à superfície da mina, o minério encontra-se em fragmentos soldados por goethita que se deposita nos poros, vazios e fraturas, resultando em um material altamente heterogêneo, localmente conhecido como "canga".

O objetivo do presente trabalho é a quantificação das mudanças composicionais que ocorrem na passagem do



protominério ao minério e do minério à canga, através do cálculo do balanço de massa. Serão também calculadas a variação de volume durante o processo de transformação protominério-minério, assim como a porosidade residual das amostras de minério. Finalmente, será proposto um modelo para o processo de formação do minério friável a partir do protominério.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras representativas do protominério (n = 9), do minério friável $(n = 37 \text{ para Fe}_2O_3 > 96\%)$, e da canga (n = 21) foram moídas em moinho de carbeto de tungstênio e analisadas no Laboratório de Análise Química da MBR – Minerações Brasileiras Reunidas.

A base teórica dos cálculos está exposta, por exemplo, no trabalho de Brimhall *et al.* (1991), e baseia-se no pressuposto de que a transformação de um protólito em material alterado se dá com a conservação de alguns elementos altamente insolúveis (e.g. Ti, Zr etc.) e, nos estágios mais avançados, com o colapso das estruturas originais, o que gera diminuição de volume.

RESULTADOS DO CÁLCULO DO BALANÇO DE MASSA

Para os cálculos de balanço, foram utilizadas as médias de composição química e de densidade do protominério (protólito), do minério friável e da canga. O

elemento considerado imóvel foi o Ti. Os resultados do cálculo das perdas e ganhos, assim como do cálculo de variação de volume na transição protominério-minério estão na Tabela 1. Para a transição minério-canga não pôde ser calculada a taxa de variação de volume pela ausência de dados de densidade aparente.

Os resultados mostram que na formação do minério friável há perda quase total de Ca, Mg e PF, o que corresponde à dissolução dos carbonatos. SiO₂ e P₂O₅ também são, em menor medida, lixiviados. O Mn apresenta ganho absoluto de 58%, o pode ser explicado pela solubilidade desse elemento, menor que a do Ca e Mg, e bem maior que a do Fe no meio mais ácido da superfície. Assim, o Mn pode ser liberado nos níveis mais superficiais, migrar dissolvido nas soluções de alteração e reprecipitar mais abaixo, enriquecendo o material alterado. O ganho absoluto de 20% em Al₂O₃ no minério poderia também ser explicado por uma certa mobilidade do Al nos níveis mais superficiais causada pela ação dos ácidos orgânicos que são capazes de complexar esse elemento. Com a desestabilização dos complexos, o Al reprecipita e provoca a acumulação absoluta. Para o Fe os cálculos mostram que os ganhos são apenas relativos, pois ocorre uma estrita conservação de massa, isto é, esse elemento apresenta o mesmo comportamento admitido para o Ti.

	Protominério	Minério	Canga	Ti constante %	Ti constante %
	% peso	% peso	% peso	Prot-Min	Prot-Canga
Fe_2O_3	48,28	96,34	91,79	0	-83
P_2O_5	0,10	0,13	0,78	-35	-9
Al_2O_3	0,15	0,36	1,71	20	-14
SiO_2	1,07	0,89	0,51	-59	-89
MnO_2	0,32	1,01	0,08	58	-99
CaO	16,17	0,21	0,02	-99	-98
MgO	11,25	0,36	0,03	-98	-98
TiO_2	0,01	0,02	0,11	0	0
LOI	22,95	0,82	4,54	-98	2
Densidade	3,62	3,05			

Tabela 1 - Cálculo do balanço isotitânio

Na passagem do protominério ao minério a variação de volume calculada ($E_{i,w}$) é de - 39,7%, o que significa que um volume inicial do prominério gera um volume de minério que corresponde a apenas cerca de 60% do inicial. Essa perda de volume deverá implicar em abatimento significativo, com a conseqüente deformação das estruturas originais. A densidade aparente do minério varia de 2,46 a 3,66, com média de 3,05 g/cm³, e a densidade calculada (média poderada da densidade de seus componentes) varia entre 5,05 e 5,20, com média de 5,13 g/cm³. A porosidade residual do minério fica entre 28,2 % e 51,5 %, com média de 40,5%.

Na transição protominério-canga (Tabela 1), há perda intensa de todos os elementos, com exceção do P, que mostra um pequeno ganho. O Al mostra perda relativamente menor que os outros elementos. Ambos, P e Al, são incorporados pelas goethitas geradas a partir da dissolução e reprecipitação do ferro na canga.

MODELO DE FORMAÇÃO DO MINÉRIO A PARTIR DO ITABIRITO DOLOMÍTICO

Uma outra abordagem para tratar do processo de evolução dos itabiritos dolomíticos em minério friável é a elaboração de um modelo teórico simplificado e a confrontação deste com os resultados empíricos.

Para elaborar o modelo, partiu-se de um itabirito dolomítico com 49% de hematita e 51% de dolomita (densidade = $3,71 \text{ g/cm}^3$) que sofreu dissolução dos carbonatos, mantendo o volume inicial inalterado. A Tabela 2 mostra que, a volume constante, a densidade diminui linearmente com a dissolução dos carbonatos. No final, esse processo geraria um minério com 100% de



hematita (densidade = $1,82 \text{ g/cm}^3$ e porosidade = 65%). No entanto, sabe-se que, na realidade, para amostras de minério friável, quanto mais pobres em carbonato e, conseqüentemente mais ricas em hematita, mais densas são as amostras de minério (Figura 2). Isso significa que, pelo menos nas etapas finais da passagem do protominério a minério, o processo de enriquecimento em hematita por dissolução da dolomita é acompanhado por progressiva compactação do material.



Figura 2. Variação da densidade aparente com o teor em dolomita do minério friável. Figura 3. Modelo de evolução do minério friável a partir do protominério dolomítico.

A Figura 3, onde estão associadas a curva correspondente à hipótese de alteração a volume constante e a curva modelada a partir da nuvem de pontos da Figura 2, visa a representar o processo como um todo. Nesse modelo, o processo de alteração do protominério é inicialmente isovolumétrico, e assim prossegue com aumento gradual de porosidade, até que a estrutura entre em colapso, o que acontece quando a maior parte dos carbonatos está dissolvida. A partir daí passa a haver crescente e expressiva compactação do material (os pontos correspondentes às densidades reais do minério estão bem acima da reta que representa a evolução isovolumétrica).

1 abcta 2 - Wrote to para a transformação protorminento minerio									
A – modelo isovolumétrico									
	Dolomita (9	%) Dens	Densidade (g/cm ³)		(%)				
	51		3,71	0					
	40	3,31		14					
	30	2,93		27					
	20	2,57		40					
	10		2,19	53					
	0		1,82	65					
		B – mode	lo com colapso)					
]	Protominério			Minério				
	Dolomita	Hematita	Rocha	Dolomita	Hematita	Rocha			
Massa (g)	51	49	100	0	49	49			
Densidade (g/cm ³)	2,90	5,26	3,71	2,90	5,26	3,05			
$V (cm^3)$	17,58	9,32	26,90	0	9,32	16,07			
Porosidade (%)			0			42			

Tabela 2 - Modelo para a transformação protominério \rightarrow minério

O modelo permite que se calcule a taxa de variação de volume entre o início e o fim do processo, e a porosidade residual do minério, a partir de um protominério de densidade média de 3,71 g/cm³, chegando a um minério de densidade média de 3,05 g/cm³ (Tabela 2B). A taxa média de redução de volume resulta em - 40,3%. A porosidade residual média é de 42%. Esses valores são muito próximos daqueles calculados através do balanço

de massa com hipótese do Ti constante (taxa de redução de volume = -39,7% e porosidade residual = 40,5%).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O cálculo do balanço de massa isotitânio na formação do minério de ferro friável a partir do itabirito dolomítico mostrou que o processo caracteriza-se por perda intensa de quase todos os elementos, e concentração relativa de

ferro. Na formação da canga essas perdas intensificam-se e incluem até mesmo perda do ferro.

O cálculo isotitânio e o modelo de alteração do itabirito indicam uma perda média de volume na gênese do minério em torno de 40%. Esse valor reflete o processo de remoção de uma grande quantidade de dolomita, o que cria um grande volume de poros, levando à instabilidade da estrutura do minério, que entra em colapso e compacta-se. Daí resultam deformações como *kink-bands* e dobramentos desarmônicos semelhantes aos observados por Ribeiro (2003) na mina do Pico. Uma outra conseqüência da brutal dissolução dos carbonatos é a formação de relevos cársticos, onde se instalam pequenas bacias que foram preenchidas por sedimentos terciários (Lima & Salard-Cheboldaeff, 1981), como as que são observadas na parte central do corpo de minério de Águas Claras.

REFERÊNCIAS

- Brimhall G.H., Lewis C.J., Ford C., Bratt J., Taylor G., Warin O. 1991. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. Geoderma, **51**: 51-91.
- Lima, M. R., and Salard-Cheboldaeff, M., 1981, Palynologie des bassins de Gandarela et Fonseca (Eocene de L'etat de Minas Gerais, Bresil): Boletim Instituto de Geociências Universidade de São Paulo, v. 12, p. 33-54.
- Ribeiro, D. T., 2003, Enriquecimento supergênico de formações ferríferas bandadas: estruturas de colapso e desordem. Tese de doutoramento. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 123 p.
- Spier, C. A., Oliveira, S. M. B., and Rosière, C. A., 2003, Geology and geochemistry of the Águas Claras and Pico iron mines, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil: Mineralium Deposita, v. 38, p. 751-774.
- Spier, C.A. 2005, Geoquímica e gênese das formações ferríferas bandadas e do minério de ferro da mina de Águas Claras, Quadrilátero ferrífero, Minas Gerais. Tese de doutoramento. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 298 p.
ROLE OF THE FLOODPLAIN LAKES IN THE TRACE ELEMENT DYNAMICS OF THE AMAZON RIVER

Seyler, P (1), Viers J. (1), , Barroux G. (1) , Pinelli, M. (2), Boaventura G. R. (2)

 Institut Recherche pour le Développement-IRD, LMTG, OMP, 14 Rue E. Belin, 31400 –Toulouse, France <u>pseyler@lmtg.obs-mip.fr, Viers@lmtg.obs-mip.fr, barroux@lmtg.obs-mip.fr</u>
 Instituto de Geociências, Departamento de Geoquímica – Universidade de Brasília, Brasília – DF, <u>grbunb@unb.br</u>.

Keywords: trace element dynamics, Amazon river

INTRODUCTION

The purpose of this research is to forecast the role of riverine wetlands in the transfer of trace elements. One of the largest riverine wetlands in the world is the floodplain of the Amazon river and its tributaries (Junk, 1997). The central Amazon wetlands are constituted by a complex network of lakes and floodplains, named varzeas, that extend over more than 300,000 km² (Junk, 1985) and are among the most productive ecosystems in the world due to the regular enrichment in nutrients by river waters. In order to understand if the adjacent floodplain of Amazon River has a significant influence on the trace element concentrations and fluxes of the mainstream, the concentrations of selected elements (i.e., Al, Mn, Fe, Co, Cu, Mo, Rb, Sr, Ba, and U) have been measured in the Amazon River water (Manacapuru Station, Amazonas State, Brazil), and in lake waters and plants (leaves) from a varzea (Ilha de Marchantaria, Amazonas State, Brazil, 3°15'S, 60°00'W), during different periods of the hydrological cycle.

PRELIMINARY OBSERVATIONS AND WORK-ING HYPOTHESIS

The seasonal variation of some elements in the mainstream are not explained by the upstream tributaries mixing, nor by the in situ chemical processes such desorption (not variation of pH, different behaviors observed for V and Mn).

Therefore another source of trace elements is required to explain the concentration variation of Solimoes River water. Considering the fact that one third of the water of the Amazon river passes through its floodplains, and that these floodplains exhibit one of the highest rates of organic matter production (Junk, 1985), it is likely that the biogeochemical processes occurring in these environ-ments may influence the chemistry of the Amazon river mainstream. In the following sections, we suggest that those adjacent floodplains and their associated vegetation may potentially play a key role in the transfer of trace elements.

MATERIAL AND METHODS

Two sites along the Amazon river were considered for this study: the Solimões river (upper Amazon in Brazil) at Manacapuru gauging station $(-3^{\circ}34'S, -60,55^{\circ}W)$, and the Marchantaria island $(3^{\circ}15'S; 60^{\circ}00W)$ located in the Solimões river, 60 km downstream the city of Manacapuru (Amazonas State, Brazil), near the confluence with the Rio Negro river.

The Solimões River at Manacapuru gauging station was sampled monthly from October 1998 to February 2000 (Figure 1A). Lake waters and plants were collected at the Marchantaria island. Three varzea lakes (Comprido lake, Camaleão lake and Central lake) were sampled at two contrasting hydrological seasons (October 2000 and March 2003). Leaves of four species were collected at four different periods of the hydrological cycle (July 2001, September 2001, November 2001, and February 2002). These species are: Pseudobombax munguba, Salix humboldtiana, Echinochloa polystachya, and Eichhornia crassipes. Pseudobombax munguba and Salix humboldtiana are tree perennial species while Eichhornia crassipes and Echinochloa polystachya are annual herbaceous plants. Echinochloa polystachya is a tall C4 grass with an annual life cycle in phase with the water cycle. Eichhornia crassipes is a purely aquatic plant, its root system lacking contacts with the sediment.

RESULTS AND DISCUSSION

To evaluate the seasonal variation of elemental concentrations, we compare the concentrations measured in two lakes of the várzea (Camaleão lake and Central lake) of the Marchantaria Island sampled twice during the low water period (October 2000) and the high water period (March 2000). The concentrations of Mn, Co, and to a lesser extent Mo, and U are much higher during the low water stage (10 to 1000 times higher in the case of Mn).

We therefore suggest that the várzea plays a key role in the trace element cycle of those elements that are sensitive to changes in redox conditions.

This figure 1 illustrates both the concentration of the elements (Al, Mn, Fe, Co, Cu, Rb, Sr, Ba, and Pb) measured in the leaves of *Eichhornia Crassipes* and lake waters for the same period. Elements that present the highest concentrations in the lake waters are those having the highest concentrations in the plant leaves. This result presented here for the *Eichornia Crassipes* is also observed for other harvested plant species (free floating macrophyte, tree or macrophyte anchored in the substrate). If we calculate an enrichment factor of trace elements by dividing plant concentrations by lake water concentrations, we find that Al, Mn, Cu, and Rb are the most enriched elements in the plants. This suggests that



plants accumulate metals and that these accumulations are directly related to the lake water chemistry.

We report calculations performed to estimate the trace element amounts annually stored in the vegetation (wood increment of the flooded forest) of the Marchantaria varzea, and/or annually transiting through the varzea vegetation (leaves of the tree species, aquatic plants) before being released first to the lake water or the bed sediment, and potentially to the river water (Table 1).

CONCLUSION

It appears that the amount of trace elements annually recycled by the flooded forest (leaves) is similar to the amount of trace elements annually recycled by the herbaceous plants. These values are of the same order of magnitude as the amount stored annually by the flood forest (wood increment). We have also reported the exportation fluxes from the Amazon River (at Manacapuru) calculated from our concentration data and the water discharge data of Filizola et al. (in press). The amount of elements stored in the forest or transiting through the plants (macrophytes, leaves of perennial tree) represent between 1 and 20% of the element flux exported each year in the dissolved phase of the Solimões River water. Considering the small surface of the várzea of Marchantaria, this illustrates the key role that floodplain environments can play in the trace element cycles. Additionally, we can note that tropical forest contains a large stock of trace elements that can potentially be delivered to the Amazon river mainstream when deforestation occurs.

REFERENCES

- Filizola N, Guimarães V, Guyot JL. Discharge measurements in large tropical rivers with acoustic Dopplet current profiler. Hydrological Processes (in press)
- Viers J., BarrouxG., Pinelli M., SeylerP., OlivaP., DupréB., Boaventura G.R. The influence of the Amazonian floodplain ecosystems on the trace element dynamics of the Amazon River mainstem (Brazil). Science of Total Environment (in press).

Table 1: Flux of trace element annually stored in the vegetation (wood increment of the flooded forest) of the Marchantaria várzea and/or annually transiting through the várzea vegetation (leaves of the tree species, aquatic plants)

	Annually stored by the floodforest ¹	Annually recycled by the floodforest ²	Annually recycled by the aquatic plants ³	Amizon River ⁴ exportation fluxes from
	10 ³ kg.yr ⁻¹	10^3 kg.yr ⁻¹	10^3 kg.yr ⁻¹	10^3 kg.yr ⁻¹
Al	45	56	55	47*
Mn	179	223	233	41
Fe	89	111	129	330*
Co	0.1	0.1	0.07	0,2*
Cu	3	3	3	10
Rb	12	15	19	7
Sr	28	35	20	166
Ba	23	29	14	94
Pb	0.1	0.1	0.08	0.5



Figure 1: Concentration of the elements (Al, Mn, Fe, Co, Cu, Rb, Sr, Ba, and Pb) measured in the leaves of *Eichhornia Crassipes* and lake waters for the same period.



EXISTEM PROBLEMAS AMBIENTAIS NOS CEMITÉRIOS DA CIDADE DE SALVADOR, BAHIA ?

J.R. Fontes de Aquino¹, M.J.M. Cruz²

 Pós-graduação em Geologia, Instituto de Geociências, UFBA., Rua Barão de Geremoabo S/N, Campus Universitário de Ondina, Salvador, Bahia, CEP. 4270000, valquino@terra.com.br.,
 Instituto de Geociências, UFBA. Departamento de Geoquímica, jeronimo@ufba.br

Palavras-chave: Cemitérios, Meio Ambiente, Contaminação.

A cidade de Salvador foi fundada no ano de 1549 e somente no ano de 1834 passou a ter o seu primeiro cemitério, denominado de Campo Santo, localizado no bairro da Federação, em local elevado e administrado pela Santa Casa de Misericórdia. No entanto, esse cemitério, no dia 25 de outubro de 1836 foi bastante danificado por manifestantes porque entraria em vigor uma lei que proibia as inumações dentro das igrejas católicas, movimento esse denominado de Cemiterada. Esse cemitério somente começou a funcionar no ano de 1843. Salvador hoje dispõe de 17 cemitérios, sendo dez públicos (municipais), seis deles no município de Salvador e quatro fora do município, como o Cemitério Municipal de Bom Jesus, na Ilha de Bom Jesus dos Passos; Cemitério Municipal de Ponta de Nossa Senhora na elevação da Praia de Ponta de Nossa Senhora, Ilha dos Frades; Cemitério Municipal de Paramana, Povoado da Costa. Ilha dos Frades e o Cemitério Municipal de Ilha de Maré, Povoado de Santana, Ilha de Maré. Os outros cemitérios são privados. Esses cemitérios, na época em que foram construídos, não seguiram nenhum padrão técnico, eram distantes de aglomerados humanos. Hoje, tais cemitérios se encontram cercados por moradias de população de baixa renda e oferecem risco de poluição e contaminação, não só pela inadequação de procedimentos técnicos em relação ao manejo e uso do solo, como pela contaminação das águas e do lençol freático local, já que, estando esses cemitérios situados em locais altos, a infiltração no substrato do produto da coliquação dos cadáveres tende seguir para níveis topográficos menos elevados. Destes 17 cemitérios, apenas um, o Bosque da Paz, está licenciado pelo órgão ambiental estadual, na conformidade do que está previsto na Resolução Conama

335, de 3 de abril de 2003, do Ministério do Meio Ambiente, que dispõe sobre o licenciamento ambiental de cemitérios. Outro problema que surge é o fato de que os resíduos dos cemitérios, como restos de urnas mortuárias, resíduos plásticos, roupas, sapatos, flores etc., detritos que são contaminantes e perigosos estão se acumulando no interior das necrópoles, porque o serviço de limpeza pública se recusa a transportá-los, alegando que, sendo infectantes e perigosos, é obrigação do gerador acondicioná-los e transportá-los, haja vista que esses resíduos não podem ir para o Aterro Metropolitano Centro, vez que contaminariam perigosamente os resíduos do aterro. O risco está latente para a população contida no entorno dos cemitérios e, esses riscos deveriam ser analisados levando-se em conta determinada área e os critérios considerados segundo Gusmão (2000). Fatores geológicos: litologia, textura, estrutura, nível d'água (surgências). Fatores topográficos: altura, declividade, perfil vertical e forma em planta. Fatores ambientais: drenagem, vegetação, mudança no relevo (corte/aterros), lixo e densidade populacional. Fatores meteorológicos: chuva do dia e chuva acumulada. Não é demais lembrar que os cadáveres humanos, sofrem transformações e passam a ser um ecossistema de populações formado por artrópodes, bactérias, microrganismos patogênicos e destruidores de matéria orgânica e outros, com a possibilidade de causar risco ao meio ambiente e à saúde pública.

REFERÊNCIAS

Gusmão, J.F., 2000. Critérios para análises de riscos geológicos. Palestra sobre risco geológico. FIDEM, Recife.

AVALIAÇÃO DE IMPACTOS AMBIENTAIS NOS LAGOS SITUADOS NO ENTORNO DA CIDADE DE BOA VISTA (RORAIMA) COM BASE NOS PARAMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Meneses, M.E.N.S^{1,3}; Costa, M. L^{1,2}; Costa, J.A.V⁴; Beserra Neta, L. C.^{1,5}

¹ Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada (CG/UFPA) ² Professor/ Pesquisador (CG/UFPA) mlc@ufpa.br

- ³ Mestranda do CPGG (UFPA) ecilene@ufpa.br
- ⁴ Professor do IGEO (UFRR) Vieira@dgl.ufrr.br

⁵ Doutoranda do CPGG (UFPA) luizacb@ufpa.br

Palavras-chave: Expansão urbana, Qualidade das águas.

INTRODUÇÃO

De acordo com Berner e Berner (1996), os lagos e lagoas constituem apenas 0,01 % de toda a água existente na superfície terrestre, porém desenvolvem importante papel para o homens e animais. As águas lacustres estão presentes nas mais variadas atividades humanas, como por exemplo, na captação de água para irrigação, atividades industriais, lazer e recreação, além de importante fonte de água potável.

Lagos são massas d'água acumuladas em depressões do terreno (Riccomini et. *al*, 2001). Os lagos atuais tiveram origem em épocas recentes da historia geológica da terra, sendo seu aparecimento resultante de fenômenos endógenos ou exógenos. Adotando como critério à origem e formação dos lagos, Hutchinson apud Esteves, (1998), classificou os lagos terrestres em variados tipos, entre os quais se destacam: lagos tectônicos, glaciais, eólicos, vulcânicos etc.

Os lagos em sua grande maioria apresentam pequenas dimensões, e devido a isso podem ser severamente alterados pelas atividades antrópicas, porém, nem sempre o desaparecimento de um lago está relacionado à interferência do homem. Segundo Esteves (1998), os lagos não são elementos permanentes nas paisagens da terra, são fenômenos de curta durabilidade na escala geológica, portanto surgem e desaparecem no decorrer do tempo. A velocidade do processo de evolução e desaparecimento dos lagos é variável de acordo com a conjunção de vários fatores, entre eles se destacam as atividades antropogênicas, que funcionam como um fator de aceleração deste processo.

A paisagem nordeste do estado de Roraima é formada por uma planície baixa resultante de recente aplainamento por cobertura sedimentar, vegetada por savanas onde se desenvolvem dezenas de pequenos lagos, brejos e veredas que juntos fazem dessa região um cenário bem distinto dos demais que compõem a região amazônica (Simões Filho *et. al*, 1997).

Inserida nesta paisagem (delimitada aproximadamente pelas longitudes 60° 30' e 61° 00' Oeste e latitudes 2° 30' e 3° 00° Norte) à margem direita do rio Branco, se encontra a cidade de Boa Vista (Fig. 1), onde o processo de urbanização tem ocorrido de forma intensa e desordenada nas últimas duas décadas, contribuindo assim para a modificação da paisagem, alterando as características naturais das águas dos lagos e em muitos casos sendo responsável pela extinção dos mesmos.



Figura 1. Localização geográfica da área de estudo e imagem da planície (lavrado) no centro e leste com inúmeros lagos e brejos (sombras escuras)

Tendo em vista a linda paisagem cênica do lavrado roraimense rica em lagoas e às suas proximidades com a cidade de Boa Vista e assim a intensa pressão urbana sobre as mesmas, iniciou-se um estudo de caracterização físico-química e químicas das águas, e granulométrica, mineralógica e químicas dos sedimentos destes lagos, visando avaliar o grau de impacto antropogênico sobre as mesmas, e ao mesmo tempo subsidiar os tomadores de decisões quando da implementação de medidas de monitoramento e conservação. O presente trabalho faz uma avaliação parcial a partir dos parâmetros físicoquímicos das águas.



MATERIAIS E MÉTODOS

Os parâmetros físico-químicos das águas (temperatura, pH, condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos - STD) foram determinados in loco com o auxílio de um potenciômetro portátil marca Hanna modelo HI991300 pertencente ao Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada da Universidade Federal do Pará. As medidas foram realizadas no mês de outubro do ano de 2004, período correspondente ao final da estação chuvosa. Durante a realização destes trabalhos verificouse ainda as condições ambientais em que se encontram alguns lagos situados em áreas urbanas, bem como o comportamento da população em relação aos mesmos.

RESULTADOS

Os valores de temperatura das águas variaram entre 30 e 34 °C, refletindo as condições térmicas típicas do clima da região, que é quente e úmido (Aw na classificação de Koeppen), cujas temperaturas diurnas chegam a atingir cerca de 42 °C.

Os lagos situados em áreas urbanas (Fig.2) representados pelos lagos Hélio Campos (LHC), Cidade (LCI) e Nova Cidade (LNC), apresentaram os mais elevados valores de pH variando de 6,5 a 8,2, enquanto que os lagos de áreas não urbanas apresentaram valores mais baixos (entre 5,0 e 6,0) (Fig. 3).



Figura 2. Lago Cidade (LCI), localizado no bairro Nova Cidade (lago de pH básico)

Os valores de condutividade elétrica encontrados são baixos, os mesmos variaram entre 4 e 14 μ S/cm, refletindo as baixas concentrações de sólidos totais dissolvidos - STD cujos valores variaram entre 2 e 7 mg/l média de 4,07 mg/l (Fig. 4).

CONCLUSOES

O estudo dos parâmetros físico-químicos revelou grandes variações nas características das águas dos lagos estudados, permitindo afirmar que a presença do homem e suas atividades estão alterando as características naturais desses ambientes, uma vez que os lagos situados no meio do lavrado possuem águas de pH ácido, com baixos valores de sólidos totais dissolvidos e são pouco condutivas, já aqueles cuja bacia encontra-se englobada pela malha urbana, além dos impactos físicos observados em campo (retirada da vegetação marginal, processos erosivos, solapamento das margens e deposição de lixo nos arredores e dentro das bacias), estes lagos também apresentam sinais de impactação química mostrada pelos altos valores de pH.



Figura 3 . Distribuição dos valores de temperatura e pH dos lagos.1 – Lagos situados no meio do lavrado 2 – Lagos situados em área de transição lavrado/cidade 3 – lagos urbanos



Figura 4. Distribuição comparativa dos valores de Sólidos Totais Dissolvidos - STD e Condutividade Elétrica – CE dos lagos estudados.

Atividades como lavagem de roupas, lançamento de efluentes domésticos dentro da bacia lacustre entre outras já mencionadas podem ser responsáveis pela elevação no pH dessas águas, uma vez, que incluem o uso de saponáceos, detergentes, urina, excrementos humanos e de outros animais ricos em nutrientes (P e K), os quais fertilizam as águas, aceleram o metabolismo vegetal, promovendo assim a proliferação da vegetação aquática em geral. Os processos produtivos (fotossíntese) são responsáveis pela elevação do pH dessas águas, pois reduzem a disponibilidade do gás carbônico (responsável pela acidificação) no meio hídrico através da seguinte reação:



 $6CO_2 + 6H_2O + presença de luz \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2.$

Dessa forma pode se afirmar que o processo de ocupação urbana na cidade de Boa Vista tem influenciado negativamente os ambientes lacustres e as atividades antrópicas estão comprometendo a qualidade das águas, acelerando o processo de eutrofização e desaparecimento de vários lagos.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado, e pelo apoio financeiro através do projeto Geoquímica de Sedimentos e Solos Atuais como Parâmetros de Avaliação da Ação do Intemperismo Tropical na Amazônia: Importância Geológica – Arqueológica e Sócio-Econômica 471109/2003-7 e ao orientador Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa e co-orientador Prof. Dr. José Augusto Vieira Costa.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Berner, E. K.; Berner, R. A. 1996. *Global* Environment. New Jersey. Prentice Hall.
- Esteves, F. A. 1998. *Fundamentos de Limnologia*. Rio de Janeiro. Interciência/ FINEP.
- Simões Filho, F.; Turcq, B.; Carneiro Filho, A., Souza, A.
 G. 1997. Registros Sedimentares de Lagos e Brejos dos Campos de Roraima: Implicações Paleoambientais ao longo do Holoceno. In: INPA. *Homem, Ambiente e Ecologia no Estado de Roraima*. Manaus. p 295-302.



ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS DISSOLVIDOS NA VÁRZEA DO LAGO GRANDE DE CURUAÍ –BACIA AMAZÔNICA

Campos, A. B. S. P.¹, Boaventura, R.G.², Maurice-Bourgoin L.³ e Seyler, P.⁴

1. Instituto de Geociências, Departamento de Geoquímica - Universidade de Brasília, Brasília - DF,

andrea.campos@ibama.gov.br.

Instituto de Geociências, Departamento de Geoquímica – Universidade de Brasília, Brasília – DF, grbunb@unb.br.
 3 e 4. Institut Recherche pour le Développement-IRD, LMTG, 14 Av. E. Belin, 31400 Toulouse, France, maurice@lmtg.obs-mip.fr

Palavras-chave: Rio Amazonas, várzea, elementos dissolvidos.

INTRODUÇÃO

A bacia hidrográfica amazônica tem uma área de 6,1 10^6 km², sendo drenada por uma grande diversidade de ambientes aquáticos de tamanhos variados. Estima-se que a rede composta por pequenos corpos d'água, igarapés, represente uma densidade de 2-4 km de cursos d'água por km² terrestre, refletindo a mais densa rede hidrográfica do mundo (Cleto-Filho, 1998). Os elevados índices pluviométricos encontrados nesta região constituem premissa básica para a existência desta extensa rede.

Estima-se que as zonas de inundação representam uma área de 300.000 km² sendo 200.000 km² de várzea e 100.000 km² de igapó (Junk, 1993), ou seja, 5% da superfície da bacia. No balanço hídrico, Richey *et al.* (1989) estimaram que 30% da vazão média do rio Amazonas transita pelas várzeas. Essas zonas permitem aplainar o hidrograma do rio Amazonas e explicam por que a vazão máxima (280.000 m³.s⁻¹) equivale a só quatro vezes a vazão mínima (70.000 m³s⁻¹), (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2005).

No período de enchente, a água de superfície do rio Amazonas entra nos lagos através dos canais e permanecem nas várzeas e no período de vazante a água armazenada é liberada naturalmente, influenciando a geoquímica dos rios. Dessa forma, as várzeas agem como bacias naturais que afetam o ciclo hidrológico e a dinâmica sedimentar do rio Amazonas e seus principais afluentes. A deposição de sedimentos, formação de bancos e colonização pioneira são processos muito dinâmicos nas várzeas amazônicas (Kalliola *et al.* 1991).

Em função dessa dinâmica hidrológica, as várzeas se tornam zonas de acúmulo de material particulado e de elementos dissolvidos advindos das águas dos rios, dos lençóis e das chuvas. Com esta propriedade de armazenamento provisório de grande quantidade de água e de nutrientes, tornam as várzeas ambientes de características geoquímicas particulares, com uma produção autotrófica considerável. Esta produção é influenciada diretamente pelas águas dos rios, que variam no tempo e no espaço.

As planícies ao longo do rio Amazonas encerram aproximadamente 6.500 lagos, os quais variam em dimensão e forma. Apenas nos últimos 400 km dos quatro maiores tributários (Japurá, Purus, Negro e Madeira) encontram-se aproximadamente 2.400 lagos (Melack 1984; Sippel *et al.*, 1992).

MATERIAIS E MÉTODOS

ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo refere-se a uma várzea denominada "Lago Grande de Curuaí", localizada na margem direita do rio Amazonas, 900 km a montante de sua desembocadura, com latitude sul entre $01^{\circ}50'S \in 02^{\circ}15'S$ e longitude oeste de $55^{\circ}00'W-56^{\circ}05'W$, situada em frente à cidade de Óbidos (Fig. 1).



Com extensão de aproximadamente 130 km ao longo do curso principal do rio Amazonas é formado por um conjunto de mais de 30 lagos interconectados.

A várzea de Curuaí possui uma dinâmica de interconexão do rio Amazonas com os lagos de águas brancas, como o Lago Grande, Poção, e Salé, e lagos de águas pretas como o Curumucuri. As conexões são realizadas através de vários canais e igarapés que propiciam a entrada e saída de água e material em suspensão. Por esses canais conectados ao rio Amazonas ocorre a variação anual do nível da água do rio que influência a variação do nível da várzea.

A época de subida das águas ocorre em novembro e dezembro com o pico da cheia nos meses de maio a junho, que corresponde aos máximos anuais de vazão no rio Amazonas. O período de enchente varia em torno de 4



a 5 meses. Já o nível mínimo de águas na várzea ocorre no período de outubro a dezembro coincidindo com o período de menores vazões no rio Amazonas.

Essa várzea é representativa das várzeas do rio Amazonas; possui regiões de lagos e igarapés com diferentes tipos de classes geoquímicas, sendo estas definidas por Sioli (1984) que se baseou na cor de suas águas: 1) Águas brancas cuja origem vem da cordilheira andina, são caracterizadas por elevada turbidez devido à alta concentração de material em suspensão e nutrientes; os lagos de águas brancas estudados são alimentados pelo Rio Amazonas 2) Águas pretas, alimentadas pela drenagem das sub-bacias florestais, são caracterizadas por carga em suspensão nula, águas ácidas e ricas em matéria orgânica dissolvida e, 3) Águas claras, alimentadas especialmente pelas chuvas e igarapés em bacias de drenagem localizadas sobre o escudo brasileiro, apresentam águas transparentes, de coloração esverdeada.

AMOSTRAGEM E METODOLOGIA

Para o estudo hidroquímico, foram coletadas mensalmente amostras de água de superfície, no âmbito do projeto HIBAM (convênio IRD/CNPq/UnB), de novembro de 2002 até dezembro de 2003, visando cobrir de forma detalhada os períodos de enchente e vazante, contemplando um ciclo hidrológico, em 6 pontos específicos (Fig. 1): principais lagos que compõem a várzea: Lagos Salé, Grande, Poção e Curumucuri, um ponto no igarapé Piraquara que se caracteriza como uma vertente de água característica do comportamento de águas pretas, pois este igarapé corresponde à drenagem da água que sai diretamente da floresta, da bacia de terra firme localizada ao sul da várzea e o último no rio Amazonas, em Óbidos, que permite verificar dentro de um mesmo espaço temporal as diferenças de concentração dos elementos químicos na várzea e no rio Amazonas.

As amostras foram filtradas $(0,45 \ \mu\text{m})$ imediatamente após a coleta e armazenadas em frascos de polipropileno. Para dirimir qualquer contaminação os frascos foram previamente descontaminados. As amostras para as analises de cations e traço foram conservadas acidificadas, a pH 2, com HNO₃ destilado.

Os elementos maiores e traços foram determinados com o Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

As medidas dos parâmetros físico-químicos clássicos pH e condutividade foram feitas no ato da amostragem. Bem como, foram utilizados os dados de vazão (medidos com ADCP 1200 kHz e 600 kHz), pluviosidade e de concentração de sólidos totais em suspensão (com coletas de água realizadas a cada dez dias para medição das concentrações dos sólidos em suspensão). Esses parâmetros foram medidos pela equipe do projeto Hibam - Hidrologia e Geoquímica da Bacia Amazônica.

Como medida de controle dos dados, o limite de quantificação definido neste trabalho foi de 10 vezes o limite de detecção calculado pelo aparelho. O comprimento de onda utilizado para cada elemento foi selecionado em função da maior sensibilidade e ausência de interferências significativas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma análise inicial dos dados indicou que os elementos P, Al, Ba, Mn, Ti, Cr, Cu, Co, Zn, Pb, Mo, La, Y, Ni, Zr, Cd e V nas amostras de água, apresentaram concentração menor ou igual ao limite de quantificação e com isso não foram incluídos como fator de estudo. Portanto, foram considerados apenas os elementos Ca, Mg, Fe, Si e Sr.

Os resultados das analises químicas(Fig. 2) indicam que o lago Curumucuri se comporta como um lago de águas misturadas, devido ao aporte de águas do rio Amazonas que entram neste ambiente no período de enchente, ocorrendo assim, uma mistura das águas drenadas de terra firme com as águas brancas do rio Amazonas.



Figura 2. Variação temporal das concentrações em Ca e Fe no material dissolvido (mg.L⁻¹) nas águas de superficie do Rio Amazonas (em Obidos) comparadas com às de lagos de aguas pretas (Piraquara) e brancas (Grande, Poção e Salé) da várzea de Curuai (AM, Brasil).

Quanto ao Lago Curumucuri, não se pode dizer que é um lago de águas claras porque tem características geoquímicas da água entre os dois tipos, brancas e pretas. Os rios e lagos de águas claras vêm da drenagem de um escudo (Brasileiro o das Guianas). Esse lago sofre influência do rio Amazonas entre janeiro e junho que corresponde também à época de chuva na sub-bacia de drenagem local, sub-bacia florestal, sendo enriquecido em matéria orgânica dissolvida e coloidal principalmente (ácidos húmicos e fúlvicos).

Em Curumucuri, as concentrações dos elementos analisados estão acima dos valores quantificados para o igarapé Piraquara, que é, um ambiente característico de



águas pretas, outro fator que reforça esta interpretação são os valores médios de pH, que em Curumucuri está em torno de 5,8 e em Piraquara 4,7.

Conforme esperado, pela caracterização das diferentes tipologias de águas, os lagos Salé, Poção e Grande possuem valores de concentração dos elementos que os caracterizam como ambientes de águas brancas. A concentração no lago Curumucuri e no igarapé Piraquara estão abaixo da concentração dos ambientes de águas brancas, com valores que estão de acordo com os encontrados por outros autores, como mostrados na figura 2. De acordo com o trabalho de Seyler e Boaventura, (2003) os elementos na fração dissolvida apresentam um comportamento de diluição que ocorre ao longo do leito principal do rio, desde a nascente até o oceano, devido ao maior aporte líquido na época de enchente. Foram comparadas as concentrações dos metais nos principais rios da bacia Amazônica e verifica-se que os dados deste trabalho apresentam concentrações inferiores às do rio Solimões e similares com os dados do rio Amazonas obtidos por outros autores.

A concentração de cálcio sugere que as águas brancas da várzea como as do rio Amazonas possuem uma dominância de carbonatos que estão relacionadas aos aportes da parte andina da bacia. Além disso, os elementos cálcio, magnésio e estrôncio apresentaram uma alta correlação positiva entre si, indicando provavelmente uma mesma fonte, que devem ser as águas do rio Amazonas. O estrôncio devido ao seu raio iônico semelhante ao do cálcio pode substituí-lo, estando assim, associado a este elemento.

Ressalta-se que, os ambientes de águas brancas não apresentaram correlação entre si quanto à concentração de ferro, porém verificou-se que os lagos são ligeiramente mais enriquecidos que o rio Amazonas, o que poderia estar associado às condições redox que a várzea possui, tornando o ferro mais dissolvido na água. Fato que se torna mais perceptível no lago Salé, por sofrer uma menor influência do rio Amazonas.

O silício apresentou uma correlação positiva nos lagos Salé, Grande e Poção e uma maior concentração em relação ao rio Amazonas.

RELAÇÃO ENTRE OS ELEMENTOS DISSOLVIDOS E A CONDUTIVIDADE

Como a condutividade está diretamente relacionada à concentração de sólidos dissolvidos, capazes de conduzir corrente elétrica, a análise deste parâmetro permite verificar como se comportam os componentes dissolvidos na água, de um modo abrangente. Esta análise se torna relevante neste estudo, devido ao grande número de elementos que não puderam ser quantificados por estarem abaixo do limite de quantificação do aparelho.

A condutividade elétrica medida na água apresentou grande variação em relação aos pontos de amostragem, os ambientes de águas brancas apresentaram valores maiores de condutividade do que o lago Curumucuri, e este último, maior que o igarapé Piraquara. Isto indica que o rio Amazonas e os lagos Salé, Grande e Poção possuem concentrações de sais dissolvidos maior que os ambientes de águas pretas, conforme o esperado.

Há uma tendência de no pico de águas baixas ocorrerem uma maior condutividade, que pode estar relacionado aos processos de evaporação nesta época do ciclo, processo evidenciado e particularmente importante nos lagos do Poção e do Salé (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2003). Não foi possível definir todo o comportamento, devido à ausência de dados nos meses de abril e maio, mas verifica-se que há uma tendência de declínio da condutividade no período de cheia.

VARIABILIDADE TEMPORAL DOS ELEMENTOS

O íon cloreto é um dos principais ânions inorgânicos presente nas águas naturais, sendo caracteristicamente muito solúvel e estável, não precipitando facilmente, além de não oxidar e nem reduzir em condições normais, sendo por isso utilizado como fator de normalização para comparar a variação mensal das concentrações dissolvidas nos lagos e no rio Amazonas.

Conforme atestado por Seyler e Boaventura (2003), as variações químicas do rio são reflexos das variações das fontes litológicas. Nos lagos Salé, Grande e Poção elementos como cálcio, magnésio e estrôncio são transportados principalmente pelos fluxos de inundação, apresentando uma correlação com a vazão acima de 65%, significativa a 10%. Estes elementos possivelmente estão sendo carreados na água do rio, havendo um aumento na concentração durante o período de elevadas descargas.

O aumento de descarga das águas durante o período de cheia do Amazonas contribui à diminuição das concentrações de ferro e silício nos lagos de águas brancas da várzea. Possivelmente a fonte destes elementos na várzea não está relacionada a fatores litológicos relacionados ao rio Amazonas.

O silício apresentou uma correlação em torno de 60%, significativa a 10%, com os sólidos totais em suspensão, possivelmente, a diminuição do volume de água dos lagos da várzea, com a formação de espelhos d'água que variam de 50 cm a 5 m, como observado em campanhas de campo, gera um processo de re-suspensão do sedimento de fundo por ondas de vento e pancadas de chuva que propicia a re-integração de partículas finas depositadas no fundo ao material dissolvido (Maurice-Bourgoin *et al.*, 2005). Isto demonstra a importância da variabilidade sazonal das águas da várzea, na concentração dos elementos no material dissolvido.

No lago Curumucuri, os elementos Ca, Mg, Si e Sr apresentaram uma correlação entre si, acima de 80%, significativa a 5%, havendo um aumento na concentração destes elementos de janeiro a setembro, com um declínio mais pronunciado em outubro e novembro. Este comportamento não apresentou correlação significativa com a vazão ou a pluviosidade.

No igarapé Piraquara o reduzido número de dados de concentração de cloreto no período em análise, impossibilitou a utilização de métodos estatísticos que avaliassem o comportamento sazonal dos metais neste ambiente.



CONCLUSÕES

A partir da obtenção de informações sobre a disponibilidade e mobilidade dos elementos químicos na região da várzea, em um ciclo hidrológico, foi possível verificar a dinâmica de transição dos elementos químicos entre os lagos, os igarapés e o rio principal, como o tempo de residência desses elementos na várzea e sua remobilização e transferência para o rio Amazonas.

A coleta mensal de água, durante um ciclo hidrológico, em pontos representativos, permitiu uma avaliação da variabilidade temporal dos elementos químicos nas águas de superfície da várzea de Curuaí e forneceu informações químicas, de como o material dissolvido se comporta e influência no controle hidrológico sobre a distribuição espacial.

O lago Curumucuri tem comportamento diferenciado quanto à qualidade das águas, devido a misturas de águas brancas advindas do rio Amazonas e por processos de resuspensão que ocorrem neste ambiente. O pH e a média concentração dos metais confirma da este comportamento, estando o lago Curumucuri com características geoquímicas intermediárias entre águas brancas e pretas. O igarapé Piraquara representa um ambiente típico de águas pretas recebendo a drenagem das águas da bacia de terra firme com concentrações dos metais na fração dissolvida, pH e condutividade característicos desta tipologia de água.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do CNPq - CAPES, IRD, ANA e FINATEC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, V. P., 1998. Caracterização Geoquímica de Águas e Sedimentos da Bacia Amazônica na Região entre Manaus e Santarém. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasília, D.F, 64p.
- Banco de dados do projeto Hibam: (http://golden.teledetection.fr/~gerard/whybam2).
- Cleto-Filho, S.E., 1998. Efeito da ocupação urbana sobre a macrofauna de invertebrados aquáticos de um igarapé da Cidade de Manaus/AM – Amazônia Central. Dissertação de Mestrado INPA, Manaus, AM., 72p.

- Junk, W. J., 1993. Wetlands of tropical South America. *In*: Whigham, D.; Hejny, S.; Dykyjova, D. (eds.) Wetlands in the Amazon floodplain. *Hidrobiologia*, 263:155-162.
- Kalliola, R., Salo, J., Puhakka M. e Rajasilta, M., 1991. New site formation and colonizing vegetationin primary succession on the western Amazon floodplains. *Journal of Ecology* 79: 877-901.
- Konhauser, K. O., Fyfe, W. S. and Kronbeg, B. I., 1994. Multielement Chemistry of some Amazonian Waters and Soils. Chemical Geology, 111: 155-175.
- Maurice Bourgoin L., Kosuth, P., Chaffaut I., Martinelli L.A. and Ometto J.P., 2003. Isotope tracing of the hydrological dynamics of an Amazonian floodplain. In: *IV South American Symposium on Isotope Geology*, 2: 453-456.
- Maurice-Bourgoin L., Martinez JM., Grélaud J., Filizola N. and Boaventura G.R., 2005. The role of flood plains in the hydrology and sediment dynamics of the Amazon River, Brazil. In: "Sediment Budgets 1&2" (D. E. Walling and A. J. Horowitz, Eds), *IAHS Publ.*, 291: 310-322.
- Melack, J. M., 1984. Amazon floodplain lakes: Shape, fetch and stratification. *Verhandlungen International Vereinigen Limnologie*, 22: 1278 1282.
- Richey, J., C.A. Nobre, and C., Deser., 1989. Amazon river discharge and climate variability:1903 to 1985. Science, 246:101-103.
- Seyler, P. e Boaventura, G.R., 2003. Distribution and partition of trace metals in the Amazon Basin. *Hydrological Processes*, 17: 1345-1361.
- Sippel, S.J., Hamilton, S.K. and Melak, J.M., 1992. Inundation area and morphometry of lakes on the Amazon River floodplain, Brazil. Arch. Hydrobiol. 123:385-400.
- Sioli, H., 1984. The Amazon and its main affluents: Hydrography, morphology of the river courses and river types. In: Sioli, H. (ed.), The Amazon limnology and landscape ecology of a might tropical river and its basin. Dordrecht, Dr. W. Junk Publishers, p. 127 – 165.



ESTIMATIVA DA PRESENÇA DE NITRATOS NA ÁGUA UTILIZADA NOS BEBEDOUROS DO CAMPUS DA UFRN

REINALDO A. PETTA, LUDMAGNA P. DE ARAÚJO, RAQUEL F. S. LIMA, CYNTHIA R. DUARTE

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Programa de Pós-Graduação em Geociências - Campus Universitário – Lagoa Nova, CEP: 59.072-970 Natal/RN e-mail: petta@geologia.ufrn.br

Palavras chaves: Monitoramento da Qualidade da Água, Geologia Médica, Saúde Pública, SIG, Meio Ambiente.

INTRODUÇÃO : A poluição das águas pode ser gerada por (i) efluentes domésticos (poluentes orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias), (ii) efluentes industriais (poluentes orgânicos e inorgânicos, dependendo da atividade industrial) e (iii) carga difusa urbana e agrícola (poluentes drenados dos fertilizantes, defensivos agrícolas e excrementos de animais). Existem contaminantes que somente afetam a aparência da água, enquanto outros não são tão evidentes, mas podem causar graves problemas à saúde. Como exemplo destes últimos, pode ser citado os defensivos agrícolas tóxicos e bactérias coliformes, além dos íons nitrato e nitrito.

Na análise espacial dos problemas relacionados à contaminação das águas, as modernas tecnologias de Geoprocessamento, Global Positioning System (GPS) e Sistemas de Informações Geográficas (SIG) têm se sobressaído muito nos últimos anos e se mostrado bastante efetivas na identificação de riscos potenciais dos recursos hídricos, no monitoramento em seus problemas de poluição e no relacionamento da qualidade de vida e saúde com a qualidade da água consumida. O SIG tem sido freqüentemente utilizado como ferramenta de consolidação e análise de grandes bases de dados envolvendo a saúde e o meio ambiente, por aportar novos subsídios para o planejamento, auxiliando nas ações administrativas, baseadas na análise e distribuição espacial dos eventos, localizando pontualmente os riscos ambientais existentes.

O geoprocessamento é portanto um instrumento de organização da decisão estratégica muito útil à saúde e ao meio ambiente, área em que é preciso, a todo o momento, tomar decisões para priorizar ações em cima de uma dada realidade (Barcellos, 1998). Juntos, os SIG's e os modelos criados, gerenciados por uma interface gráfica e amigável, formam os mais modernos sistemas de suporte a decisão, que vêm sendo cada vez mais utilizados no planejamento e gestão de recursos hídricos e ambientais.

Neste trabalho foram consideradas as aplicabilidades em um SIG de planos de informações inter-relacionadas, que integram as informações espaciais envolvendo banco de dados, a rede de abastecimento particular do campus universitário e seus principais mananciais e reservatórios e os dados da Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte – CAERN, bem como os padrões da qualidade da água de acordo com o programa de monitoramento integrado pelos órgãos de controle ambiental do estado (Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte – IDEMA/RN e a Secretaria de Recursos Hídricos do Rio Grande do Norte – SERHID, e do Município como a Secretaria Especial do Meio Ambiente e Urbanismo – SEMURB), todos representados em mapas temáticos, por pontos de controle georreferenciados permanentes.

O contexto da estrutura geológica da área estudada (Campus UFRN) é composto por sedimentos quaternários, típicos de dunas, e por sedimentos pertencentes ao Grupo Barreiras, que por sua vez, são capeados por sedimentos cretáceos (Mesozóico Superior) detectados em alguns perfis. São sedimentos com forte porosidade, compostos de grãos bem selecionados que conferem à região uma grande permeabilidade. A estrutura do aqüífero Dunas/Barreiras (que abastece a cidade de Natal) é variada, com alta permeabilidade do solo constituído por areias eólicas, que apresentam altas taxas de infiltração.

A contaminação devido à ocupação urbana inadequada e sem planejamento nos solos, rios e ecossistemas lacustres da área da Grande Natal, converteu-se em um dos graves problemas ambientais da atualidade. Verificase que a inexistência de esgotamento sanitário em grande parte da cidade de Natal, permite que os esgotos domésticos (colocados em fossas sépticas e "sumidouros"), se infiltrem até níveis do aqüífero, potencializando a contaminação das águas subterrâneas, e aumentando substancialmente sua área afetadada nestes últimos anos, atingindo fontes de abastecimento importantes para a população.

Atualmente a comunidade acadêmica do Campus Central é formada por 15.338 estudantes, 3.605 funcionários, 1.523 docentes, concentram-se uma área de 123 ha, circundada, de um lado, por extensas muralhas de dunas litorâneas e, por outro, pelas vias de acesso ao centro da cidade do Natal (Fig. 1).



Figura1 - Localização da área estudada.

O campus universitário, que fica um pouco afastado do centro, onde teoricamente a água deveria estar menos poluída, entretanto todos os cinco postos de abastecimento, como comprova este estudo, já estão contaminados — impróprios para o consumo humano. A água desses poços é imprópria para consumo humano e deverá de agora em diante ser usada apenas para lavar vidrarias em laboratórios, limpeza do espaço físico, jardins e coisas desse tipo.

MATERIAIS E MÉTODOS: A partir da amostragem das águas dos pontos selecionados realizaram-se análises químicas e com estes dados, instanciou-se um banco de dados com diversos dados inerentes aos pontos amostrados, possibilitando um futuro monitoramento e gestão da qualidade da água (Figura 3). A abordagem da problemática tem como base as mais diversas variáveis, podendo ser utilizadas, entre outros, a sistêmica, exata ou heurística, para caracterizar os pontos considerados críticos para possíveis tomadas de decisão.



Figura 2- Visualização e integração dos resultados analíticos obtidos para as concentrações de nitrato das águas dos bebedouros do Campus da UFRN.

Este trabalho foi desenvolvido nas seguintes etapas: (i) Levantamento Cartográfico e Trabalhos de Campanha: Nesta etapa foram localizados espacialmente os poços, lagoas e bebedouros com o auxílio do GPS, e também efetuados a coleta de amostras e o cadastramento dos pontos levantados em campo com suas respectivas informações, utilizando-se para isto o software Excel. (ii) Análise Química das amostras: As amostras foram analisadas no laboratório do CEFET/RN, através de kits geoquímicos, e identificados por meio destas análises, a existência na área dos pontos de real contaminação pelo íon nitrato (iii) Elaboração do SIG: De posse dos dados e dos mapas georreferenciados, partiu-se para a montagem do SIG, que tinha como objetivo avaliar a quantidade e qualidade da água disponibilizada no campus-UFRN e a visão em sua distribuição espacial. (iv) Visualização e análise no SIG-Campus/UFRN dos diversos planos de informação, identificando os principais bebedouros e da qualidade da água (Figuras 2 e 3). Para isso alguns dos

conjuntos de informações foram estruturados em forma de Temas (*theme*) que são níveis de informações estruturados no próprio *ArcView*, e podem ser resumidos da seguinte forma:

• SISTEMA PARTICULAR DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA: Neste plano de informação foram compreendidas a identificação e localização de poços particulares, das estações de tratamento, elevatórias e suas respectivas informações, locadas pelo GPS;

• BEBEDOUROS: Neste plano de informação estão contidos os bebedouros ativos, desativados e fechados. Os pontos foram obtidos em campo por meio do GPS, juntamente com a coleta de material e seus respectivos dados;

• QUALIDADE DA ÁGUA: Identificação dos locais mais e menos afetados pelo íon nitrato.

Foi elaborado um sistema, composto de planos de informações disponibilizadas sobre a base cartográfica CAD de todo o campus, e um banco de dados relacional com informações sobre os teores de contaminação existentes, permitiu considerar, avaliar e fornecer bases para a discussão das questões relacionadas à vigilância e controle da qualidade da água nas dependências do mesmo. A elaboração deste "SIG" permitiu a identificação e quantificação do contaminante nitrato (NO³⁻) nas águas consumidas nos bebedouros do Campus e a visualização de sua distribuição espacial no Campus (Figuras 2 e 3).

A partir da avaliação de um conjunto de 60 (sessenta) análises, em duplicata, de águas coletadas nos 60 bebedouros espalhados (sessenta) pelo Campus Universitário da UFRN, foi reconhecido que as concentrações de nitrato, na grande maioria dos bebedouros, se encontram acima do limite superior de 45 mg l⁻¹ de NO³⁻, valor máximo estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Como exemplo de locais onde a concentração de NO3- bem acima da média (TABELA 01), podem ser citados o Setor de aulas III (56 a 78 mg/l) e IV (63 a 89 mg/l), Laboratórios de Engenharia Química (65 a 78 mg/l), Anfiteatro - CCET (57 mg/l). Laboratórios de Solos (76 mg/l), Escola de Música e Restaurante Universitário (63 a 72 mg/l), Artes antiga Escola de Engenharia (83 mg/l), Centro de Convivência (81 mg/l), restaurante e residência universitária (74 mg/l), e outros setores onde foram encontrados teores muito acima do limite superior permitido, como o Centro de Biociências (114 a 122 mg/l), garagem (72 e 85 mg/l) e ginásio poli-esportivo (87 mg/l).

Outros setores analisados mostram a presença de NO³⁻ com concentrações abaixo ou muito próximas do limite permitido, como por exemplo: CCSA – Serviço Social (44 mg/l), ADURN (42 mg/l), Biblioteca Central (47 mg/l), Laboratório de Geologia (42 mg/l), Setor de Aulas I – Bloco F (51 mg/l) e CCHLA (43 mg/l). Por outro lado, alguns setores, como os Setores I e II apresentam valores compatíveis com o padrão da OMS, registrando valores até inferiores (18 mg/l). Pode-se constatar também que não se trata de um problema pontual e restrito ao Campus.





Figura 3- Visualização e integração de todos os dados gráficos e analíticos da área. Em detalhe ao lado à direita o banco de dados geral.

As concentrações de NO3- superiores a 45 mg/l são decorrentes principalmente da falta de saneamento básico em Natal em especial nos conjuntos habitacionais que cercam o campus. Os teores de concentração de NO3encontrados nas áreas adjacentes ao campus, como Mirassol e Conjunto dos Professores, apresentam valores mais baixos porque as águas consumidas ali são resultantes da mistura de águas de poços do sistema público da CAERN com águas da Lagoa do Jiqui, porém se analisarmos somente as águas dos poços destas áreas, encontraremos valores semelhantes aos detectados no Campus.



Figura 4- Análise Espacial das concentrações de nitrato nas águas dos bebedouros do Campus da UFRN explicitando as áreas mais e menos atingidas.

A Figura 4 ilustra o comportamento das concentrações de NO³⁻ nos bebedouros do campus. Observa-se que as maiores elevações estão dispostas no SW da área e os menores índices estão compreendidos no sentido NE. As concentrações de NO³⁻ intermediárias que merecem atenção devido o índice estarem acima do valor recomendado pela OMS intercalam as mesmas. Portanto, a espacialização das concentrações destes teores permite a

adoção ações positivas para facilitar nas tomadas de decisões.

CONSIDERAÇÕES: Os valores detectados no Campus estão muito acima ou próximos do limite permitido, são preocupantes e demonstram que a iniciativa da UFRN de monitorar as águas servidas através dos seus bebedouros deve ter continuidade. A indicação de valores altos de nitratos na área do Campus da UFRN se deve principalmente ao fato que a água ali utilizada é captada diretamente do sub-solo e desta forma traz os teores identificados no próprio aqüífero. Estes valores são de distribuição regional e, como comentado, estão ligados a falta de saneamento da cidade. Ou seja, sua concentração é maior no campus pelo fato das águas dos poços não sofrerem diluição, assim como acontece com as águas captadas nos poços vizinhos ao campus.

A contaminação atinge principalmente as áreas mais habitadas devido ao processo de edificação (fossas) e pavimentação (impermeabilização) e áreas como a do campus universitário, na qual concentra áreas favoráveis à infiltração, encontra-se prejudicada devido à dinâmica do fluxo subterrâneo.

Foi constatado que o Centro de Biociências reunia o maior número de concentrações das amostras e, diante isto, foram tomadas providências no sentido de descobrir as fontes do problema. Ficou comprovado que a origem do abastecimento, oriundo de um poço locado neste Centro, estava impróprio para consumo humano. O poço foi fechado e a rede ligada a outro poço com valores mais baixos. O abastecimento destes bebedouros hoje continua, porém oriundos de outra fonte de melhor qualidade. Nos demais bebedouros, foram tomados medidas no sentido de melhorar estes índices de contaminação.

A base de dados para o Campus Universitário, com representação em mapa dos pontos de controle hidroquímico nos parâmetros em nitrato, através de um monitoramento sistemático, que o trabalho implementou, possibilitará um monitoramento contínuo e sistemático, permitindo que se tomem precauções e se estabeleçam políticas de controle dos padrões de potabilidade e da qualidade da água nas dependências do Campus da UFRN.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Araújo L. P. Análise das relações de risco em saúde pública e qualidade da água na região de Natal (RN) com base em sistema de informação geográfica (SIG).

- Programa de Pesquisa e Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Dissertação de Mestrado, Natal, 2002, 150p.
- Petta, R.A.,; Araujo, L. P. de. (2004) Avaliação da Contaminação do Aquífero em NO3 e incidência de casos mortalidade no município de Natal (RN) com base em um SIG. In: 42° congresso brasileiro de geologia, Araxa. Anais . Sociedade Brasileira de Geologia, 2004. v. S-20, p. 946-946.





AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM SÓLIDOS EM SUSPENSÃO E PERFIS DE SEDIMENTOS DE FUNDO NO LAGO PURUZINHO, AMAZÔNIA OCIDENTAL

Almeida, R. de¹; Oliveira, R. C. de¹; Gomes J. P. de O. ¹, Nascimento E. L. do¹; Carvalho, D. P. de¹; Bastos, W. R. ¹; Bernardi, J. V. E. ¹e Landim, P. M. B. ²

1.Laboratório de Biogeoquímica Ambiental - Universidade Federal de Rondônia
 2. Laboratório de Geomatemática – Universidade Estadual Paulista – Campus Rio Claro – e-mail: bernardi@unir.br

Palavras chave: Mercúrio; sólidos em suspensão; Lago Puruzinho e Amazônia Ocidental

INTRODUÇÃO

Em 1979, o preço do ouro disparou no mercado internacional. Este aumento de preços na Bolsa de Metais de Londres causou uma corrida do ouro na Amazônia que afetou o Equador, o Peru, a Colômbia, a Guiana, a Venezuela, a Bolívia e Guiana Francesa, como também o Brasil (CLEARY, 1992). Estima-se que a atividade de mineração de ouro entre 1979 a 1990 tenha lançado no ambiente amazônico cerca de 2.000 toneladas de Hg. Deste total, 35% foi lançado diretamente nos corpos d'água e o restante 65%, lançado para a atmosfera na forma de vapor (PFEIFFER & LACERDA, 1988). No ambiente o mercúrio pode interagir com o ecossistema aquático e terrestre (VIEIRA & PASSARELLI, 1996). Nos sedimentos aquáticos podem ocorrer processos de metilação do mercúrio, forma química na qual este elemento é tóxico para a maioria dos organismos aquáticos. Podendo bioacumular-se e biomagnificar-se ao longo da teia trófica chegando a afetar também o homem (EHC, 1989).

O mercúrio na Amazônia é fruto das atividades humanas que está associado mais diretamente a dois processos; a queima de floresta para ocupação do solo pela agricultura e a atividade de exploração de ouro de aluvião nas principais sub-bacias da Bacia Amazônica a partir de 1979. Estes dois processos ocorreram ao mesmo tempo na Amazônia (CORDEIRO et al., 2002). A emissão de mercúrio proveniente da queima de floresta é cerca de 6-17 ton/ano (LACERDA, 1995). Entretanto na Amazônia existem poucos estudos que englobem a concentração média regional (*background*) e sua contribuição para contaminação ambiental.

As conseqüências do lançamento de Hg no ambiente aquático, tanto oriunda da atividade garimpeira ou da queima de florestas, podem contribuir em níveis diferentes de contaminação. Desta forma na Bacia do rio Madeira a atividade garimpeira ainda é praticada, principalmente no trecho Porto Velho – Guajará Mirim e, provavelmente, seja ainda hoje a principal fonte de emissão de Hg para este ambiente. Como conseqüência deste processo, o Hg proveniente das áreas de garimpo da bacia do rio Madeira, pode estar sendo transportado para áreas de lago e igarapés de floresta inundada adjacente. O objetivo deste trabalho foi avaliar as concentrações de mercúrio no sólido em suspensão e em perfis de sedimento de fundo do Lago Puruzinho, AM.

MATERIAIS E MÉTODOS Área de estudo

A área estudada está localizada à margem esquerda do rio Madeira (Baixo Madeira) a 20 km da cidade de Humaitá no Estado do Amazonas, região norte do Brasil (Fig. 01). O Lago Puruzinho forma uma área que se apresenta como um lago que se diferencia física e quimicamente das outras partes do igarapé (áreas adjacentes) favorecendo a deposição do sedimento. As coletas foram realizadas em fevereiro 2004 e março de 2005.



Figura 1. Área de estudo destacando o lago Puruzinho e os pontos amostrados.

Coleta

Sólidos em suspensão e perfis de sedimentos

A coleta de sólidos em suspensão foi realizada em 11 pontos distribuídos em uma área de 10 km de extensão. A amostragem dos perfis verticais de sedimento foi realizada em três pontos no centro do lago utilizando tubos de PVC com comprimento de 100 cm e 7,5 cm de diâmetro.

Preparação das amostras e análises

No laboratório as amostras de perfis de sedimentos de fundo foram fatiadas a cada 5 centímetros e, submetidas a um processo granulométrico para utilização da fração <0,074mm, e secas a 50°C. Para a solubilização química e determinação de Hg total utilizou-se a técnica proposta por Bastos *et al*, (1998).

Para controle de qualidade utilizou-se amostra certificada de sedimento estuarino (IAEA - 356). A determinação das concentrações de Hg total foi realizada pela técnica de espectrofotometria de absorção atômica por geração de vapor frio (FIMS-400 Perkin-Elmer).

Em todos os pontos amostrais foram medidos o pH e a condutividade elétrica "*in loco*" na superfície da água.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Lago Puruzinho apresenta características deposicionais em leque aluvionar, tendo ainda condições físico-químicas tais como pH, condutividade elétrica, particulares que podem influenciar na acumulação do Hg em seus sedimentos, servindo não apenas como um local de estocagem deste elemento, mas também como uma via de exportação deste elemento para outros ambientes. As águas do lago Puruzinho apresentaram pH entre 4,6 a 5,8, condutividade entre 8,2 a $9,2\mu$ S.cm⁻¹, oxigênio dissolvido entre 3,1 a 3,8 mg.L⁻¹.

Os valores médios de mercúrio dos perfis de sedimento e mercúrio nos sólidos em suspensão estão sumarizados na tabela 01. Os valores médios de mercúrio do perfil da entrada do lago (P1) e da parte central (P3) apresentaram valores semelhantes entre si. Na saída do lago (P2), foram observados os menores valores.

Tabela 01. Valores médios de Hg (μ g.Kg⁻¹) em perfis no sedimento de fundo e sólidos em suspensão e do Lago Puruzinho.

Ų				
Perfil	Média	D. P.	Mín.	Máx.
P1	53,25	17,31	27,84	93,34
P2	38,67	5,78	26,37	43,96
P3	54,08	12,56	33,77	72,99
S. S*	605,00	194,08	381,48	881,14

*Mercúrio em sólidos em suspensão

O padrão de distribuição vertical das concentrações de Hg nos perfis de sedimento reflete, provavelmente, a entrada recente do Hg oriundo de atividades antrópicas, como uso do solo para agricultura de subsistência e atividades garimpeiras nas áreas adjacentes ao lago Puruzinho. Os valores observados no perfil vertical da entrada do lago apresentaram as concentrações mais elevadas a uma profundidade de 25 cm com posterior decréscimo às profundidades maiores que 30 cm (Fig. 2).

A parte central do lago apresentou os valores mais altos na superfície em relação aos demais perfis. A ampla variação dos valores de mercúrio nos perfis de sedimento (Fig. 2, 3 e 4) pode estar relacionada a um enriquecimento superficial recente do sedimento de fundo.



Figura 2. Concentração de mercúrio em µg.Kg⁻¹ no perfil (P1) de sedimento de fundo na entrada do lago Puruzinho.



Figura 3. Concentração mercúrio em µg.Kg⁻¹ perfil (P3) de sedimento de fundo na parte central do lago Puruzinho.



Figura 4. Concentração de mercúrio em μ g.Kg⁻¹ perfil (P2) de sedimento de fundo saída do lago Puruzinho.

A distribuição longitudinal das concentrações de mercúrio nos sólidos em suspensão apresentou os maiores valores em direção à calha do rio Madeira (fig. 05). Na parte central do lago foram encontrados os menores valores de mercúrio nos sólidos em suspensão. Enquanto que na entrada do lago observa-se os valores de Hg acima dos encontrados na parte central do lago. As concentrações de mercúrio nos sólidos em suspensão na saída do lago podem estar relacionadas aos seguintes fatores: o material



particulado em suspensão que entra no lago na parte superior deste deposita-se na parte central do lago, onde se observa os maiores valores no sedimento de fundo. A saída do lago recebe aporte de sólidos em suspensão de outros dois pequenos igarapés que drenam áreas ocupadas pela agricultura de subsistência.



sólido em suspensão do lago Puruzinho.

CONCLUSÕES

As concentrações de mercúrio nos perfis de sedimento de fundo demonstram uma ampla variação, indicando um enriquecimento recente de mercúrio que pode estar relacionado à contribuição de sólidos em suspensão, oriundos do rio Madeira e da lixiviação de áreas desmatadas, associadas ao uso do solo (agricultura da soja). O perfil longitudinal revelou um aumento nas concentrações de mercúrio nos sólidos em suspensão em direção a calha do rio Madeira, entretanto as concentrações mais elevadas de mercúrio nos sedimentos ocorreram na entrada do lago. Esta diferença pode estar relacionada à sedimentação em leque aluvionar presente.

REFERÊNCIAS

- Bastos, W. R.; Malm, O.; Pfeifer, W. C.; and CLeary, D. Establishimente and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon Brazil. Ciência e Cultura Journal of the Brasilian Association for the Advencement of Science, v. 50, p. 255-260. 1998.
- Cleary, D. A garimpagem de ouro na Amazônia: uma abordagem antropológica. Tradução: Virginia, Rodrigues Malm.ed. Brasileira, Rio de Janeiro. 1992
- Cordeiro, R.C., Turcq B., Ribeiro, M.G., Lacerda L.D., Capitaneo J. Silva, O. A., Sifeddine, A. & Turcq P.M. Forest fire indicators and mercury deposition in an intense land use change region in the Brazilian Amazon (Alta Floresta, MT) The Science of the Total Environment, n. 293, p. 247–256. 2002.
- Environmental Health Criteria Mercury, (EHC) Environmental aspects 86. 1989.
- Lacerda, L. D. Amazon mercury emission. Nature. p. 20 21, n. 374. 1995.
- Pfeiffer, W. C. & Lacerda, L. D. Mercury Inputs into the Amazom, Brasil. Environmental Technology. p. 325-330. 1988.
- Vieira, J. L. F., Passareli, M. M. Determinação de mercúrio total em amostras de água, sedimento e sólidos em suspensão de corpos aquáticos por espectrofotometria de absorção atômica com gerador de vapor frio. Caderno de Saúde Publica, p. 256 – 260. 1996.

UMA COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS ENTRE ÁGUA E SEDIMENTO DE CORRENTE NO RIO SÃO FRANCISCO, RELACIONANDO COM A INFLUÊNCIA DA CMM EM TRÊS MARIAS, MINAS GERAIS, BRASIL

Oliveira M.R.¹ e Horn, H. A².

Instituto de Geociências –UFMG, 31270-901, Belo Horizonte, MG. Maraoliveira900@hotmai.com.
 CPMTC-IGC, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG. Hahorn@ufmg.br.

Palavras-chave: Metais pesados; sedimento de corrente; CMM; Três Marias

INTRODUÇÃO

A área de estudo está localizada na região conhecida como Alto São Francisco, a 276 km de Belo Horizonte, capital de Minas Gerais. A localização geográfica do município é 45°15'50" Latitude Sul e 18°15'12" Longitude.

A cidade de Três Marias está situada ás margens do rio São Francisco, o qual percorre 570km a partir de sua nascente, para chegar ao reservatório da CEMIG, em Três Marias.

O rio São Francisco é um dos mais importantes rios brasileiros. Desde a nascente até a foz, ele corre em território nacional. Sua extensão supera 2.700 Km. Nasce no sudeste do Estado de Minas Gerais e se orienta principalmente norte-sul e deságua na latitude 10° na divisa dos estados de Sergipe e Alagoas. No estado de Minas Gerais, ele drena uma área total de 235.443Km². Ele transporta cerca de 10^{11} m³/ano de água.

Indústria pesada, agropecuária, juntamente à navegação, habitação e tráfego terrestre nas suas margens causam o perigo de uma contaminação da água e dos sedimentos do rio na região.

A população usa a água do rio para fins agrícolas e uso doméstico, além da pesca, que é uma fonte de renda importante nessa região, há prática do turismo nos lagos artificiais.

Uma região que chamou a nossa atenção nos últimos anos foi a área da represa da usina hidrelétrica de Três Marias da CEMIG, que possui elevado valor econômico e social e da Companhia Mineira de Metais (CMM), cuja usina de beneficiamento de metais está à jusante da represa, criando trabalho e renda para os municípios e o estado.

O Lago de Três Marias surgiu do represamento do Rio São Francisco, formado com a construção de uma das maiores barragens de terra do mundo. Teve como principais objetivos a regularização do curso das águas do rio São Francisco nas cheias periódicas, a melhoria da navegabilidade, a utilização do potencial hidrelétrico e o fomento da indústria e irrigação.

Fundada em 1956, a Companhia Mineira de Metais (CMM) é hoje líder mundial na produção de zinco a partir de minério silicatado, com participação de 65% no mercado nacional. As minas de Vazante e de Morro Agudo são responsáveis pelos concentrados de silicatados e sulfetados, respectivamente, que abastecem a planta metalúrgica de Três Marias. Os principais produtos são o óxido de zinco, ligas, lingote, Zn líquido, pó de zinco e ácido sulfúrico.

A CMM utiliza água do rio São Francisco para o processo industrial, resfriamento e refrigeração, produção de vapor e consumo humano (sanitários e restaurante). A água bruta do São Francisco entra no processo de clarificação para remoção de matérias muito finas, sólidos suspensos e impurezas resultantes do contato com o ar e a terra, que depois de passar pelo processo convencional de tratamento de água, como a coagulação, floculação e decantação, esta água retorna para o mesmo rio.

Os efluentes líquidos são principalmente os industriais e esgotos sanitários. Os primeiros passam por uma estação de tratamento de efluentes industriais antes de irem para o rio São Francisco. O esgoto sanitário é tratado pelo sistema de fossas sépticas e tratamento residual dos sanitários, e, juntamente com o esgotamento do refeitório, depois passado pela fossa séptica, seguem juntos para as lagoas de bioacumulação. Posteriormente tudo retorna para o rio São Francisco e córrego Barreiro Grande.

As águas pluviais que não estão em contato com a unidade industrial deságuam no córrego Barreiro Grande. Outros locais, como a hidrometalurgia, ustulação e fábrica de ácidos tem suas águas pluviais encaminhadas para um tanque de onde são bombeadas para o sistema de tratamento de efluentes líquidos industriais.

As emissões atmosféricas são os SOx e material particulado através das chaminés que possuem como sistema de controle os filtros de mangas.

Estudos anteriores realizados por alunos da "Fachhochschule München" em 1991 na região da represa e da zona de influência da CMM, no rio São Francisco, constataram índices de metais pesados que variavam com o tipo de atividade instalada nas margens do rio, revelando a grande influência antrópica na qualidade da água. Também em 2002, a organização Greenpeace apontou em Três Marias, a ocorrência, em 1999, de contaminação pelos elementos Zn, Cd, Cu e Pb, tendo como causa as áreas de deposição de resíduos de metalurgia. Sabe-se que, recentemente, algumas medidas mitigadoras foram adotadas para reduzir ao máximo os impactos verificados naquela época, principalmente pela CMM, em função da adequação ao sistema de licenciamento ambiental realizado pela FEAM em Minas Gerais.



Porém, estudos mais detalhados não foram realizados posteriormente para se verificar a evolução dos níveis de contaminação por metais pesados e pouco se sabe ainda sobre a biodisponibilidade ou a interação do sedimento e o material particulado nas águas dos rios que banham a cidade de Três Marias até a jusante da CMM.

Dessa forma, este trabalho apresenta as análises dos metais pesados Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em dois compartimentos ambientais: as águas fluviais e o sedimento de corrente no rio São Francisco, à montante e jusante de Três Marias.

O percurso até a área de estudo é feito a partir de Belo Horizonte, pela rodovia BR-040, até o km 284 em Três Marias (trecho Belo Horizonte- Brasília), andando-se mais 2 km desde a sede do município. A partir daí, percorre-se o rio São Francisco com barco, numa faixa de 5.000 metros, que vai desde vertedouro da barragem até a ilha Barra do Retiro.

O clima da área apresenta temperatura média anual de cerca 24°C, com predominância de temperaturas elevadas na região durante quase todo o ano. Com relação às precipitações, os totais pluviométricos anuais são em média 1.022 mm, com regime pluviométrico típico das regiões de clima tropical A região se enquadra na tipologia climática de Köppen, como Aw, clima tropical chuvoso, quente e úmido, com inverno seco e verão chuvoso (Menezes et al., 1978).

O relevo da região é caracterizado como plano e com algumas áreas dissecadas resultantes de processos morfoclimáticos associados ao condicionamento geológico. Assim, a área está inserida na Depressão São Franciscana (Euclydes & Ferreira, 2001). A vegetação nativa da região é constituída predominantemente pelo cerrado, constituindo-se principalmente de gramíneas, arbustos e árvores de médio porte. São comuns na região as ocorrências de veredas. Atualmente nas regiões mais planas o cerrado vem sendo substituído por pastagens e áreas de cultivo mecanizado, ou mesmo devastadas para a prática de silvicultura.

Quanto ao tipo de solo da região o CETEC (1983) classificou o solo da área como cambissolo com A moderado, textura média a argilosa e solos litólicos A fraco e moderado, textura indiscriminada, ambos distróficos. Estes solos apresentam baixa fertilidade natural, que, aliada a falta d'água e a susceptibilidade a erosão, limitam a utilização dos solos.

A região estudada possui litologias da Formação Três Marias descritas por Chiavegatto (1992) como uma seqüência de arcózios cinzas de granulometria predominantemente muito fina a fina, intercalados com siltitos cinza-esverdeados e/ou violáceos. A Formação Três Marias é recoberta discordantemente, de forma erosiva, pela Formação Areado (Cretáceo Inferior) e por depósitos sedimentares cenozóicos indiferenciados.

Os trabalhos de campo envolveram amostragens de água e sedimentos de corrente referente ao verão de 2003/2004, segundo o Standard Methods for the Water and Wastewater (APHA 1992) e Guia de Coleta e Preservação de Amostras de água da CETESB (1988). Os pontos foram selecionados de forma a atender a necessidade de determinação e variação dos parâmetros físico-químicos da água e sedimentos de corrente afetados ou não pelas atividades desenvolvidas ao longo do rio São Francisco na área de estudo.

As amostras dos sedimentos foram coletadas até 30 cm de profundidade. Foram retirados dos leitos dos rios, evitando-se amostrar locais com águas estagnadas e também próximas às áreas internas das curvas dos rios, pois nesses locais a concentração dos metais tende a ser natural. Coletou-se cerca de 2 kg de sedimento por ponto de amostragem. As amostras coletadas foram condicionadas em sacos plásticos de boca larga. Ao se colocar as amostras nesses sacos plásticos esperou-se a decantação do sedimento e a separação da água. Essa água foi descartada sem a perda de material sólido.

A amostragem de água foi efetuada em garrafas plásticas transparentes de 2 L, previamente lavadas com HNO_3 0,1N e água destilada. No local de coleta mergulhou-se a garrafa a aproximadamente 15 a 30 cm, com a boca do frasco contra a corrente, enchendo-a até a metade. Essa água foi utilizada para enxágüe e depois dispensada. Após essa operação, mergulhou-se o frasco, completando-o por inteiro, deixando apenas um pequeno espaço vazio para a homogeneização da amostra.

Paralelamente, no local da amostragem, foram medidos a condutividade e pH (aparelho Digimed, DM 20) da água.

As amostras de sedimento foram secas em estufa e completada a secagem, as amostras foram peneiradas em um sistema de peneiras de nylon durante 20 minutos (Laboratório Mineral de Processamento do CPMT/UFMG) em frações granulométricas distintas e somente a mais fina foi utilizada para a análise. Os métodos para o estudo ambiental devem ser suficientes para extrair apenas o material adsorvido nas amostras e não aquele que faz parte da estrutura cristalina de seus minerais ou outras partículas. O processo da abertura da amostra foi realizado no Laboratório da Lakefield Geosol Laboratórios Ltda e a análise dos metais pesados foi pelo aparelho de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). Os limites de detecção para os elementos analisados são apresentados na tabela 1.

Tabela 1- Limite de detecção para os metais analisados em sedimento de corrente pelo método de Absorção

Atomica (Lakefield Geosol 2005).							
ELEMENTOS	Cd	Co	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
Limite de	1	2	2	2	2	5	2
detecção							
(ppm)							

Os metais na água foram diretamente analisados no Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, de Argônio (ICP-AES), equipamento Spectroflame M DOS tipo FMV 05/S/N 06/089 e os elementos maiores, Na e K foram analisados por um Fotômetro de Chama, equipamento Fotômetro de Chama Digital, marca Micronal modelo B462, numa faixa de medição de K variando de 0 a 100, resolução de leitura 0,01 e faixa de medição de Na variando de 0 a

100, resolução de leitura 0,01. Essas análises foram feitas no laboratório de geoquímica do CPMT/UFMG.

em água ICP (Laboratório do CPMT/UFMG 2005).										
Elementos	Al	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Limite de	1	0,5	0,5	0,1	0,5	0,1	0,01	0,5	0,1	0,5
detecção										-
(ppm)										

Tabela 2- Limite de detecção para os metais analisados em água ICP (Laboratório do CPMT/UFMG 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os metais pesados na água nos pontos analisados foram abaixo do limite de detecção do aparelho no mês de dezembro. A faixa de pH é bastante próxima da neutralidade (6,4 a 7,2), estando dentro do estabelecido pela DN COPAM 10/86, que estabelece valores de 6,0 a 9,0 para águas de todas as classes. Apenas o ponto (LMK16) possui valor mais baixo, com 5,2. Este ponto localiza-se próximo a captação de água da CMM, e, no dia da amostragem de água, observou-se um grande acúmulo de matéria orgânica, o que pode ser a causa da acidez da água.

O pH é um dos principais fatores determinantes de especiação geoquímica dos metais, sua distribuição entre as fases dissolvida e particulada, e, conseqüentemente, sua maior ou menor disponibilidade (Jenne & Luoma 1975: in Laybauer 1995). Em pH básico são freqüentes as formas particulada e coloidal dos metais, o que favorece a decantação desses, para o compartimento sedimentar, onde podem ficar retidos e poucos biodisponíveis. Já em ácido, predominam as formas iônicas do metal, na fase dissolvida.

O alumínio, o ferro e o manganês são considerados importantes constituintes dos solos e substratos rochosos, podendo ser considerados constituintes naturais das águas que drenam o território mineiro. Estes elementos estão em desacordo com o estabelecido pela DN COPAM 10/86 em quase todo o território mineiro. Contudo, os valores extremamente elevados denotam a interferência das atividades antrópicas. No caso do alumínio, o aumento de sua concentração está associado com o período de chuvas e, portanto, maior turbidez. A média desses elementos foi de 1,229 mg/L, 0,792 mg/L e 0,158 mg/L respectivamente para o Al, Fe e Mn.

Os elementos Ca, Mg, K e Na são facilmente lixiviados sob condições de intemperismo intenso e são altamente solúveis, o que torna comum que suas concentrações sejam maiores em período de chuva. Suas médias foram de 6,521 mg/L, 2,448 mg/L, 1,803 mg/L e 2,360 mg/L, respectivamente para o Ca, K, Mg e Na.

Na segunda campanha de verão, os pontos que apresentaram pH mais baixo, dando um caráter levemente ácido a estas águas foram os pontos LMK57, LMK62, LMK23 e LMK83. O ponto LMK57 caracteriza uma surgência d'água na margem esquerda do rio São Francisco, no ponto LMK62 também foi constatada a presença de muita matéria orgânica, o que pode ser a causa dessa acidez, sendo o mesmo verificado no ponto LMK83, que se localiza no lago da CEMIG. Os valores das duas campanhas apresentaram médias de concentrações bem próximas, com exceção do Si, que na primeira campanha foi mais elevado.

O relatório do CETEC (1980), com o objetivo de estabelecer normas e padrões adequados às características do Brasil, em termos de poluição ambiental por metais pesados na água, apresentou resultados do monitoramento no período entre 1979 a 1980 na água, onde um dos pontos localiza-se no rio São Francisco, a jusante da barragem de Três Marias, no local tema desta tese de doutorado.

O monitoramento na área foi realizado pelo CETEC na época em que a CMM lançava toda a lama proveniente dos filtros utilizados no processo industrial e em cuja composição encontrava-se o zinco em maior proporção no próprio terreno da fábrica, sem critérios adequados. Assim, a análise dos afloramentos de águas, nas margens do rio São Francisco, que porventura recebiam os efluentes líquidos que percolavam o terreno contaminado pela lama e que acaba por atingir o nível d'água, apresentaram valores de pH=3,5 e concentração de zinco entre 1.500 a 1.920 mg/L.

As concentrações de metais pesados encontrados no rio São Francisco foram, em geral, inferiores aos padrões DN COPAM 10/86. Porém, pelos resultados levantados, o único metal que apresentou variações com possibilidades de comprometer a comunidade aquática do rio é o zinco. Na estação 1, (fig. 1), conclui-se sobre a ausência de influência da CMM neste local. As concentrações ali medidas representam, provavelmente, aquelas encontradas naturalmente nas águas do rio.



Figura 1- Distribuição dos pontos de amostragem de água e sedimento de corrente.

A partir da estação 2, situada na área de influência direta da CMM, observa-se um aumento nas concentrações de zinco detectadas na margem direita do



rio, ou seja na parte que recebia diretamente os lançamentos de efluentes. Fato similar ocorreu nas estações 3 e 4, sendo que na estação 4 ocorrem as maiores concentrações desse elemento, 1,44 a 1,46 mg/L. No relatório, três pontos importantes foram levantados, a persistência de concentrações anômalas de zinco na margem direita do rio, a ocorrência das maiores concentrações na estação 4, a mais distante dos locais de lançamento, e a verificação desses fenômenos em períodos de elevada pluviosidade, dezembro a fevereiro. A primeira observação mostrou que não ocorre uma diluição dos efluentes em toda a massa d'água do rio, mas preferencialmente na margem direita, e que este fenômeno persiste além da estação 4. A segunda indica a existência de áreas de acúmulo de efluentes após a confluência com o ribeirão Consciência e a terceira salienta que as condições críticas, quanto às concentrações elevadas de zinco nas águas do rio, coincidem com o período de chuvas.

Comparando-se os valores obtidos pelo CETEC com os de hoje observa-se que, na época de chuva, nenhum ponto apresentou valores tão altos.

Para os sedimentos foram selecionados 10 pontos para análises de metais pesados correspondente da mesma campanha de amostragem da água. Os resultados mostraram que a concentração do cádmio, em três pontos, obteve valores acima do limite de detecção do aparelho, que são os pontos LMK42, LMK20 (maior valor) e LMK19. Esses pontos correspondem, respectivamente, ao ponto de coleta dentro da Fábrica no córrego Consciência, antes de receber os efluentes, a confluência com o córrego Consciência e ao ponto de retorno da água depois de tratada, vinda da CMM. Como não existe nenhuma legislação estabelecendo padrões para sedimentos é comum recorrer à literatura, que, pela CETESB (1988), estabelece teor de até 5 ppm de Cd no sedimento. Comparando-se a este valor os pontos acima, observa-se que estes estão com valores bem altos.

O cobalto apresentou concentrações variando de 6 ppm a 12 ppm, o que está dentro do indicado na bibliografia, pela qual, que segundo Turekian (1961), a média deste metal em sedimentos de corrente é de 12 ppm, valor no qual se enquadra a área de estudo.

A concentração de cobre em sedimentos pode chegar a 35 ppm, segundo Turekian (1961). Na área de estudo, os pontos LMK33, LMK42 e LMK20 (mais alto) ultrapassaram este valor, podendo estar correlacionado ao Cd. O ponto LMK33 está localizado no córrego Barreiro Grande, o qual recebe todo esgoto da cidade e sua concentração alta em Cu pode estar relacionada a este fato. O cromo tem concentração média de 7,64 ppm nos sedimentos segundo Turekian (1961) e todos os pontos da área de estudo apresentaram valores mais altos, sendo o maior o ponto LMK37, seguido pelo LMK33. O ponto LMK37 localiza-se no córrego Consciência, em área com característica rural, fora da influência urbana de Três Marias.

Os valores do níquel nos pontos amostrados variaram de 9-26 ppm, e o maior valor foi no ponto LMK33.

Para o chumbo os pontos mais altos foram o LMK20, LMK42 e LMK19 e LMK14, mostrando uma correlação positiva com o Cd. Nos sedimentos, segundo Turekian (1961), a sua concentração varia de 17 a 27 ppm, estando os valores destes pontos bem acima dessa média.

O zinco tem concentração média de 95 ppm, segundo Turekian (1961). Na área de estudo, os pontos que estão bem acima da média são os mesmos que apresentaram valores altos de Pb e Cd.

Comparando-se os resultados de água e sedimento verifica-se a concentração dos metais pesados no compartimento sedimento ainda é elevada, podendo funcionar para o ambiente como reservatório ou fonte de metais pesados para o meio aquoso (Forstner & Wittmann, 1981). Isto mostra que a água funciona como meio vetor dos metais pesados, estando estes concentrados nos sedimentos por processos físicoquímicos.

Este trabalho faz parte de uma tese de doutorado, onde pretende entre outras, coisas avaliar os mecanismos de transferências do zinco e cádmio na interface águasedimento.

REFERÊNCIA

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). 1992. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 18 ed. Washington, EUA. p. 3-103.
- CETEC. 1980. Estudos de metais pesados no estado de Minas Gerais. Relatório final. Belo Horizonte. 151p.
- CETEC. 1983. Diagnóstico Ambiental do Estado de Minas Gerais. 1v. Belo Horizonte. 158p.
- CETESB. 1988. Guia de coleta e preservação de amostras de água. 1 ed. São Paulo. 149 p.
- Chiavegatto, J. R. S. 1992. Análise Estratigráfica das Sequências Tempestíticas da Formação Três Marias (Proterozóico Superior) na porção meridional da Bacia do São Francisco. Dissertação de mestrado, Curso de Pós-Graduação em Geociências da UFOP, Ouro Preto, M.G. 216p.
- CENTRO DE PESQUISA MANOEL TEIXEIRA-CPMT/UFMG. 2005. Descrição da aparelhagem usada para a análise dos elementos. Laboratório de Geoquímica. UFMG. Belo Horizonte. MG.
- Euclydes, H. P.& Ferreira, P. A 2001. Bacia do Alto São Francisco. Recursos Hídricos e Suporte Tecnológico a Projetos Hidroagrícolas. RURALMINAS. Viçosa, M.G. 263p.
- Förstner, U; Wittmann, G. T. W. 1981. Metal Pollution in the Aquatic Environment. 2ed. Berlim. Springer-Verlag. 486 p.
- LAKEFIELD GEOSOL LABORATÓRIOS LTDA. 2005. Descrição da preparação e determinação dos elementos analisados. Belo Horizonte.MG.
- Laybauer, L. 1995. Análise de transferência de Metais Pesados em águas e sedimentos fluviais na região das Minas de Camaquã, R.S.- Dissertação de mestrado, curso de Pós-Graduação em Geociências da UFRGS, Porto Alegre, R. S. 164p.
- Menezes Filho, N. R.; Matos, G. M. M. ; FERRARI, P.G. 1978. Projeto Três Marias. Belo Horizonte. Convênio DNPM/CPRM. 338 p.(relatório final).



AVALIAÇÃO DOS ASPECTOS ABIÓTICOS DAS ÁGUAS SOBREJACENTES A PLATAFORMA CONTINENTAL AMAZÔNICA – NORTE DO BRASIL

Siqueira, G.W¹.; Rosa, C.F.da¹.; Pereira, S.F.P¹.; Mescouto, C.S.T¹.; Silva, E¹.; Santos, S.M¹ & Luckzeninsk, E²

1-Laboratório de Química Analítica e Ambiental (LAQUANAM), Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará. Av. Augusto Corrêa n⁰ 1, Campus Universitário do Guamá, CEP: 66075-100, Belém-Pará-Brasil. E-mail: <u>gilmar@ufpa.br</u>

2- Curso de Graduação em Oceanografia, Departamento de Geologia, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará. Av. Augusto Corrêa n⁰ 1, Campus Universitário do Guamá, CEP: 66075-100, Belém-Pará-Brasil.

Palavras-chave: nutrientes inorgânicos, parâmetros físico-químicos, plataforma continental amazônica.

INTRODUÇÃO

A Plataforma Continental Amazônica localizada na região norte brasileira, é um ambiente fortemente influenciado pela descarga de água fluvial do Amazonas. O rio Amazonas descarrega anualmente mais de 6 trilhões de metros cúbicos de água doce, 1 bilhão de toneladas de sedimentos e em torno de 1 bilhão de toneladas de material dissolvido nessa plataforma (Meade, et al., 1985). Essa descarga resulta em uma grande variação nos parâmetros físico-químicas e, por conseqüência, na distribuição de nutrientes inorgânicos dissolvidos conforme podem ser observados em trabalhos realizados por Siqueira (2001) e Siqueira et al., (2003) para essa plataforma.

A Plataforma Continental Amazônica se encontra sob a influência da Corrente Norte do Brasil, que transporta grande quantidade de águas quente e flui para noroeste ao longo da costa (Geyer & Kineke, 1995 e Castro Filho & Miranda, 1998). As massas de águas mais importantes na região, de acordo com (Gibbs, 1970; 1972), são: Água do rio Amazonas: com temperatura entre 27,5°C e 29,5°C, salinidade zero e turbidez moderada, localiza-se principalmente na camada superficial, próximo à foz do rio; Água oceânica, caracterizada por apresentar temperatura entre 24ºC e 29ºC, salinidade entre 36 e 36,5 e baixa concentração de sedimentos em suspensão, é a massa de água transportada pela Corrente Norte do Brasil; Água Central do Atlântico Sul (ACAS), com temperatura abaixo de 18ºC e salinidade entre 35 e 36, pode ser encontrada além da isóbata dos 30 metros de profundidade nas camadas mais profundas.

Segundo Riley & Chester, (1989), o ciclo do nitrogênio caracteriza-se por seis fases: 1) amonização; 2) nitrificação; 3) assimilação do nitrogênio; 4) desassimilação; 5) redução de nitratos e desnitrificação; e 6) fixação do nitrogênio. O presente trabalho teve como objetivo estudar a distribuição dos compostos nitrogenados dissolvidos (nitrato, nitrito e amônia) e parâmetros físico-químicos nas águas da região compreendida entre os cabos Orange e Norte (AP).

METODOLOGIA

Foram selecionados 12 pontos de coleta ao longo da plataforma entre as isóbatas de 19 a 100 m (47°52'18''W - 4°19'06''N e 51°04'24''W - 2°16'12''S; Fig 1). A amostragem foi realizada por ocasião da reunião da

Comissão Oceanográfica Operação Norte III do Programa REVIZEE (Programa de Avaliação do Potencial Sustentável dos Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva) com o apoio da CIRM (Comissão Interministerial para os Recursos do Mar) e MMM (Ministério do Meio Ambiente), em junho de 1999. As coletas foram realizadas a bordo do NOc "Antares" da Diretoria de Hidrografia e Navegação da Marinha de Guerra do Brasil.



Figura 1: Localização dos pontos na região de estudo.

Os procedimentos de coleta obedeceram a recomendações e critérios preconizados por Grasshoff *et al.*, (1983) e Aminot & Chaussepied (1983). As amostras de águas superficiais e profundas foram coletadas através de uma Rosette acoplada a um CTD, constituída por um conjunto de 12 garrafas do tipo Niskin com capacidade de 5 litros. Os dados de profundidade, temperatura e salinidade foram registrados "*in situ*" através de perfilador CTD de marca Seabird SBE 9-plus. O limite da zona eufótica foi obtido com auxílio de um disco de Secchi (ϕ =30 cm).

Os teores de oxigênio dissolvido foram determinados pelo método de Winkler descrito por Grasshoff et al., (1983). A porcentagem de saturação do oxigênio dissolvido na água foi obtida posteriormente, correlacionando-se os dados de temperatura e salinidade, utilizando-se a International Oceanographic Tables (UNESCO, 1973). As medidas de pH foram efetuadas em um pH-metro modelo B-375 da Micronal.

As amostras destinadas à determinação dos nutrientes inorgânico dissolvido (nitrato, nitrito e amônia) foram primeiramente filtradas através de filtro GF/C de 0,45µm e porosidade média de 0,7µm, sob pressão de 200mm de Hg. Os filtrados foram recolhidos e divididos em alíquotas, as quais foram acondicionadas em frascos de polietileno de 250mL e mantidas congeladas a -22 °C até o momento das análises, de acordo com procedimento padrão descrito por Grasshoff *et al.*, (1983).

Para determinação das concentrações desses nutrientes foram utilizados os métodos absorciométricos segundo protocolos analíticos de Grasshoff et al., (1983) e Aminot & Chaussepied (1983). Todas as vidrarias para as análises foram colocadas em solução de ácido nítrico a 10% (v/v) por 24 horas, e enxaguadas abundantemente em água destilada e deionizada. As dosagens foram sempre feitas em duplicatas; os padrões utilizados foram preparados a partir de reagentes de grau analítico (p.a), e os valores foram obtidos empregando-se 0 espectofotômetro Micronal B382 para a leitura dos nutrientes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A transparência da água da região da plataforma estudada estimada pelo disco de Secchi oscilou entre 1,6 a 22 metros. As águas da região da plataforma estudada apresentaram uma transparência relativamente baixa, com exceção das estações oceânicas (pontos 2, 8 e 7) que se encontram fora do alcance da carga de sedimentação fluvial. Tal fato parece indicar que o material em suspensão, que está sendo transportado pelo rio Amazonas e em menor grau pelo rio Pará, é depositado gradativamente na plataforma mais interna e média.

De uma maneira geral, a região da plataforma estudada a distribuição da temperatura seguiu modelo de áreas de baixas latitudes, como típicas de regiões oceânicas em zonas tropicais. Esse parâmetro variou entre 26,27 a 28,08°C (Fig. 2).



Figura 2: Perfil vertical da temperatura na coluna de água.

A temperatura das águas determinada não apresentou variação espacial significativa (desvio padrão=0,6 para superfície e fundo), sendo que, as temperaturas mais elevadas foram encontradas próximas à costa. As estações situadas na região intermediária da plataforma (isóbata entre 40 a 55 m), apresentaram uma variação térmica moderada, de 0,38 a 1,38 °C. Já nas estações mais distantes da costa (isóbata > 70 m), a variação foi mais acentuada, com uma amplitude de 1,59 a 2,04 °C. As pequenas oscilações observadas nas águas superficiais estiveram sujeitas à influência das condições climáticas regionais, bem como à ação das correntes de ventos. Pesquisas realizadas por Limeburner et al., (1995) e Geyer et al., (1996) na Plataforma Continental Amazônica indicam que a variação de temperatura superficial dessas águas é muito pouco pronunciada (de 27 a 28°C) durante o período anual observado.

A salinidade apresentou uma acentuada variação espacial, oscilando de 4 para 36,4 ups na superfície e de 26,4 para 36,4 ups no fundo (Fig. 3). O maior valor para salinidade (36,4 ups) foi encontrado na estação 7, localizada na porção mais externa da plataforma (isóbata > 70 m). A influência das águas oriundas do sistema amazônico sobre a plataforma pôde ser notada, principalmente nas estações próximas à zona mais costeira.



Figura 3: Perfil vertical da salinidade na coluna de água.

Foi observada também a presença da pluma estuarina do rio Amazonas em toda área da plataforma estudada, estendendo-se para o mar e em direção a noroeste ao longo da costa. Segundo Gibbs (1970) e Geyer & Kineke (1995), a pluma de água doce localizada na Plataforma Continental Amazônica apresenta baixa salinidade e densidade, e se estende por muitos quilômetros em direção ao alto-mar, cerca de 200 km, a partir de sua foz e por 1.000 km na direção noroeste. Essa pluma é definida como uma região com salinidade inferior a 35,5 ups, e que apresenta valores típicos de espessura entre 3 a 10 m e largura entre 80 a 300 km (Lentz & Limeburner, 1995). É a mais extensa pluma estuarina identificável no oceano, principalmente durante períodos de descarga de água doce, dominando a hidrografia da Plataforma Continental Amazônica (Curtin, 1986 e Curtin & Legeckis, 1986). Pode-se observar uma relação direta (r de pearson=0,8293) entre a salinidade e a profundidade, uma



vez que as menores profundidades estão localizadas mais próximas da costa, e sendo assim, sofre maior influência das águas fluviais.

Na superfície, o oxigênio dissolvido variou de 4,0 para 6,0 ml.L⁻¹, enquanto que no fundo o intervalo foi de 2,0 a 4,7 ml.L⁻¹ (Fig. 4). Em se tratando de águas mistas a salinas, todas as estações amostradas apresentaram boas concentrações de oxigênio na camada superficial. Contudo, houve locais de amostragem de fundo, onde os percentuais de saturação foram baixos; é o caso da estação 2 com 44,7% e a estação 11 com 53,3% de saturação. De maneira geral, o oxigênio presente nas camadas de fundo é consumido durante os processos de oxidação da matéria orgânica produzida nas camadas superficiais e também nos sedimentos. De acordo com Aller et al., (1986), na região interna da Plataforma Continental Amazônica, ocorre uma acumulação rápida seguida de uma ressuspensão dos sedimentos de fundo, o que causa um aumento nos níveis de oxigênio dissolvido no sistema local.



Figura 4: Perfil vertical do OD na coluna de água.

Nas camadas de águas superficiais, o pH variou de 7,7 para 8,5, com valores médios de 8,1 e desvio padrão de 0,2. Já nas camadas mais profundas, a variação foi ainda menor, de 8,0 a 8,2 com média de 8,1 e desvio padrão igual a 0,1 (Fig. 5). Esse caráter alcalino se deve aos carbonatos presentes no ambiente. De maneira geral, registrou-se nesse trabalho grande uniformidade nos seus valores, sugerindo um equilíbrio entre os íons ácidos e básicos, mostrando um perfeito tamponamento para região da plataforma estudada. O conhecimento do pH da água do mar tem uma grande importância em biologia marinha, já que muitos fenômenos biológicos podem ser regulados pelo mesmo (Lozano, 1978). O pH está intimamente relacionado com o sistema CO₂ – H₂O, formando H₂CO₃, o qual, por sua vez, reage para formar carbonatos e bicarbonatos (Sverdrup, 1959; Riley & Chester, 1989; Chester, 1990; Millero, 1996). Ainda para esse autores, esses compostos agem como tampão, fazendo com que o pH varie entre 7,5 e 8,4 no ambiente marinho.



Figura 5. Perfil vertical do pH na coluna de água.

Com relação aos compostos nitrogenados, os teores oscilaram entre 1,26 a 9,22 μ mol/L de nitrato; 0,09 a 0,01 μ mol/L de nitrito e 0,10 a 0,68 μ mol/L de amônia (Figs. 6,7 e 8).



Figura 6: Perfil vertical do nitrato na coluna de água.



Figura 7: Perfil vertical do nitrito na coluna de água



Figura 7: Perfil vertical do amônio na coluna de água





De certa forma, a noroeste da Plataforma Continental Amazônica é caracterizada com águas sobrejacentes ricas em compostos nitrogenados dissolvidos oriundos da descarga fluvial do rio Amazonas, sugerindo um favorecimento ao desenvolvimento da biomassa fitoplânctonica na região. Gibbs (1972) e Millimam & Boyle (1975) mostraram que o rio Amazonas é muito importante para o estoque de nutrientes na plataforma, porém algumas evidências quantitativas reconhecem o relativo suprimento de nutrientes inorgânicos dissolvidos a partir do rio e também por fontes advectivas. Para DeMaster & Pope (1996), os altos valores de nutrientes Plataforma Continental do Amazonas são na provavelmente um resultado das ressuspensões de sedimentos de fundo por corrente de marés que é atuante nessa região.

CONCLUSÕES

A variação da transparência das águas observada esteve associada à carga sedimentar oriunda do rio Amazonas. A variação da temperatura das águas seguiu modelo de regiões de baixa latitude. Os resultados de salinidade mostraram a clara influência da descarga fluvial do rio Amazonas apresentando baixos valores de salinidade nas águas superficiais, também se observou à penetração de uma cunha salina pelas camadas mais profundas em direção ao continente. Os teores de oxigênio dissolvido e seus percentuais de saturação mostraram que a região da plataforma investigada vai de baixa saturação à supersaturada. O pH manteve-se sempre alcalino demonstrando um perfeito sistema tampão no ambiente estudado. Pelos dados gerados para os compostos nitrogenados pode-se afirmar que a descarga fluvial do rio Amazonas funciona como um grande fertilizador da região a noroeste da Plataforma Continental Amazônica.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e Naturais da Universidade Federal do Pará, não podemos deixar de reconhecer a dedicação e o empenho de toda tribulação do Navio Oceanográfico Noc "ANTARES" da Diretoria de Hidrografia e Navegação (DHN) da **MARINHA DE GUERRA DO BRASIL** nas coletas das amostras na região de estudo.

REFERÊNCIAS

- Aller, R. C.; J. E. Mackin & R. T. Cox. 1986. Diagenesis of Fe and S in Amazon inner shelf mud's: apparent dominance of Fe reduction and implications for the genesis of ironstones. Cont. Shelf. Res., 6:263-289.
- Aminot, A & M. Chaussepied. 1983. Manual des analyses chimiques en milieu marin. CNEXO. Brest, 395pp.
- Castro Filho, B. M & L. B. Miranda. 1998. Physical oceanography of the western Atlantic Continental Shelf located between 4°N and 34°S. The Sea: John Wiley, 11:209-251.
- Curtin, T. B & R. V. Legeckis. 1986. Physical observation in the plume region of the Amazon River during peak discharge-II. Surface variability. Cont. Shelf. Res., 6(1/2): 31-51.

- Curtin, T. B. 1986. Physical observation in the plume region of the Amazon River during peak discharge-II. Water masses. Cont. Shelf. Res., 6(1/2): 57-71.
- DeMaster, D. J & R. H. Pope. 1996. Nutrient dynamics in Amazon shelf water: results front AMASSEDS. Con. Shelf Res., 16(3):263-289.
- DeMaster, D. J & R. H. Pope. 1996. Nutrient dynamics in Amazon shelf waters: results from AMASSEDS. Cont. Shelf. Res., New York. 16 (3): 263-289.
- Geyer, W. E & G. C. Kineke. 1995. Observations of currents and water properties in the Amazon frontal zone. J. Geoghys. Res., 100(2):2391-2400.
- Geyer, W. R.; R. C. Beardsley.; S. J. Lentz.; J. Candela.; R. Limeburner.; W. E. Jhons.; B. M. Castro Filho & I. D. Soares. 1996. Physical oceanography of the Amazon shelf. Cont. Shelf. Res., 16:575-616.
- Gibbs, R. J. 1972. Circulation in the Amazon river. Geochim. Cosmischim. ACTA. 36:1061-1066.
- Gibbs, R. J., 1970. Circulation in the Amazon river estuary and adjacent Atlantic Ocean. J. Mar. Res., 28: 113 123.
- Grasshoff, K.; M. Erhardt & K. Kremiling. 1983. Methods of seawater analysis. Weinheim Verlag-Chimie. 419p.
- Lentz, S. J. & R. Limeburner. 1995. The Amazon river plume during AMASSEDES: Spatial characteristics and salinity variability. J. Geoghys. Res., New Haven, 100(2):2355-2375.
- Limeburner, R.; R. C. Beardsley.; I. D. Soares.; S. J. Lentz & J. Candela. 1995. Langrangian flow observations of the Amazon river discharge into the North Atlantic. J. Geoghys. Res., 100(2):2401-2416.
- Meade, R. H.; T. Dunne.; U. M. S. Richey & E. Salati. 1985. Storage and remobilization of suspended sediment in the lower Amazon river of Brazil. Science, 228:488-490.
- Millero, J. F. 1996. Chemical Oceanography. 2 Ed. New York: CRC Press, 450p.
- Millimam, J. D & E. A. Boyle. 1975. Biological uptake of dissolved silica in the Amazon river estuary: Science, v. 189. p: 995-997.
- Riley, J. P & R. Chester. 1989. Introducción a la Química Marina. México: A.G.T, 457pp.
- Siqueira, G. W. 2001. Parâmetros ambientais das águas costeiras a noroeste da Plataforma Amazônica, entre as latitudes de 04 20 00 N e longitude 01 40 00 N. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul. Curitiba/PR. p. 1-7.
- Siqueira, G. W.; W. N. Lima.; A. S. Mendes.; F. M. Aprile & A. J. Darwich. 2003. Aspectos Hidroquímicos das águas sobrejacentes à Plataforma Continental do Amazonas entre os cabos Orange (AP) e Maguari (PA). Boletim do Laboratório de Hidrobiologia. São Luis/MA, p: 05-20.
- Sverdrup, H. U; M. W. Johnson & R. H. Fleming. 1959. The Ocean: their Physics, Chemistry and General Biology. New York: 1087p.
- UNESCO., 1973. International Oceanographic Table. Opeat Britain Wormy, 2, 141pp.



DETERMINAÇÃO RÁPIDA DE NITRITO, AMÔNIA, FÓSFORO E SULFETO EM ÁREAS DE AMBIENTE ANAERÓBICO.

Vaquera, A.¹; Boaventura, G. R.²; Guimarães, R. H. E.³

1. Universidade Federal do Pará, Universidade de Brasília, Campus Universitário do Guamá, caixa postal 1611, Belém, Pará,

CEP 66000-000, vaquera@ufpa.br 2. Universidade de Brasília, grbunb@unb.br

3. Universidade Federal do Pará, ebatahideki1983@yahoo.com.br

Palavras-chave: micro-nutrientes, colorimetria, ambiente anaeróbico.

INTRODUÇÃO

As principais espécies inorgânicas do nitrogênio, isto é, o nitrato, nitrito e amônia, junto com o fosfato (a espécie normalmente encontrada nas águas naturais) constituem o conjunto de nutrientes que são essenciais para a saúde das comunidades aquáticas (Langmuir, 1997). A decomposição da matéria orgânica que ocorre nas áreas de estuário e de planície de maré cria condições de ambiente anaeróbico favoráveis à dissolução destas espécies, particularmente da amônia, a espécie inorgânica mais reduzida do nitrogênio. Este tipo de ambiente redutor origina, também, a transformação do sulfato em sulfeto de hidrogênio (H₂S) que, por sua vez, reage com metais como o ferro para formar sulfetos altamente insolúveis (Stum e Morgan, 1998). A presença excessiva destes nutrientes em rios ou lagos pode ser indicativa das entradas de efluentes de desperdício de natureza urbana ou causado pelo uso de fertilizantes. Podem sobreestimular o crescimento de espécies nocivas ou tóxicas ou conduzir a depleção do oxigênio.

Nos ambientes aquáticos, a reatividade e a solubilidade dos constituintes químicos citados, são fortemente controladas pelas reações de oxidação e de redução. A medição direta do potencial de oxidação-redução (ORP, ou redox) feita através de um eletrodo, fica prejudicada pela instabilidade das condições redox do próprio sistema (Stum e Morgan, 1998). Assim sendo, a aferição do Eh resulta mais adequada através do calculo teórico das atividades das espécies analisadas. Diversos códigos de computador disponíveis, tais como o conhecido PHREEQCI (Packut, 1995), resolvem prontamente este problema. Surge, no entanto, a necessidade de se realizar as determinações químicas o mais rápido possível.

MATERIAIS E MÉTODOS

A análise destes constituintes químicos requer ser feita dentro das 24 horas após a sua coleta e, desde que as amostras sejam preservadas por refrigeração a uma temperatura de 4 graus C. Quando é preciso armazenar por mais de 24 horas, deve-se preservar através de refrigeração e adição de ácido sulfúrico (2mL de H_2SO_4 concentrado por litro).

A determinação quantitativa em laboratório é feita, normalmente através do método de espectrofotometria de coloração com formação previa de uma solução colorida, sendo a intensidade da coloração, diretamente proporcional à concentração da espécie na amostra. A alternativa para a determinação destes constituintes proposto neste trabalho consiste a sua realização imediatamente após a coleta de cada amostra. Para tanto, baseia-se numa modificação dos métodos propostos por Strickland & Parsons, 1968.

PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

As Soluções de estoque, com concentrações de 100 mg /litro, para cada um dos elementos analisados, foram preparados através da dissolução das quantidades de sal primário especificados a seguir, com posterior diluição para um litro com água deionizada em um frasco volumétrico.

Elemento	Sal primário	g /L
N-NH ₄ ⁺	$(NH4)_2SO_4$	0,4714
N-NO ₂ ⁻	NaNO ₂	0,4928
Р	KH ₂ PO ₄	0,439
S	$Na_2S.9H_2O*$	0,75

 * não é sal primário (Esta solução precisa padronizada por outro método como a volumetria)

As preparações de alguns dos Reagentes intermediários, necessários para as determinações das espécies de amônia e de fósforo foram feitas com as seguintes proporções:

NH₄⁺CS: citrato de sódio (40g) + hidróxido de sódio (2g) + Água deionizada (150mL)

NH₄⁺HC: Hipoclorito de sódio (500mL)

PMA: Molibdato de amônio (15g) + Água deionizada (500mL)

PAS: ácido sulfúrico (70mL) + Água deionizada (450mL)

PAA: ácido ascórbico (13,5g) + Água deionizada (250mL)

PAT: antimonil-tartrato de potássio (0,34g) + Água deionizada (250mL)

Os *Reagentes para a formação dos complexos coloridos*, adicionados direta e seqüencialmente às amostras, foram preparadas a partir das seguintes proporções de reagentes de laboratório e dos reagentes intermediários, previamente preparados:

 NO_2 -R1: Sulfanilamida (0,5g) + HCl (5mL) + Água deionizada (250mL).

 NO_2 -R2: N-(1-naftil) etileno diamina (0,01g) + Água deionizada (50mL).

NH₄⁺**R1**: Fenol (8g) + álcool 95% (200mL).



 NH_4^+R2 : Nitroprussiato de sódio (0,05g) + Água deionizada (25mL).

 $NH_4^+R3: NH_4^+CS (15mL) + NH_4^+HC (10mL).$

PR1: PMA (2mL) + PAS (5mL) + PAA (2mL) + PAT (1mL).

 S^2 R1: p-phenylendiamine hyclorhoride (0,05g) + HCl (5mL) + Água deionizada (20mL).

 S^2 -R2: cloreto férrico (10g) + HCl (100mL) + Água deionizada (400mL).

Procedimentos de análises – A metodologia de análise, sistematicamente ordenado no quadro 1 consiste: na adição seqüencial a uma amostra de 5mL, dos reagentes especificados. Utilizam-se, para tanto, tubos de ensaio e pipetas automáticas de 0,5 mL. A medição das quantidades dos constituintes químicos pode ser feita através de um espectrofotômetro portátil ou através de comparação visual com gráficos coloridos, impressos em computador, após a devida calibração.

As quantidades de amostra (5mL) e dos reagentes de formação de complexos adicionados (0,5mL) podem, também, ser substituídos, por 1mL de amostra e por duas gotas dos reagentes de formação de complexos coloridos. Os resultados analíticos, expressos em termos de ppm (mg /L) podem, segundo as necessidades do relatório, ser convertido em outras unidades, multiplicando-os pelos fatores que são indicados a seguir:

mg/L P	mg/L PO ₄ ³⁻	mM/L P
1	3,0645	0,03226
mg/L N-NO2 ⁻	mg/L NO ₂ ⁻	mM/L N-NO2 ⁻
1	3,2857	0,07143
ma/I N NH 4^+	$m\alpha/I$ NII 4^+	mM/I NH 4^+

mg/L N-NH4	mg/L NH4	mM/L NH4
1	1,2857	0,07143

mg/L S ²⁻	mM/L S ²⁻
1	0,03115

Quadro 1 - Procedimentos de análises da amônia, nitrito, fósforo e sulfeto em águas naturais.

	Unidades	amônia	nitrito	fósforo	sulfeto	Operação
Colocar	5mL	amostra	amostra	amostra	Amostra	
Adicionar	0,5mL	NH_4^+R1	$NO_2 R1$	P-R1	S^2-R1	Agitar
Aguardar	Minutos		5		2	
Adicionar	0,5mL	NH_4^+R2	$NO_2^{-}R2$		S^2-R2	Agitar
Adicionar	0,5mL	NH_4^+R3				Agitar
Aguardar	Minutos	60	10-120	120	10	
Medir absorbância	nm.	650	543	815	665	

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora os métodos sugeridos para a medição dos constituintes químicos, nitrito, amônia, fósforo e sulfeto sejam com a utilização de em espectrofotômetro portátil. Os ajustes das quantidades de reagente, a determinação do valor do comprimento de onda mais adequada para medição de absorbância, foram realizadas no espectrofotômetro DU-6 da Beckman.

Os gráficos de varredura dos valores de absorbância e função do comprimento de onda, mostram que, o valor de comprimento de onda mais adequado para a leitura do sulfeto (fig. 1a) é de 665nm, com a alternativa de poder medir concentrações mais elevadas de sulfeto utilizando uma linha menos sensível de 750nm. Enquanto que a amônia (fig. 1b) corresponde a 640. As soluções coloridas do fósforo e do nitrito não apresentam picos claramente definidos.

A figura 2 relaciona as curvas de calibração obtidas a partir dos valores de absorbância obtidos para as diversas soluções padrão preparadas em laboratório. As linhas de pontos da figura representam o intervalo de confiança de 95%. Os coeficientes de correlação são significantes em um nível de confidência $p \le 0.05$.







Figura 2 – Curvas de calibração dos valores de concentração expressos em mg / L (ppm) dos constituintes de fosforo, sulfeto e amônia. A concentração do nitrito está expresso em µg /L (ppb).

CONCLUSÕES

As determinações quantitativas dos dos teores componentes essências para o desenvolvimento das plantas (nitrito, amônia, fósforo), bem do sulfeto produzidos, normalmente, pela degradação da matéria orgânica, particularmente em ambientes de natureza anaeróbica (redutora), ficam prejudicadas pela reatividade dos mesmos quando expostos a ambientes de oxidação diferentes, sendo por isso mesmo necessário preservá-los quimicamente para evitar а sua transformação enquanto são transportados para o laboratório. O método de análises sugerido consiste, simplesmente numa modificação das técnicas de medição, com formação de soluções coloridas, comumente usadas para sua medição. Este é, entretanto, mais funcional e pratico, devido principalmente, a utilização de reagentes de materiais de menor volume e, conseqüentemente mais econômicos, não sendo preciso seu transporte para o laboratório, geralmente distante do local submetido a exame e /ou estudo geoquímico.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Langmuir, D. 1997. Aqueous Environmental Geochemistry. PRENTICE HALL upper Saddle River, New Jersey.

Packut Strickland, J. D. H.; Parsons, T. R. 1972. A practical handbook of Sea Water Analysis. Fisheries Research Board of Canada. Ottawa, 167p.

Stum e Morgan (1998) Aquatic Chemistyry.





COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS QUÍMICOS E FÍSICO-QUÍMICOS EM FUNÇÃO DO TIPO DE MANEJO UTILIZADO NA CARCINICULTURA: INTENSIVA, SEMI-INTENSIVA E ORGÂNICA: SISTEMA LAGUNAR DE GUARAÍRA, RN

Ramos e Silva, C.A.¹, Oliveira, S.R.^{1,2}, Santos, R.M.D.¹, Silva, G.O.¹

1. Departamento de Oceanografia e Limnologia (Laboratório de Biogeoquímica Ambiental), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, e-mail: caugusto_99@yahoo.com

2. Programa de Pós-Graduação de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos

Goytacazes/RJ.

Palavras-chave: Carcinicultura, química, físico-química, manejo, sustentabilidade. INTRODUÇÃO

Nos últimos cinco anos a exportação de camarão no Brasil teve um crescimento superior a 24 vezes em relação a exportação de 1999 (de 1.941 t para 48.302 t) (ABCC, 2004). O Estado do Rio Grande do Norte contribuiu com aproximadamente 41% da exportação total de camarão do Brasil em 2004. Se por um lado essa exportação do Estado do Rio Grande do Norte tem contribuído para entrada de recursos financeiros, por outro lado esse aumento de produção tem gerado impactos ambientais aos sistemas adjacentes através da inclusão de fertilizantes, uso de substâncias químicas, descarga de efluentes sem tratamento adequado e destruição de barreiras biogeoquímicas naturais (manguezais). Como um dos resultados dessas ações podemos destacar o fenômeno de eutrofização (mudança do ciclo de nutrientes e a diminuição do oxigênio dissolvido) e a degradação da qualidade da água estuarina para a própria carcinicultura.

Nutrientes alcalinidade total (AT), pH e oxigênio dissolvido (OD) são importantes parâmetros a serem determinados em qualquer sistema aquático. A AT e o pH estão intimamente relacionados ao ciclo do carbono inorgânico (Howland et al., 2000; Millero, 2001; Silva et al., 2005), além disso o pH pode afetar a especiação dos elementos químicos (Millero, 1996). Todos esses parâmetros juntos com os nutrientes podem ser susceptíveis para os tipos de manejo utilizados nas fazendas de camarão: intensivo, semi-intensivo e orgânico (WWF, 1996). Desta forma, um conhecimento amplo da qualidade da água em relação ao comportamento químico e físico-químico nas fazendas de camarão pode indicar as ações necessárias para direcionar a indústria do camarão para uma atividade mais sustentável.

O presente estudo é uma primeira aproximação para entender os efeitos dos três tipos de manejos (intensivo, semi-intensivo e orgânico) na qualidade da água dos viveiros das fazendas Tecnarão (TEC), Formosa (FOR) e Primar (PRI), antes à inclusão do camarão *Peanneus vannamei*.

METODOLOGIA

O sistema lagunar de Guaraíra está situado no litoral leste do RN e distante a 60 km da cidade do Natal e limita-se nas coordenadas geográficas de $6^{\circ}05'$ a $6^{\circ}12'30''$ de latitude sul e $35^{\circ}15'$ a $35^{\circ}04'$ de longitude oeste (Silveira, 1982).

Esse sistema raso é formado pelos vales dos rios Trairí e Jacu, comportando no seu entorno fazendas de camarão e lançamentos de dejetos domésticos sem qualquer tratamento prévio. Grandes extensões de florestas de manguezal que cobriam parte desse sistema foram removidas para ceder lugar às fazendas de camarão e outras atividades.

A região possui um clima tropica úmido (As'), com chuvas no inverno e verão seco, com temperatura média anual de 25,8°C e uma média anual de chuva de 1.600 mm (UFRN, 1997).

As fazendas de camarão Tecnarão (intensiva), Formosa (semi-intensiva) e Primar (orgânica), onde as coletas de água foram feitas, apresentam diferentes formas de manejo em relação a densidade de estoque do camarão *Peanneus vannamei*, ao ciclo de engorda, a alimentação e as trocas de água.

As coletas de água foram realizadas nos meses de maio e junho de 2005 nos viveiros, que medem entre 2 a 3 ha, antes do povoamento dos mesmos, iniciando-se por volta das 9 h e 30 min e encerrando-se por volta das 15 h. Foram realizadas 3 seções paralelas, com 3 pontos de amostragens em cada, no sentido perpendicular, totalizando 9 pontos. Na área de lançamento de efluentes das fazendas foram realizados mais 3 pontos de coleta.

As amostras foram coletadas na superfície. Para os nutrientes nitrito (NO₂⁻), nitrato (NO₃⁻), sílica (Si(OH)₄⁻), fosfato (PO₄ = H₃PO₄ + H₂PO₄⁻ + HPO₄²⁻ + PO₄³⁻) e fósforo total dissolvido (PTD), as amostras foram envenenadas com clorofórmio (CHCl₃) e filtradas no próprio campo através de membranas de celulose Millipore com porosidade nomimal de 0,45 µm, utilizando um sistema de filtração Nalgene. Para o fósforo total (PT) e amônia (NH₃+NH₄⁺) as amostras não foram filtradas.

Para o pH e o oxigênio dissolvido (OD) as amostras foram acondicionadas em garrafas de DBO e fixadas em campo com cloreto de mercúrio (somente para o pH). Os valores de pH das amostras foram determinados pelo método potenciométrico, utilizando um medidor de pH da marca ORION modelo 520 A, com eletrodo de vidro combinado da marca ORION modelo 8102 BN. Toda determinação foi feita em uma célula termoestatizada conectada a um Banho Maria com circulação externa da marca QUIMIS (modelo 214 M2), o qual mantinha a temperatura constante a 25°C para evitar o efeito da temperatura no pH (Pérez and Fraga, 1987). Foi utilizada para calibração do eletrodo a solução TRIS na escala total de pH (m). O desempenho e a calibração do eletrodo foram feitos de acordo com Ramos e Silva (2004) e com o Programa AQM (Análises Químicas Marinhas). A salinidade foi obtida através da relação clorinidade/salinidade (S = 1,80655xCl - nova equação) usando para calibração o padrão IAPSO (P137), sendo os valores calculados de acordo com Millero (1997).

Todos os procedimentos analíticos foram realizados de acordo com Ramos e Silva (2004) e os resultados calculados através do software AQM (Análises Químicas Marinhas).

RESULTADOS E DISCUSSÃO Parâmetros físico-químicos

A variação da temperatura nas amostras de água dos viveiros das fazendas TEC, FOR e PRI ficou numa faixa bastante estreita, variando de 31,7 a 33°C. Os valores variam da seguinte forma: TEC - 29,7 a 35,7°C, FOR - 29,0 a 35,1°C e PRI - 29,4 a 36,7°C. O comportamento similar da temperatura é função da área e da profundidade dos viveiros estudados que estão entorno de 2 a 3 ha e de 1 a 1,5 m, incluindo aí a mesma fonte de água do sistema lagunar de Guaraíra que abastece os viveiros. Este cenário confere a mesma capacidade calorífica (C_p = dH/dT) para os corpos d'água dos viveiros estudados (Ramos e Silva, 2004).

A salinidade nos 3 viveiros ficou abaixo de 23 g/kg, fortemente influenciada pela taxa pluviométrica que acumulou 1.589 mm, principalmente, nos meses de maio e junho de 2005. A faixa de variação da salinidade entre os viveiros foi bastante estreita: TEC - 18,54 a 19,70 g/kg, FOR - 21,42 a 22,70 g/kg e PRI - 13,94 a 16,48 g/kg. Essa variação entre os viveiros pode ser em decorrência da variação da área e profundidade. Esses valores estão dentro da faixa daqueles reportados para laguna de Guaraíra para as estações chuvosa e de seca (0,65 a 35,70) (Silva et al., em preparação).

Os valores médios de pH entre os viveiros estudados foram praticamente constantes: TEC - 8,14, FOR - 8,14 e PRI - 8,12. A variação nos valores de pH na TEC e na FOR foi de 0,01 unidades, enquanto na PRI não houve variação. Ainda não está clara a relação entre a concentração de carbonato e de bicarbonato para os valores de pH nos sistemas estudados. Por outro lado, é sabido que quando o sistema está em equilíbrio com a atmosfera as constantes de dissociação ($k_1 e k_2$) do sistema carbonato são maiores em águas mais salinas (Pankow, 1991; Gómez-Parra & Forja, 1994; Millero, 1996). Outros fatores como os processos diagenéticos também podem ter influenciado nos valores de pH, bem como o tipo de manejo utilizado nos viveiros.

Nesse trabalho a AT é definida como a quantidade de íons hidrogênio (mmol) necessária para neutralizar as bases fracas em 1 L de água do mar (Van den Berg & Rogers, 1987). Uma simples definição operacional tem sido usada para água do mar (i.e., Millero, 1996), entretanto nós assumimos a seguinte definição operacional: $TA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] - [H^+] + [H_3SiO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + 2 [PO_4^{3-}]$

Mujtos processos, naturais, físicos e biológicos como a salinidade e a decomposição da matéria orgânica podem afetar a AT nos viveiros de camarão. Os valores médios de AT foram bastante próximos entre os viveiros estudados: TEC (2,28 mM), FOR (2,26 mM) e PRI (2,59 mM). Os valores dos viveiros estão acima daqueles encontrados no sistema lagunar de Guaraíra na estação chuvosa (1,29 a 1,56 mM). Os menores valores de salinidade (0,3 - 1,8) na laguna podem ser responsáveis pelos menores valores de AT (Ramos e Silva, 2004), uma vez que o HCO_3^- é um dos principais constituintes da água do mar. A contribuição de carbonato e bicarbonato nos viveiros das fazendas foi de: TEC - 10% (0,0002 mol/kg-H₂O) e 90% (0,0018 mol/kg-H₂O), FOR - 11% (0,0002 mol/kg-H₂O) e 89% (0,0017 mol/kg-H₂O) e PRI -9% (0,0002 mol/kg-H₂O) e 91% (0,0021 mol/kg-H₂O). A alta taxa pluviométrica parece ser responsável por esses valores. Em todos os viveiros foi constatado, a partir do índice de saturação (Ω), uma supersaturação da aragonita e da calcita (TEC - 3,82 e 6,14, FOR - 4,18 e 6,56 e PRI - 4,02 e 6,58). Esses resultados enfatizam a importância do sistema carbonato na dinâmica de alguns elementos químicos, incluindo os processos de sorção e desorção.

A menor concentração média de OD foi observada no viveiro da PRI (198 μ M) e a maior foi encontrada na TEC (358 μ M). As faixas de variações entre as fazendas foram as seguintes: TEC - 335 a 378 μ M, FOR - 171 a 362 μ M e PRI - 181 a 209 μ M. Essa larga variação nas concentrações de OD entre os viveiros pode estar relacionada, principalmente, como veremos mais adiante ao tipo de manejo adotado por cada fazenda (i.e., uso de aeradores) do que aos processos biogeoquímicos.

Nutrientes

Fosfato

As concentrações de PO₄, por si só, não fornecem informações sobre a dinâmica do fosfato dentro de um sistema aquático, como também não fornecem informações sobre o potencial de PO₄ através dos de mineralização de processos е sorcão (adsorção/desorção). As concentrações médias de PO₄ nos viveiros variaram de 0,72 (TEC) a 1,88 µM (FOR), com a PRI apresentando uma concentração intermediária (1,50 µM). Em todos os viveiros as formas predominantes do fosfato foram HPO₄²⁻ e PO₄³⁻: TEC – 85,0% e 14,4%, FOR - 81,5% e 18,0% e PRI - 88,7% e 10,4%. Essas formas químicas têm grande importância na dinâmica do fosfato inorgânico dissolvido nos sistemas aquáticos e podem sofrer alterações nas suas concentrações em função, principalmente, dos valores do pH. Desta forma, torna-se imperativo medições científicas dos valores do pH. Nesse trabalho foram utilizadas, a nível de comparação, medições não convencionais do pH (solução NBS e leitura direta) obtendo valores de pH que alcançaram 9.34 (inconsistente dentro das condições dos sistemas estudados). Considerando esse valor, a contribuição de



 HPO_4^{2-} e PO_4^{3} seria: 27,17 e 72,82%. Nesse artigo não será discutido esse aspecto de forma mais profunda.

As concentrações médias do fósforo orgânico dissolvido (POD) e do fósforo total particulado (PTP) variaram entre as fazendas: TEC - 0,72 e 3,80 µM, FOR - 0,91 e 1,81 μM e PRI - 0,27 e 2,83 μM. Por esse cenário apresentado fica claro que o tipo de manejo (incluindo a área e a profundidade dos viveiros) influenciam nas concentrações e na especiação do fosfato. O manejo orgânico (PRI), por exemplo, apresenta menores concentrações de POD, mas suas as concentrações de PTP sugerem essa fração como a principal fonte potencial de fosfato dentro do sistema. Estudos sobre a constante de adsorção do sedimento e a cinética de adsorção/desorção submetida as variações dos parâmetros físico-químicos são primordiais para se entender e prever os efeitos dessa fração dentro dos viveiros e nos sistemas adjacentes.

Em relação as concentrações de PTD, por exemplo, os viveiros apresentaram concentrações menores (0,19 a 3,15 μ M) do que aquelas encontradas no sistema lagunar de Guaraíra (0.40 a 12.60 μ M). Por outro lado, precisamos ressaltar que não temos um quadro, até o momento, da qualidade da água dos viveiros com a inclusão do camarão *Peanneus vannamei*.

Nitrogênio

Devido a problemas de contaminação as análises de nitrato ainda não foram concluídas. As concentrações de nitrito ficaram abaixo do limite de detecção $(0,10 \ \mu\text{M})$ nos viveiros da FOR e da PRI. A concentração média na TEC também foi bastante baixa $(0,25 \ \mu\text{M})$.

As concentrações de amônia total (NH₃+NH₄⁺) variaram bastante dentro de cada viveiro: TEC - 0,51 a 84,04 μM, FOR - <0,10 a 20,03 μM e PRI - <0,10 a 5,87 µM. A maior concentração observada no manejo intensivo e a menor no manejo orgânico, parece refletir a influência do tipo de manejo nas concentrações de NH₃+NH₄⁺, mas os processos responsáveis por esse cenário ainda não estão claros. O método para quantificar a proporção entre a amônia ionizada (NH4+) e nãoionizada (NH₃) em águas salobras (i.e., viveiros de camarão) é de fundamental importância para assegurar a qualidade da água e permitir os procedimentos de tratamento (Lewis, 1988). Para isso, é preciso que a constante de dissociação estequiométrica seja combinada com as medições de amônia total, com o pH (escala total ou livre) e a temperatura. Em relação aos nossos dados de pH, a reação estequiométrica da dissociação da amônia deve estar sendo deslocada para direita. Os dados quantitativos ainda estão sendo gerados.

Sílica

$NH_4^+ = NH_3 + H^+$

As concentrações de sílica foram bastante altas nos viveiros. Os maiores valores foram encontrados na PRI e na TEC (188,09 – 192,17 μ M e 148,61 – 185,71 μ M). A FOR apresentou uma faixa de concentração entre 22,85 a 41,92 μ M. Essas altas concentrações de sílica podem estar relacionadas às células fitoplanctônicas de diatomácea. As maiores concentrações de clorofila-a encontradas nos viveiros da TEC (4,87 – 9,70 μ M) e da

PRI $(1,74 - 3,83 \ \mu\text{M})$. A menor faixa de concentração foi também observada na FOR $(0,67 - 1,689 \ \mu\text{M})$.

As faixas de concentração para sílica observadas nas fazendas PRI e TEC estão acima daquelas encontradas no sistema lagunar de Guaraíra ($<0,10 - 124,20 \mu$ M). **Sistemas adjacentes**

Os sistemas adjacentes mostraram um cenário bastante

diferente daquele encontrado dentro dos viveiros.

CONCLUSÃO

O presente estudo enfatiza a importância do uso de métodos científicos adequados para elucidar e gerar conhecimentos em sistemas de carcinicultura, principalmente envolvendo medições de pH (medida magistral), para direcionar a indústria do camarão para uma atividade mais sustentável. Fica claro nos resultados iniciais a necessidade de se estreitar o tempo da coleta nos viveiros para 1 h para eliminar as variáveis temporais. É também imperativo manter o número de amostragem (9 pontos) em função da heterogeneidade espacial encontrada nas variáveis estudadas, dentro de cada viveiro. As medidas potenciométricas, feitas "in situ", do pH não mostraram ser consistentes com a realidade dos viveiros. A distorção dos valores pode estar relacionada a qualidade do eletrodo, a manipulação do instrumento e a falta de uma solução adequada para calibração (tampão "Tris"). Os resultados (i.e., PTP) também mostram a importância de se trabalhar com o material particulado em suspensão (MPS). O MPS exerce influência nos constituintes químicos no meio aquático em relação a reatividade, ao transporte e no impacto biológico. Além disso, atua como uma "ponte" entre os constituintes químicos, a coluna d'água, o sedimento e a cadeia alimentar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Ulfert Focken da University of Hohenhein e suas estudantes pela colaboração científica a qual envolveu o grupo do LBGA/UFRN no trabalho científico nas fazendas de camarão de Guaraíra/RN. Os autores também são agradecidos as fazendas de camarão Tecnarão, Formosa e Primar pela confiança que depositam ao trabalho científico. O primeiro autor dedica um agradecimento especial ao M. Sc. Alexandre Alter Wainberg, presidente da Primar, pela iniciativa do trabalho e pelos contatos entre a University of Hohenhein e a Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

REFERÊNCIAS

- Dean, W.E. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. *Journal of Sedimentary Petrology*, 44: 242.
- Jenne, E.A. 1977. Trace element sorption by sediments and soils. In: W. Chappell and S.K. Petersen (Eds.). *Sites and processes*. Proc. Symp. Molybdenum in the Environment, Vol. 2. Dekker, New York, pp. 42-553.
- Kralik, M. 1999. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. *Applied Geochemistry*, 14: 807-816.



- Silva, C.A.R;. Rainbow, P.S.; Smith, B.D. 2003. Biomonitoring of trace metal contamination in mangrove-lined brazilian coastal systems using the oyster *Crassostrea rhizophorae*: comparative study of regions affected by oil, salt pond and shrimp farming activities. *Hydrobiologia*, 501: 199-206.
- Souza, F.E.S. 2004. Evolução morfodinâmica da região de influência estuarina do rio Curimataú/RN, com ênfase nas alterações do ambiente deposicional de manguezal e a integração de geodados em SIG. Tese de Doutorado. PPGG-UFRN, Natal (RN).

ASPECTOS GEOQUÍMICOS DOS MÁRMORES DOLOMÍTICOS COM NÓDULOS DE QUARTZO DA SEQUÊNCIA METAVULCANO-SEDIMENTAR DE ACARAPE-CE

Torres¹, Paulo F. M.; Parente², Clóvis V.; Sial³ A. N.; Veríssimo² César U. V.

Pós-Graduação/UFC- CPRM – Serviço Geológico do Brasil ptorres@fo.cprm.gov.br
 2- Departamento de Geologia da UFC-clovis@ufc.br
 3- LABISE - Departamento de Geologia, UFPE.ans@ufpe.br, Alcides_sial@yahoo.com.br, C.P.7852, Recife-Pe, 50670-000

Palavras-chave nódulos de quartzo, mármores dolomíticos, geoquímica e isótopos estáveis

INTRODUÇÃO

A ocorrência de nódulos de sílica junto às rochas carbonáticas embora possa parecer exótica, não é uma feição rara, sendo um componente comum de muitas formações carbonáticas fanerozóicas. Ocorrências análogas têm sido descritas na literatura internacional como cherts nodulares formados diageneticamente a partir da substituição de sedimentos carbonáticos ou dolomíticos ou mesmo de sulfatos preexistentes (e.g. Maliva & Siever 1989). No Brasil as referências sobre a ocorrência de nódulos de quartzo em rochas carbonáticas, particularmente, em mármores são raras ou mesmo inexistem. A origem dos nódulos, entretanto, é discutível e duas hipóteses se destacam: uma orgânica e outra inorgânica. O modelo de origem orgânica envolve dissolução e reprecipitação de sílica biogênica (diatomáceas, radiolaritos e esponjas) por meio de atividades bacterianas durante os estágios diagenéticos iniciais (e.g. Maliva & Siever, 1989), enquanto a hipótese inorgânica admite a dissolução e reprecipitação do quartzo já existente em meio às rochas carbonáticas ou provenientes de cinzas de origem vulcânica (Friedman & Radke 1979, Friedman & Shukla 1980, Pollock 1987, Parente et al. 1996, Friedman 1997).Na região estudada, os nódulos e/ou camadas centimétricas de sílica se distribuem irregularmente ao longo dos planos de estratificação das pedreiras de mármore dolomítico. O presente trabalho apresenta os resultados obtidos por meio de análise petrográfica e estudos geoquímicos dos mármores dolomíticos hospedeiros de ocorrências de quartzo da sequência metavulcano-sedimentar de Aracarape-Ceará. Como principais objetivos estão o melhor entendimento dos processos de formação de sílica em meio às rochas carbonáticas pré-cambrianas e, conseqüentemente, do ambiente de deposição desta seqüência.

ASPECTOS GEOLÓGICOS

A sequência metavulcano-sedimentar de Acarape, localizada na porção Nordeste do Domínio Ceará Central de Arthaud *et al.* (1998), cerca de 50 km ao Sul de Fortaleza, ocorre em meio a uma unidade extensa de paragnaisses com sillimanita e granada, parcialmente migmatizados, contendo ou não bolsões e *sheets* de rochas granitóides micáceas anatéticas e, eventualmente, corpos lenticulares de quartzitos e anfibolitos. Esta Seqüência foi estudada recentemente por Torres (2004) que, baseado em reconstituição paleoambiental das associações faciológicas, a dividiu em duas subunidades: i) A subunidade Aracoiaba, que contêm os mármores estudados, é constituída por associação metavulcanosedimentar, dominada por rochas metassedimentares terrígenas, representadas por paragnaisses e xistos, que contêm intercalações lenticulares de quartzitos, rochas calcissilicáticas, mármores e subordinadas rochas metavulcânicas e/ou metasubvulcânicas, desenvolvida em ambiente plataformal marinho raso e; ii) A subunidade Baturité que engloba rochas metapelíticas, com alteranâncias centimétricas de metapsamitos, que sugerem metarritmitos. contendo localmente intercalações decamétricas de quartzitos, anfibolitos e termos ultramáficos (piroxenitos), representaria a fácies mais profunda na paleogeografia da Seqüência Acarape. Os xistos e paragnaisses da subunidade Aracoiaba apresentam composição a base de biotita e muscovita com ou sem granada, sillimanita (fibrolita) e grafita. Os quartzitos tendem a ocorrer próximo às bordas da subunidade na forma de corpos lenticulares ou sustentando as maiores elevações na área. Apresentam composição que varia de quartzitos feldspáticos, por vezes com muscovita, a quartzitos relativamente mais puros e/ou calcíticos, estes próximos a lentes de mármore. Os quartzitos calcíticos apresentam, além do quartzo como mineral essencial, tremolita, epidoto, microclínio e titanita como minerais acessórios. As rochas metavulcânicas e/ou metasubvulcânicas que aparecem, são subordinadas e se encontram intercaladas e/ou recortando as rochas metassedimentares terrígenas e carbonáticas. São representadas por metadacitos e metatraquiandesitos, mas ocorrem ainda alguns corpos metaultramáficos intrusivos representados por piroxenitos com flogopita, de afinidade alcalina, alterados à vermiculita. Datações radiométricas U-Pb em zircões de metatraquiandesito, realizadas por Torres et al. (2005), subconcordantemente a sequência que recorta metacabonática, revelaram idade de 642 ±37 Ma, interpretada como idade mínima da sedimentação carbonática.

ASPECTOS PETROGRÁFICOS DAS ROCHAS METACARBONÁTICAS

Os mármores calcítico-dolomíticos com nódulos de sílica fazem parte da sequência metacarbonática que aparece por mais de 50 km sob a forma de corpos lenticulares e descontínuos, sustentando as principais pedreiras da região, em meio às rochas metassedimentares terrígenas da subunidade Aracoiaba. A espessura desses corpos lenticulares varia de 10 a 500



metros e o comprimento pode atingir 3 quilômetros. Composicionalmente, são mármores calcíticodolomíticos de cor branca a cinza claro, granulação média, variando de tipos relativamente puros a impuros, estes últimos contendo, normalmente, tremolita, diopsídio e quartzo. A sílica está distribuída irregularmente ao longo de planos de estratificação em algumas pedreiras da região, sublinhando ou não a estratificação primária e mostra três diferentes tipologias : (i) em estruturas nodulares subesféricas, cujo eixo maior varia de 2 a 15cm ; (ii) - em leitos delgados de 1 a 4cm, de espessura e comprimento da ordem de centímetro a metro, resultado provavelmente da coalescência desses nódulos; (iii)-em estruturas dobradas, com padrões irregulares e complexos, análogos ao estilo enterolítico desenvolvido pelos sulfatos (anidritas). Em geral, os mármores relativamente puros compõem-se de calcita (60%) e dolomita (38%), e os tipos impuros contém, além dos minerais carbonáticos assinalados, tremolita, diopsídio, clorita e relíquias, provavelmente, de sulfatos. Nos mármores puros a textura é granoblástica poligonal. Os cristais de calcita e dolomita apresentam contatos retos e freqüentemente orientados. Os cristais de calcita, em geral geminados polissinteticamente, são deformados, com extinção ondulante e com microfraturamento. Os cristais de dolomita raramente apresentam maclas, mas encontram-se também deformados. Nos tipos mais impuros, particularmente os silicosos, os cristais de quartzo, de dimensões entre alguns milímetros e 1cm, apresentam contornos irregulares ou suturados. mostrando reações de desequilíbrio com os carbonatos. Alguns cristais de quartzo mostram vacúolos e microinclusões losangulares e hexagonais que sugerem tratar-se, respectivamente, de pseudomorfos de sulfatos e de dolomita. Nos termos mais deformados, apresentam extincão ondulante, bandas de deformação recristalização em subgrãos e mesmo cominuição nas bordas. O diopsídio ocorre como grãos anédricos ou como porfiroblastos que se desenvolvem sobretudo na interface entre os cristais de quartzo e de dolomita, sublinhando uma auréola de reação metamórfica de descarbonatação (reação 1). Alguns cristais de diopsídio mostram-se também deformados, com recristalização em subgrãos e parcialmente substituídos nas bordas por carbonato (calcita) e tremolita, provavelmente segundo a reação 2.

$$CaMg(CO_3)_2 + 2SiO_2 = CaMg Si_2O_6 + 2CO_2 (1)$$

$$\begin{array}{l} 4CaMgSi_2O_6+2CO_2+2H^++Mg^{2+}= Ca_2Mg_5Si_8O_{22} \ (OH)_2+2CaCO_3 \ (2) \\ diopsidio \\ tremolita \end{array}$$

O desenvolvimento da reação (1) requer condições anidras ou quase anidras, incompatíveis para um ambiente supostamente hidrotermal. Na segunda reação (2), em que a tremolita é formada a partir do diopsídio, o íon de Mg^{2+} pode ser oriundo da decomposição da dolomita.

Os mármores impuros sem nódulos de quartzo são compostos pelos minerais essenciais calcita (\sim 59%) e dolomita (\sim 23%), além de tremolita (\sim 18%) que aparece

sob a forma de porfiroblastos bem desenvolvidos (1 cm), orientados ou ligeiramente discordantes em relação à foliação principal. Próximo às rochas metatraquiandesíticas os cristais de tremolita aparecem também sob a forma de veios de espessura centimétrica, o que sugere que a sílica foi introduzida juntamente com fluidos aquosos ao longo de fraturas conforme a reação:

 $5CaMg(CO_3)_2 + SiO_2 + H_2O \rightarrow Ca_2Mg_5Si_8O_{22} (OH)_2 + 3CaCO_3 + 7CO_2 (3)$

ASPECTOS GEOQUÍMICOS

Os mármores estudados mostram valores de SiO₂ inferiores a 5,4%, à exceção das rochas com nódulos silicosos, que revelam teores de SiO₂ entre 12,6 e 78,9 %. Os teores de MgO situam-se entre 19,3 e 24%, os de CaO entre 30 e 35,5% e os de Fe₂O₃ entre 0,08 e 0,93%. O conteúdo de Al₂O₃ é muito baixo (< 1,1%), assim como os valores de Na₂O (< 0.1%) e K₂O (< 0,04%). O MnO é inferior a 0,4 e o P2O5 apresenta teores menores que 1,1%. O TiO₂, à exceção de uma única amostra (0,3%) apresenta valores em geral abaixo do limite de detecção (<0,01). O mesmo ocorre com Sr, Ba, F e Cl, apesar de uma única amostra tenha apresentado teor elevado em F (3015 ppm). No geral, os mármores apresentam composição calcítica-dolomítica a dolomítica, com discretas variações no campo das rochas calcissilicáticas, refletidas nos diagramas de elementos maiores CaO -MgO – SiO₂. Parte das amostras que plotam no campo das rochas calcissilicáticas corresponde aos mármores silicosos empobrecidos em Al₂O₃ (<1%) , Na₂O (< 0.1%) K_2O (<0,04%), incompatível para rochas e calcissilicáticas. Os elementos terras raras dessas rochas apresentam **SETR** entre 8,88 a 31,35 ppm. A razão (La/Lu)n varia de 1,75 a 22,76 e mostram curva irregular com modesto enriquecimento dos terras raras leves em relação aos pesados e com anomalia fortemente positiva de Ce e ligeiramente positiva de Eu. Os valores de δ^{13} C dos mármores são relativamente homogêneos, oscilando entre +1,7 e -0,1‰, com uma única amostra exibindo valor, excepcionalmente, baixo (-7,6‰). Os valores de $\delta^{18}O_{SMOW}$ mostram intervalo de variação entre +18,3 e + 25‰, excepcionalmente, + 27,2‰. Entretanto, a amostra que apresenta forte variação isotópica ($\delta^{13}C$ –7,6‰ e $\delta^{18}O_{SMOW}$ - + 27,2‰) localiza-se próxima à uma zona de carstificação recente, sujeita às modificações intempéricas. Os valores de δ^{13} C das amostras melhores preservadas indicam flutuações de $\delta^{13}C$ dentro dos carbonatos depositados ao final do Mesoproterozóico e início do Neoproterozóico.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

A precipitação da sílica na forma de nódulos, junto às rochas carbonáticas, pode ser discutida com base em duas hipóteses, uma de origem orgânica e outra inorgânica. Os defensores de uma origem biogênica para sílica baseiamse, sobretudo, em exemplos modernos, e advogam que a sílica proveio de dissolução de esponjas silicosas, diatomáceas e radiolaritos, cristalizando-se na forma de opala amorfa referida como opala A (*e.g.*, Maliva & Siever 1989; Tucker 1991; Chafetz & Zhang 1998). Para



vários autores, os oceanos são subsaturados em sílica, tendo em média 1ppm de sílica e que a causa provável dessa subsaturação seria a remoção da sílica pelos organismos supracitados, como os radiolaritos, diatomáceas e esponjas (e.g. Tucker 1991; McLane 1995). Isso por sua vez, sugere que a água dos mares mais antigos seria mais enriquecida em sílica dissolvida que a atual, devido à inexistência desses microorganismos. Os autores que admitem uma origem inorgânica para sílica consideram que a sílica estaria presente em três associações: (i) como quartzo detrítico na fração areia ou silte, em uma lama carbonática sob influência evaporítica (e.g. Friedman & Shukla 1980). A precipitação de sulfato induziria a dissolução de quartzo, devido ao aumento do pH. Subseqüente soterramento superficial (estágio diagenético inicial) provocaria a dissolução dos cristais de sulfatos e a precipitação do guartzo, à medida que diminui o pH. A sílica em solução, por sua vez, seria fornecida pela dissolução do quartzo detrítico, em um processo tipicamente diagenético. A solubilidade da sílica cresce com o aumento do pH, enquanto a do carbonato diminui, de modo que a silicificação do carbonato só ocorre quando algum processo promove a diminuição do pH. Dentre esses processos, teria-se a mistura de águas doces contendo sílica com águas marinhas intersticiais, em que a sílica é precipitada, usualmente ao longo dos planos de estratificação das rochas carbonáticas ou outros canais de permeabilidade (Knauth 1979) e a oxidação de H₂S microbiológico (Clayton 1986 in Maliva & Siever 1989). Para Knauth (1994 in Chafetz & Zhang 1998) a silicificação ocorre durante a diagênese, antes da compactação e quando associada aos dolomitos após o começo da dolomitização; (ii) associada a cinzas de origem vulcânica; neste caso, seria acompanhada por teores altos em álcalis, alumínio e óxido de titânio (e.g. Pollock 1987) além de fantasmas de shards vítreos e sedimentos vulcanoclásticos associados; (iii) associada ao hidrotermalismo. Neste processo, a silicificação seria acompanhada de soluções aquosas quentes, enriquecidas em diversos metais que poderiam estar presentes em quantidades traços nestas soluções, predominantemente em forma de íons complexos. Entre estes elementos terse-ia Na⁺, Ba, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ e K⁺. O resultado seria a ocorrência de importantes modificações texturais e composicionais devido à interação fluido hidrotermalrocha, levando à formação de minerais e mineraisminério, em veios e stockworks. Como se pode observar, estudados significativamente 05 mármores são empobrecidos em Ba, Na, K, Cl, F, entre outros elementos, pois à exceção de algumas amostras de mármores que ocorrem recortadas subconcordantemente por um sill metatraquiandesítico e que apresentam uma concentração significativa de tremolita em forma de veios, as demais, sobretudo aquelas com nódulos de quartzo, não apresentam evidencias de hidrotermalismo. A tipologia do quartzo, já observada, pode indicar que a sílica foi transportada ao local de deposição por fluidos aquosos e que os cristais de quartzo cresceram diageneticamente a partir de um substrato contendo sulfato e dolomita, como atesta a presença de moldes de

sulfatos e pequenos cristais de dolomita inclusos nesses cristais. A fonte da sílica é dominantemente inorgânica e resulta da dissolução do quartzo detrítico presente na lama carbonática sob influência evaporítica. A evaporação favoreceria a precipitação de sulfato que induziria a dissolução de quartzo devido ao aumento do pH. Subseqüentes flutuações geoquímicas no ambiente de sedimentação, marcadas sobretudo pela diminuição do pH, provocaram a dissolução do sulfato e a precipitação do quartzo que, posteriormente, foi deformado. A diminuição do pH pode ter sido induzida por mistura de águas doces contendo sílica com águas marinhas, favorecendo a precipitação da sílica ao longo dos planos de estratificação ou outros canais de permeabilidade ou por reações bioquímicas nas quais os sulfatos são reduzidos por atividades bacterianas elevando a produção dos ácidos orgânicos junto com aqueles de H₂S e CO₂ fazendo baixar o pH. Isso indica uma paleogeografia do tipo sistema marinho raso, submetido à influência de águas estuarinas. Os elementos terras raras mostram uma irregular caracterizada por um modesto curva enriquecimento dos terras raras leves em relação aos terras raras pesados e por uma anomalia fortemente positiva de Ce e ligeiramente positiva de Eu. A provável incursão de material coloidal, de estuário, rico em hidróxido de Fe, no qual os elementos terras raras leves possuem preferência, em carbonatos de ambiente marinho costeiro empobrecido em LREE, poderia explicar a presença mais acentuada de ferro em algumas das amostras. Os valores de δ^{13} C e δ^{18} O dos metacarbonatos indicam formação a partir de complexa combinação de ambientes marinho raso a marinho confinado evaporítico (sabkha), sujeito a influências continentais e que foram, em parte, modificados durante os eventos metamórficos. As modificações foram, entretanto, localizadas, e incapazes de apagar os registros sedimentares. Os valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ de 0±2‰ dos níveis metacarbonáticos melhor preservados sugerem que se trata de carbonatos desenvolvidos no Mesoproterozóico ou início do Neoproterozóico.

AGRADECIMENTOS

Os autores, em particular P.F.M.T. e C.V.P gostariam de agradecer à CAPES, através do PROCAD, Proc. 0083/01-1 pela ajuda financeira ao desenvolvimento desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- Arthaud, M.H.; Vasconcelos, A. M.; Oliveira, F.V.C. 1998. As seqüências metassedimentares do Ceará Central. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 40, Belo Horizonte, Anais, p. 16.
- Chafetz, H. S. & Zhang, J., 1998 Authigenic euhedral megaquartz crystals in a Quaternary dolomite. J. Sedimentary Research, 68 (5): 994-1000
- Friedman, G.M. 1997- Dissolution-collapse breccias and paleokarst resulting from dissolution of evaporate rocks, especially sulfates. Carbonates and Evaporates, 12(1):53-63
- Friedman, G.M. & Radke, B. 1979. Evidence for sabkha overprint and conditions of intermittent emergence in Cambrian-Ordovician carbonates of northeastern North



America ad Queensland, Australia: Northeastern Geology, v.1: 18-42.

- Friedman, G. M. & Shukla, V. -1980- Significance of authigenic quartz euhedra after sulfates : example from the Lockporth Formation (Middle Silurian) of New York. Jour. Sedimentary Petrology, 50 (4) : 1299-1304.
- Knauth, I.P.1979 A model for the origin of chert in limestone: Geology, 7: 274-277
- Maliva, R.G & Siever, R. 1989 Nodular chert formation in carbonate rocks: Journal of Geology, v. 97; 76-85
- Mclane, M. 1995. Sedimentology, Ed. Oxford University Press, New York, 423p.
- Parente C.V. Guillou J.J.; Barbosa, H. S.- 1996- Evaporitos pré-cambrianos (~1,8Ga) da Faixa Orós, Ceará (Brasil). *Revista de Geologia*, 9:5-16.
- Pollock, S.G.1987. Chert formation in an Ordovician volcanic arc. J. Sediment. Petrology. 57: 75-87
- Torres, P.F.M. 2004. Aspectos geológicos e geocronológicos da região de Redenção (CE) e adjacências – Contexto regional e evolutivo: Seqüência Acarape e Suíte Pacatuba. Dissertação de Mestrado, Departamento de Geologia, UFC. 199p.
- Torres, P.F.M.; Parente, C.V.; Dantas, E.L.; Arthaud, M.H. Fuck, R.A.; Castro, D. L. 2005. Aspectos geológicos e geocronólogicos da Seqüência Metavulcano-Sedimentar Acarape, CE. (in press)
- Tucker,M. E. 1991 Sedimentary Petrology . An introduction to the origin of sedimentary rocks. Ed. Backwell Science, 2^a Ed. 260p.



APLICAÇÃO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS PARA O ESTUDO DA RECARGA DE AQUÍFEROS EM ÁREAS METROPOLITANAS: A CIDADE DE SÃO PAULO

Dias J. P.¹, Babinski M.¹, Hirata R.¹, Mancini L.¹, Zucchi M. R.², Azevedo A. E.²

1. Instituto de Geociências,Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, Cidade Universitária, CEP 05508-080, São Paulo, SP. jpaulino@usp.br, babinski@usp.br, rhirata@usp.br, mancini@usp.br

2. Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Rua Barão de Geremoabo, s/n, Ondina, CEP 40170-290, Salvador, BA.

Palavras-chave: Precipitação, água subterrânea, isótopos estáveis, reta meteórica, São Paulo.

INTRODUÇÃO A cidade de São Paulo, com cerca de 12 milhões de habitantes, é a mais populosa da América do Sul. A maior parte da população é abastecida por água proveniente de fontes superficiais, no entanto, os mais de 7 mil poços profundos em operação, aliados a um aumento de cerca de 450 novos poços ao ano, demonstram o crescente interesse no uso de água subterrânea.

A grande dificuldade, em áreas tão urbanizadas, é a de quantificar com relativa exatidão, a recarga dos seus aqüíferos. Nestas áreas urbanizadas, as fontes e caminhos da recarga da água subterrânea são mais complicados e numerosos que em áreas não urbanizadas. A impermeabilização do terreno à infiltração da água da chuva, associada as redes de drenagem artificiais, modificam o caminho da água proveniente da precipitação.

Acreditava-se que a impermeabilização do terreno fosse o principal fator modificador da recarga, diminuindo-a. Hoje, sabe-se que a recarga em uma área urbanizada tende a ser maior que em uma área equivalente agrícola, devido às perdas pela rede de água e esgoto, irrigação de jardins, entre outros (Foster *et al.* 1999).

O estudo realizado por Lima (2002) na região da Grande São Paulo demonstra a influência dos vazamentos de sistemas de drenagem de água pluvial na modificação do fluxo da água subterrânea.

Existem variados métodos para estimar a recarga de aqüíferos, dos quais se destacam os métodos baseados na hidráulica do aqüífero, geofísicos, hidroquímicos e isotópicos. Cada uma das técnicas utilizadas para avaliar a recarga possui um erro associado. Para a obtenção de um resultado mais consistente e confiável, Lerner *et al.* (1990), Samper (1998) e Lerner (2002) recomendam que a estimativa da recarga de um aqüífero seja feita através de técnicas diferentes e independentes, comparando-as.

O uso de técnicas isotópicas tem vindo a crescer significativamente em estudos de recarga, devido ao fato da água subterrânea conservar a assinatura isotópica da água que lhe deu origem. Desta forma, e sabendo a assinatura isotópica da precipitação, é possível verificar a extensão dessa mesma recarga.

Neste trabalho o objetivo principal foi o de determinar as assinaturas isotópicas, de oxigênio e hidrogênio, em amostras de água da chuva coletadas ao longo de um ano no Município de São Paulo e comparar com os valores obtidos nas águas subterrâneas, a fim de entender as suas relações. Este estudo está inserido num de maior abrangência, que pretende: estimar a recarga dos aqüíferos na Bacia do Alto Tietê, a partir do estudo de detalhe em duas áreas com diferentes tipos de ocupação (alta e baixa densidade de residências), utilizando métodos variados, incluindo técnicas: hidráulicas; geofísicas; hidroquímicas; e geoquímica isotópica; determinar a origem da água de recarga (fuga das redes de água e de esgoto e infiltração natural da chuva) e definir a proporção que cada um destes processos contribui para a recarga real, através de técnicas hidrogeoquímicas e isotópicas (radiogênicos e estáveis); e avaliar os impactos da contaminação das porções mais superficiais e mais profundas do aqüífero em áreas densamente povoadas, utilizando as diversas técnicas e metodologias propostas.

ÁREA DE ESTUDO

A cidade de São Paulo pertence ao Sudeste do Brasil, a uma média de 760 m de altitude e a cerca de 45 km do Oceano Atlântico. Tem uma extensão de 1.509 km² para uma população residente de aproximadamente 12 milhões de habitantes.

O município está inserido na bacia hidrográfica do Alto Tietê. Na área mais central da metrópole destaca-se um divisor de água, denominado espigão central, que descreve um arco orientado de NW para SE, cujo eixo é ocupado pela Avenida Paulista. A serra da Cantareira, com orientação Leste-Oeste (da qual se destaca, isolado, o pico do Jaraguá, com 1033m de altitude) e o relevo dos morros do reverso do Planalto Atlântico, com alturas superiores a 800 m, que precede a escarpa da Serra do Mar, limitam ao norte e ao sul, respectivamente, a área urbana da metrópole.

Geologicamente, a cidade de São Paulo é constituída por rochas metamórficas e granitóides, do embasamento pré-cambriano. Sobre estas rochas encontram-se os sedimentos cenozóicos da Bacia Sedimentar de São Paulo, além de ocorrências de depósitos aluviais e coluviais quaternários.

HIDROGEOLOGIA

A cidade de São Paulo situa-se na Bacia do Alto Tietê (BAT), uma unidade hidrológica que engloba os domínios da Bacia Sedimentar de São Paulo e das rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino que a circundam. Este contexto geológico define, respectivamente, o Sistema Aqüífero Sedimentar (SAS) e o Sistema Aqüífero Cristalino (SAC).

No SAS identificam-se duas unidades: uma associada à Formação São Paulo e outra à Formação Resende, com
capacidades específicas (Q/s) médias de 0,48 e 0,91 $m^3/h/m$, respectivamente (Hirata *et al*, 2002). O SAS recobre apenas 25% da área da bacia hidrográfica, no entanto é o mais intensamente explorado.

Tal como acontece em relação ao SAS, o SAC também possui características produtivas diferenciadas dependendo do tipo de litologia. Desta forma, distinguem-se duas unidades, uma associada às rochas metamórficas (Aqüífero de Rochas Metamórficas) e outra associada às rochas granitóides (Aqüífero de Rochas Granitóides), com capacidades específicas médias de 1,3 e 0,2 m³/h/m, respectivamente (Hirata *et al*, 2002).

METODOLOGIA

Amostragens distintas foram realizadas, durante um ano (novembro de 2003 a outubro de 2004), em vários pontos no município de São Paulo. Para a caracterização isotópica das águas de chuvas, foram coletadas 47 amostras em quatro locais diferentes, denominados, zonas norte, sul, leste e oeste.

No que se refere às amostras de água do Sistema Aqüífero Cristalino (SAC) e do Sistema Aqüífero Sedimentar (SAS), foram selecionados 20 poços profundos (>50m) dispersos pela cidade de São Paulo, onde foi coletada uma amostra de água de cada um deles.

Foram ainda coletadas 4 amostras de água da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP).

As amostras para determinação dos valores de δ^{18} O foram encaminhadas para o Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP), enquanto que para a determinação de valores de δ D foram encaminhadas para o Laboratório de Física Nuclear Aplicada, pertencente ao Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia (UFBA). Ambos os resultados são apresentados em relação ao padrão SMOW. O erro analítico é de 0,3‰ e 1,0‰ para o δ^{18} O e δ D, respectivamente.

RESULTADOS

Os valores obtidos nas amostras de águas coletadas durante um ano, de novembro de 2003 a outubro de 2004, de δ^{18} O nas águas de chuva variaram entre 0,9‰ e -7,8‰ e os valores de δ D entre 13‰ e -59‰. Nas águas da SABESP esses valores estão entre -4,7‰ e -5,5‰ para o δ^{18} O e entre -34‰ e -40‰ para o δ D. Para o Sistema Aqüífero Sedimentar (SAS) a variação do valor de δ^{18} O é entre -4,8‰ e -7,0‰, enquanto que para o valor de δ D essa variação é de -39‰ a -56‰. Por fim, o Sistema Aqüífero Cristalino (SAC) tem valores de δ^{18} O entre - 5,6‰ e 7,2‰ e valores de δ D entre -41‰ e -54‰.

Os valores isotópicos obtidos em amostras de água da chuva mostram os valores mais baixos na época de chuvas que, no ano do estudo, são os meses de janeiro, fevereiro e abril. Os valores mais altos foram verificados nos meses de pouca chuva, ou seja, os meses de agosto, setembro e outubro. Estes valores estão de acordo com o chamado "efeito de quantidade" (Dansgaard, 1964), isto é, a correlação do empobrecimento de isótopos pesados, no caso, baixos valores de δ^{18} O e δ D, com o aumento de precipitação.

Os valores de δ^{18} O e δ D da precipitação geralmente situam-se ao longo da Reta Meteórica Global – Global Meteoric Water Line (GMWL), definida por Craig (1961) como δ D = 8 δ^{18} O + 10. A Reta Meteórica Local – Local Meteoric Water Line (LMWL) determinada neste estudo para a cidade de São Paulo (Figura 1), tem a seguinte equação:

$$\delta D = 8.2 (\pm 0.3) \delta^{18} O + 5.8 (\pm 1.6)$$
 (r = 0.93)

O declive da reta é muito próximo a 8, o que sugere que: (1) os processos de formação de chuvas ocorrentes na cidade se deram sob condições de equilíbrio isotópico (Dansgaard, 1964); e (2) as composições isotópicas da precipitação não foram modificadas por evaporação durante a queda das gotas de chuva (Njitchoua et al., 1999). No entanto a LMWL posiciona-se ligeiramente abaixo da GMWL, mantendo o declive, mas com um menor excesso de deutério. Desvios deste tipo são comuns quando existem diferenças em fatores climáticos, como a temperatura do ar, valores sazonais diferentes de precipitação e origem da umidade (Clark & Fritz, 1997).

Em muitas águas subterrâneas, principalmente em águas do aqüífero freático, a composição isotópica é igual à composição da média ponderada anual da precipitação. Em outras, existem importantes diferenças que na sua maioria são devido à infiltração da água subterrânea sofrer influência dos diferentes tipos de solo e vegetação, fluxo em zona não saturada através de fluxos preferenciais, perdas através da evaporação e transpiração e ainda variações sazonais na recarga (Clark & Fritz, 1997).

Em áreas tão urbanizadas, a recarga da água subterrânea tem na impermeabilização do terreno o grande obstáculo à infiltração da água da chuva. O conhecimento dos valores de δ^{18} O e δ D médios por mês ajuda a entender a recarga subterrânea, uma vez que essa recarga natural pode estar limitada a apenas alguns meses do ano que, na cidade de São Paulo, corresponde aos meses de verão.

Analisando os valores de δ^{18} O e δ D, verifica-se que existem dois grupos relativamente às águas do SAC e do SAS (Figura 1). O Grupo I possui valores menos negativos de δ^{18} O e δ D relativamente ao Grupo II, sendo este último mais empobrecido em isótopos pesados.

A média anual das amostras de precipitação, ponderada em relação à quantidade de chuva, de δ^{18} O e δ D apresenta valores próximos aos do Grupo I, -5,5‰ e -40‰, respectivamente, como seria esperado se toda a água da chuva for convertida em recarga. No entanto, considerando-se que na cidade de São Paulo a impermeabilização do terreno limita a recarga aos meses de verão, ou seja, de maior precipitação e usando os valores ponderados de δ^{18} O e δ D, obtidos nas 4 zonas, das águas de chuva desses meses, verifica-se que estes valores estão muito próximos entre si e próximos do Grupo II (Figura 1), ou seja, mais negativos, indicando que estes poços terão água proveniente destas chuvas.







Figura 1. Reta Meteórica Global (GMWL) e Reta Meteórica Local (LMWL) da cidade de São Paulo. Valores de todas as amostras coletadas em água da chuva, das médias ponderadas de δ^{18} O e δ D das águas de chuva dos meses de maior precipitação (ZN, ZS, ZL e ZO), da média aritmética das águas da Sabesp e dos Sistemas Aqüíferos Sedimentar (SAS) e Cristalino (SAC).

Analisando os valores de δ^{18} O e δ D das amostras de água do Grupo I verifica-se que eles se situam entre os valores medidos para a água da Sabesp e aqueles das águas das chuvas dos meses de verão, ao longo da Reta Meteórica Local (Fig. 1), indicando ser uma mistura destas últimas águas.

O Grupo I também se caracteriza por possuir um nível freático mais próximo da superfície, enquanto que o Grupo II tem o nível freático a uma profundidade maior. Tais características, associadas aos locais dos poços de ambos os grupos, indicam a maior facilidade da recarga se processar pelas fugas de água da rede pública da Sabesp.

Estes resultados sugerem que as águas dos poços do Grupo I, uma vez que têm o nível freático mais próximo da superfície e valores de δ^{18} O e δ D entre os das águas da precipitação do verão e as da Sabesp, são mesclas de águas de chuva com águas de fuga da rede da Sabesp (Dias, 2005).

REFERÊNCIAS

- Clark I. D., Fritz P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrogeology, Lewis, New York, 328pp.
- Craig H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- Dansgaard W., 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-467.
- Dias J. P., 2005. Composição isotópica de oxigênio e hidrogênio (δ¹⁸O e δD) da precipitação e sua relação com as águas subterrâneas na cidade de São Paulo. *Dissertação de*

Mestrado. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

- Foster, S., Morris, B.; Chilton, J. 1999. Groundwater in urban development – a review of linkages and concerns. In: Ellis J.B. (ed) Impacts of urban growth on surface water and groundwater quality. IAHS Publ. 259: 3-12.
- Hirata, R.; Ferrari, L.; Ferreira, L.; Pede, M. 2002. La explotación de las aguas subterráneas en la Cuenca Hidrográfica del Alto Tietê (São Paulo, Brasil): crónica de una crisis anunciada. Boletín Geológico Minero. Vol. 113 (3): 273-282.
- Lima, P.L. 2002. Hidrogeologia urbana :um estudo da recarga em um aqüífero livre e raso. Monografia de Trabalho de Formatura-Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. 53 p.
- Lerner, D.N. 1990. Groundwater recharge in urban areas. Atmospheric Environment. 24B (1): 29-33.
- Lerner, D.N. 2002. Identifying and quantifying urban recharge: a review. Hydrogeology Journal 10: 143-152.
- Njitchoua R., Sigha-Nkamdjou L., Dever L., Marlin C., Sighpmnou D., Nia P., 1999. Variations of the stable isotopic compositions of rainfall events from the Cameroon rain forest, Central Africa. *Journal of Hydrology* 223, 17-26.
- Samper, F.J. 1998. Evaluacion de la recarga por la lluvia mediante balances de agua: Utilización, calibracion e incertidumbres. Boletín Geológico y Minero. V. 109-4: 329-346.



TRACE ELEMENTS IN RIVER WATER

B. Dupre¹, J. Viers¹, P. Oliva¹, Y Sivry¹, G. Barroux¹, P. Seyler¹. J.J. Braun¹, J. Gaillardet² ¹LMTG, CNRS, IRD, UPS, OMP, Toulouse, France-(dupre@elmtg.obs-mip.fr)

² IPGP, Paris, France

Keywords: Trace element, river wazter, composition isotopic.

INTRODUCTION

Very significant progresses have been obtained these last years on the trace metals cycling in continental surface (atmosphere, soils, vegetation and rivers). This scientific problem is important not only for pollution aspects but also to reach a better understanding of all processes and parameters that control the mobility of trace metals.

This presentation aims to summarize the recent developments in this research field. We present the different works done on the different tropical regions: mainly large basins of the Congo and Amazon Rivers and also the small watershed Nsimi-Zoétélé in Cameroon. Five main aspects will be considered to present all these results: 1) Analytical aspects 2) Speciation of trace elements 3) Trace element cycling 4) Isotopic approach 5) New developments

ANALYTICAL ASPECTS

We present the impact of relatively recent new analytical techniques like ICP-MS to obtain precise data on trace elements in river water.

We discuss also the difficulties related to the water sampling itself (maintaining high quality of sampling and sampling representativity).

SPECIATION OF TRACE ELEMENTS

The necessity to acquire information about speciation of trace elements in river water has induced the development of different techniques of physical separation such as ultrafiltration. We present the interest and limits of these new techniques and focus mainly on the role and chemical properties of organic matter delivered by this approach.

TRACE ELEMENT CYCLE

The aim of this part is to present the different main parameters likely to control trace elements in river waters. This implies a review of the different data obtained on rain, aerosols, soils and vegetation. We try also to give some explanation of trace elements annual variability observed in different rivers.

ISOTOPIC APPROACH

We present in this last part the interest of using isotopic composition of trace metals like lead (Pb), strontium (Sr), Neodymium (Nd) but also new tracers like Zinc (Zn) and Copper (Cu). Indeed, it is now possible to measure the isotopic composition of these new tracers with the development of new ICP-MS with high resolution and magnetic field. Today, only few data exist but some first results are promising.

NEW DEVELOPMENTS

In the last part we discuss what is important to develop in a future with a special case for the development of modelling of global transport of trace elements in continental surface.



RADON OCCURRENCE IN WATER-SUPPLY SYSTEMS LINKED TO GUARANI AQUIFER

Bonotto D.M., Armada, P.C.P. and Silva, A.

UNESP- Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Departamento de Petrologia e Metalogenia, Av. 24-A, N° 1515, C.P. 178, CEP 13506-900, Rio Claro, São Paulo, Brasil (dbonotto@rc.unesp.br)

Keywords: radioactivity, radon, water quality, Guarani aquifer, water-supply systems

INTRODUCTION

Radon (²²²Rn, half-life 3.84 days) is a naturally occurring volatile noble gas formed from the normal radioactive decay series of ²³⁸U. It is colorless, odorless, tasteless, chemically inert and radioactive gas produced continuously in rocks and soils through α -decay of ²²⁶Ra, with some atoms escaping to the surrounding fluid phase, such as groundwater and air. It is subjected to recoil at "birth", with the emanated fraction relatively to that produced in the solid phase being dependent on factors such as total surface area of solids and concentration/distribution of ²³⁸U (²²⁶Ra) in the minerals (Flügge & Zimens, 1939).

High ²²²Rn concentrations occur in groundwaters in many areas where wells are used for domestic water supply, inclusive in small rural water supplies (Petrie & Cram, 1999). Some natural processes related to high concentration of radon in groundwater are: low transmissivity zones (Lawrence et al., 1991), uranium content of the source rock, severe chemical weathering, hydrothermal solution, deposition, or extensive fracturing (Nelson et al., 1983), and variations in stress in rocks associated with seismicity (Shishkevich, 1971).

Exposure to radon and its progeny is believed to be associated with increased risks of several kinds of cancer (USEPA, 1999). When radon or its progeny are inhaled, lung cancer accounts for most of the total incremental cancer risk, while ingestion of radon in water is suspected of being associated with increased risk of tumors of several internal organs, primarily the stomach (USEPA, 1999). Inhalation of radon progeny accounts for about 89% of the individual risk associated with domestic water use, with almost 11% resulting from directly ingesting radon in drinking water (USEPA, 1999). Gesell & Prichard (1975, 1980), Partridge et al. (1979), Bruno (1983), Prichard (1987), Nazaroff & Nero (1988) and Nazaroff et al. (1988) also pointed out that although radon in water is not a well-documented health risk, it does contribute to radon in indoor air, which has been established as a health threat. Furthermore, high concentrations of ²²²Rn in groundwaters also indicate the presence of radon's parent nuclides, ²³⁸U and ²²⁶Ra, in the waterrock system, which are known health risks when ingested in drinking water (Aieta et al., 1987).

Potential health hazards from radon in consuming water have been considered worldwide, with many countries adopting the guideline activity concentration of 100 BqL⁻¹ for drinking water quality recommended

by WHO (2004). In general, the recommendations apply to routine operational conditions of water supply systems, however, special attention must be given when ground waters are utilized for public water supplies, because ²²²Rn concentrations in surface waters are in general less than 3.7 BqL⁻¹, while ground water ²²²Rn concentrations commonly are 10-100 times higher (Wanty & Nordstrom, 1993).

Thus, water-supply systems utilizing groundwater in urban areas may have increased radon levels, so that the maximum recommended guideline value of 100 BqL⁻¹ (WHO, 2004) may be reached, and, consequently, it is necessary to perform its removal/reduction before the water distribution for end-users. In the most developed countries it is well-known several effective methods for reducing or eliminating radon in water-supply systems and homes, that were achieved from the knowledge of the physical and chemical properties of radon, as well from the geochemical and hydrogeological mechanisms that control the ²²²Rn movement through the groundwater system.

The huge Guarani aquifer of Triassic-Jurassic age has continental dimensions, extending over some 950,000 km² within the Paraná sedimentary basin, South America, and comprising southern Brazil, eastern Paraguay, NW Uruguay and the northeastern extreme corner of Argentina. The total number of wells drilled in Guarani aquifer is about 930 and 8,444,620 is the estimated number of inhabitants served by their waters, which are extensively used for drinking purposes (Chang, 2001). Many water-supply systems in South America utilize the waters of Guarani aquifer at least as part of their networks. Because ²²²Rn activity concentration up to about 60 BqL⁻¹ has been measured in waters of Guarani aquifer (Bonotto, 2004), the purpose of this paper is to monitor the radon presence in water-supply systems utilizing their waters at some municipalities in São Paulo State, Brazil. This is because it is relatively incipient in Brazil the present knowledge of the factors affecting the radon presence in the water supplied for consumers, despite the economic importance of Guarani aquifer.

STUDIED AREA AND EXPERIMENTAL

The Paraná basin is intercratonic, where the sedimentary sequence covers since the Silurian-Devonian up to the Cretaceous periods. The sedimentary sequence is almost undisturbed, with gentle dips towards the center of the basin. Sandstones, conglomerates, diamictites, siltstones, shales, mudstones, limestones, basalts and diabases, among other rock types, compose the major stratigraphic units of the basin. Local faults may have served as channels for the extruding basalt flows of



Jurassic-Cretaceous age (Serra Geral Formation), which cover about 1×10^6 km² of the basin.

Multiaquifer systems mainly comprising sandstones and basalts plus sediments from Passa Dois Group behaving as acquitters have been proposed to represent the hydrostratigraphy of the Paraná basin (Campos, 2000). Groundwater occurs within the interflow zones and along cooling joints in basalts and diabases from Serra Geral Formation, where interbedded sediments greatly increase the average porosity of large volumes of rocks. The sandstones of Cretaceous age (Bauru Group) have an average thickness of 100 m, are moderately cemented, and exhibit adequate properties to storage water. The Paleozoic sediments (Devonian-Permian age) also provide water, which is highly mineralized in the central parts of the basin and also contains H₂S in some wells.

The Guarani aquifer has an average thickness of 300-400 m, and is composed of silty and shaly sandstones of fluvial-lacustrine origin and variegated quartzitic sandstones accumulated by eolian processes under desertic conditions (Araújo et al., 1995). A thick basaltic package of the Serra Geral formation (up to 1,500 m) overlies this aquifer, reducing its exposed areas in non-continuous elongated strips, 10-100 km wide, along the edges of the proper Paraná basin, where the longest strip stretches between the states of São Paulo and Santa Catarina, in Brazil. The aquifer overlies previous formations ranging from the igneous basement to the Paleozoic sediments of the Passa-Dois and Tubarão Groups, being covered by Cretaceous sediments of the Bauru-Caiuá formations. The percolating water moves from the phreatic exposed areas that surround the entire basin towards its central part.

The water samples were taken from taps installed in pumped tubular wells drilled at the Guarani aquifer, as well from tanks/reservoirs storing waters of the Guarani aquifer or waters of this aquifer mixed with waters of other aquifers in Paraná basin. The sampling was performed at 8 localities in São Paulo State, Brazil, i.e. Bocaina, Catanduva, Jales, Novo Horizonte, Ribeirão Preto, São Carlos, São José do Rio Preto, and Sertãozinho. The static level of the sampled wells ranges from 10 up to 106 m; they cut the basaltic/diabase package of the Serra Geral Formation overlying the Guarani aquifer, thus, providing samples representing confined portions of the aquifer.

The water samples (1 or 4 l) were collected in glass bottles fitted with inlet and outlet stopcocks (Zereshki, 1983). The technique used for quantifying ²²²Rn was based on the emanation procedure established by Lucas (1957) that consists on the 1) removal of radon from the sample, 2) transfer of radon to a scintillation flask, and 3) detection of radon by scintillation counting.

Radon was outgassed from water samples by passing a stream of ²²²Rn-free air through the sample. Quantitative recovery of ²²²Rn was achieved after

passing a volume of air equal to 10 times the water volume, where the gas was passed through the sample at a rate of about one liter per minute. Three stages were used for drying the gas stream before reaching a charcoal trap. In the first stage, the gas was passed through a tube, which was immersed in an ice container to condense the major part of the water vapor present. The second stage was a drying tube full of 3-8 mesh CaCl₂, and the third drying stage was a bottle containing 150 ml of silica gel. After drying the gas stream, it was passed through a charcoal trap at -80 °C (solid CO₂/acetone) to absorb the ²²²Rn.

A 50 ml conical flask, fitted with an appropriate socket, was used to load radon. A few grammes of ZnS(Ag), an α -sensitive scintillator, were placed inside the flask. Before loading, each flask was evacuated to less than 50 μ m of Hg and was then connected to the charcoal trap at -80 °C, containing the radon. After taking care with some connections to the vacuum system, the charcoal trap was taken out of the cold trap and placed inside a tube furnace at 200 °C for 15 minutes. A needle valve allowed flush the last of the radon into the scintillation flask.

The technique used for quantifying ²²²Rn was the alpha-scintillation counting. The α -counting was carried out following a delay of about 3h from the Rn transfer to permit total ingrowth of the short-lived ²²²Rn daughters. The flask was placed on the end of a 3" diameter photomultiplier tube covered with a light-tight lid. A high voltage of 1,000 V was applied to the photomultiplier assembly, the pulses were amplified and a counter/timer was used for recording the data. Immediately before and after each sample count, a standard ²³²U-²²⁸Th scintillation source was counted to take account of any changes in the response of the instrumentation.

The scintillation flasks were calibrated on using standard ²²⁶Ra solutions of activity corresponding to 17.5 ± 1 Bq. The counting rate of the background varied between 1 and 3 cpm, allowed to calculate the net activity (the counting rate due to the standard minus the counting rate due to the background) and, consequently, the corrected activity due to the decay of ²²²Rn during the time elapsed between the beginning and final of the extraction procedure. The time elapsed between the sampling and ending of the measurement was used to provide the activity concentration data for the analyzed waters. The statistical uncertainty of the activity determinations was always within 5% and for most measurements was 3%.

RESULTS AND DISCUSSION

The dissolved radon data vary greatly, ranging from 0.04 Bq/l up to values 5000 times higher (204.9 Bq/l) that exceed the guidance value established by WHO (2004) for dissolved radon in drinking-water, i.e. 100 Bq/l. Because it is a chemically inert gas subjected to diffusion, it is difficult to trace their routes and pathways from generation in rocks/soils and transfer to the surrounding fluid phase, such as groundwater and air. Different rock types exhibit variable ²³⁸U-²²⁶Ra contents due to their mineral constituents, implying on unequal radon transfer to water, and this certainly is the case for the investigated wells since they cut sandstones, siltstones, limestones, basalts and

diabases, among other rock types belonging to the formations/groups described in the well-profiles. Despite this, the continuous use of groundwater in Paraná basin since drilling over the last three decades has caused groundwater table lowering as high as 120 m, like already recognized by several well drilling and water supply companies. Thus, as a consequence of pronounced/excessive over-pumping, it has been observed that mixed water is taken from different aquifer systems, like Serra Geral and Guarani, also occurring leakage through the underlying Passa Groups aquitard/aquifer Dois/Tubarão systems comprising Paleozoic sediments. All these factors add difficulties on focusing/establishing trends involving the presence of dissolved radon in the analyzed waters. Additionally, aeration and losses in pipelines related to the water-supply systems of the studied municipalities also contribute to the generation of greatly variable dissolved radon content in waters.

The effect of the pumping (flow) rate was investigated in different situations occurring at Jales, Sertãozinho, Ribeirão Preto, and São Carlos municipalities. The transmissivity in an aquifer is related to the specific flow rate, and a significant inverse relationship between the dissolved radon content and transmissivity was found by Lawrence et al. (1991) who verified that high radon contents do not occur in zones of high transmissivity (flow rate). The graphs relating the flow rate and radon content in waters of different wells drilled at Jales and Ribeirão Preto municipalities did not indicate the existence of correlation between these parameters reflecting, among other factors, the importance of the lithology, as the flow is different through fractured rocks (basalts and diabases from Serra Geral Formation) and porous media (sandstones from Guarani aquifer).

The flow rate and dissolved radon in a well at Jales city were monitored in 5-min intervals immediately after switching on the pump. The flow rate decreased from 312 up to 262 m³/h, however, no similar/opposite trend was verified in the dissolved ²²²Rn content. The guideline value of 100 Bq/l for radon concentration in drinking water for public water supplies (WHO, 2004) was exceeded in one measurement (205 Bg/l). Because radon contamination in the sample is improbable due to its gaseous nature, such high value perhaps may reflect its accumulation in the pipeline or its extraction from underlying Paleozoic sediments during the pumping regime, since some occurrences at the Paraná basin have been recognized as more enriched in radionuclides. Anyway, this result reinforces the importance to conduct radon monitoring during pronounced periods of time in wells utilized for water-supply systems, as single measurements are not able to evidence the occurrence of values exceeding the WHO (2004) limit.

Water has been supplied for consumption from 1000 m^3 (Jales city) and 600 m^3 (Sertãozinho city) reservoirs under different flow rates, but no significant relationship was found between the flow rate and

dissolved radon. The flow rate in a tap at São Carlos city was intentionally modified, decreasing in accordance with the time of sampling, but no significant relationship was found between the flow rate and dissolved ²²²Rn content.

The water volume and radon activity concentration were monitored over different periods of time at some reservoirs, but no relationship was found between these parameters. The water volume in the reservoir investigated at Catanduva city decreased from 800 up to 340 m³ between 18:00 and 21:00 as the pumping system was switched off during this peak period of water usage due to economical reasons, i.e. for saving energy. Then, the pumping system was switched on and the water volume increased up to a maximum value of 960 m³ at 2:00 a.m. The water samples were collected at the top of the water column and the average Rn content corresponded to 5.5 Bq/l when the pump was switched on and 3.9 Bq/l when it was switched off.

The water volume in the reservoir investigated at São José do Rio Preto city raised from 2400 up to 5700 m^3 between 12:00 and 2:00 a.m. when the pumping system remained switched on, and started to decrease at 4:00 a.m. when the pumping system was switched off. The water samples were collected at the top of the water column and the average Rn content corresponded to 1 Bq/l when the pump was switched on and 0.59 Bq/l when it was switched off. Thus, aeration causing radon decrease in the reservoirs investigated at Catanduva and São José do Rio Preto cities appear to be favored when there is no water renewal in them.

The water samples were collected at the bottom of the water column at Jales, Novo Horizonte and Sertãozinho municipalities. The water volume at Jales city decreased from 875 up to 275 m³ between 18:00 and 22:00, since the pumping system was switched off during this period of time as at Catanduva city; the Rn activity concentration ranged from 0.3 up to 15.5 Bq/l there. The highest water volume at Novo Horizonte city was reached at midnight (951 m³) when the pumping system was switched off; the Rn activity concentration varied between 8 and 155 Bq/l there. The water volume at Sertãozinho city was monitored every hour up to 18:00 when the pumping system was switched off and the maximum value was reached (571 m^3) . It remained switched on between 23:00 and 2:00 a.m. and between 7:00 and 10:00 a.m. when it was finished the monitoring; the Rn activity concentration ranged from 0.05 up to 47 Bq/l ther.

The quality of water entering, leaving and resident in collection and storage systems of rural springs used as potable supplies was monitored during different atmospheric conditions (Petrie & Cram, 1999). The distribution of radon and other contaminants in different collection systems was compared, and related to the differences in the physical dimensions and configurations of the collection systems, and to the quality of the influent water. It was observed that an increase in the difference in temperature between the influent waters and the water in the system produces an increased stratification in contaminants. Contamination by radon was identified to reduce where the influent water is introduced to the top of the vessel and subject to aeration. Samples were taken from



the top of the collection vessel up to 35-cm depth and the stratification of radon indicated that the minimum activity concentration was reached at the mid-point of the vessel.

The radon activity concentration was monitored against the water column depth at Bocaina and São Carlos municipalities. A submerse pump was inserted up to 180 cm at a 160 m³ reservoir at Bocaina city and up to 130 cm at a 20 m³ reservoir at São Carlos city. Then, samples were taken every minute from the bottom up to the top of the water column. The graphs relating the water column depth and radon activity concentration did not indicate the existence of statistical significant correlation between these parameters. However, radon stratification was clearly identified in the water stored at both reservoirs. The maximum radon content occurs at a depth of 130 cm at Bocaina city (72% in relation to the top of the water column) and at a depth of 80 cm at São Carlos city (62% in relation to the top of the water column). The highest radon levels were not found at the mid-point of the reservoirs as verified by Petrie & Cram (1999) possibly due to differences in the reservoirs shape, climatic conditions, water temperature, among other factors. Anyway, the occurrence of radon stratification evidenced by the data reported in this paper adds relevant information to be used by people/institutions engaged on defining strategies for the appropriate water management and distribution to end-users.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for financial support of this investigation.

REFERENCES

- Aieta, E.M.; Singley, J.E.; Trussel, A.R.; Thorbjarnarson, K.W.; McGuire, M.J., 1987. Radionuclides in drinking water: an overview. J. Am. Water Works Assoc. 79, 144-152.
- Araújo, L.M.; França, A.B.; Potter, P.E., 1995. Giant Mercosul aquifer of Brazil, Argentina, Uruguay and Paraguay: hydrogeologic maps of Botucatu, Pirambóia, Rosário do Sul, Buena Vista, Misiones and Tacuarembó Formations. Tech. Rep., Universidade Federal do Paraná, Brasil.
- Bonotto, D.M., 2004. Doses from ²²²Rn, ²²⁶Ra, and ²²⁸Ra in groundwater from Guarani aquifer, South America. J. Environ. Radioactivity 76, 319-335.
- Bruno, R.C., 1983. Sources of indoor radon in houses: a review. J. Air Pollut. Control Assoc. 33, 105-109.

- Campos, H.C.N.S., 2000. Mapa hidrogeológico do aqüífero Guarani. Acta Geológica Leopoldensia, 23 (4), 1-50.
- Chang, C.H., 2001. Proteção ambiental e gerenciamento sustentável integrado do aqüífero Guarani. Available in http://www.ana.gov.br/guarani/gestão
- Flügge, S. & Zimens, K.E., 1939. Die bestimmung von korngrossen und diffusionkonstanten aus dem emaniervermogen (Die theorie der emanier-methode). Zeitschrift fur Physikalische Chemie B42, pp. 179-220.
- Gesell, T.F. & Prichard, H.M., 1975. The technologically enhanced natural radiation environment. Health Phys. 28, 361.
- Gesell, T.F. & Prichard, H.M., 1980. The contribution of radon in tap water to indoor radon concentrations. In: Gesell, T.F., Lowder, W.M. (Eds.) Proc. Symp. The Natural Radiation Environment III, USDOE, Houston, Rep. Conf. 780422, 1, pp. 5-56.
- Lawrence, E.P.; Poeter, E.; Wanty, R.B., 1991. Geohydrologic, geochemical, and geologic controls on the occurrence of radon in ground water near Conifer, Colorado, USA. J. Hydrol. 127, 367-386.
- Lucas, H. F., 1957. Improved low-level alpha-scintillation counter for radon. Rev. Scient. Instrum. 28, 680-683.
- Nazaroff, W.W. & Nero, A.V. Jr., 1988. Radon and its decay products in indoor air. John Wiley & Sons, New York.
- Nazaroff, W.W.; Doyle, S.M.; Nero, A.V. Jr.; Sextro, R.G., 1988. Radon entry via potable water. In: Nazaroff, W.W., Nero, A.V. Jr. (Eds.) Radon and its decay products in indoor air, John Wiley & Sons, New York.
- Nelson, P.H.; Rachiele, R.; Smith, A., 1983. Transport of radon in flowing boreholes at Stripa, Sweden. J. Geophys. Res. 88, 2395-2405.
- Partridge, J.E.; Horton, T.R.; Sensintaffer, E.L., 1979. A study of radon-222 released from water during typical household activities. U.S. Environmental Protection Agency Tech. Note, ORP/EERF-79-1.
- Petrie, A.S. & Cram, A.G., 1999. Design implications of the distribution of pollutants in collection and storage systems used in small rural water supplies. In: Anagnostopoulos, P., Brebbia, C.A. (Eds.) Water Pollution V: Modelling, Measuring and Prediction. WIT Press, Southampton, pp. 503-512.
- Prichard, H.M., 1987. The transfer of radon from domestic water to indoor air. J. Am. Water Works Assoc. 79, 159-161.
- Shishkevich, C., 1971. Earthquake related variation of microcomponents in thermal water of the Tashkent aquifer. Geosci. Bull. Ser. A 2, 69-91.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency) 1999. Radon in drinking water health risk reduction and cost analysis. Washington, Federal Register 64, 9559-9599.
- Wanty, R.B. & Nordstrom, D.K., 1993. Natural radionuclides. In: Alley, W.M. (Ed.) Regional groundwater quality, Van Nostrand Reinhold, New York, 423-441.
- WHO (World Health Organization), 2004. Guidelines for drinking water quality: radiological aspects, http:www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en/.
- Zereshki, A., 1983. The solution of ²²²Rn by groundwaters. Ph.D. thesis, University of Bath, UK.



GEOQUÍMICA AMBIENTAL E GEOLOGIA MÉDICA DA REGIÃO GUAJARINA - NORDESTE DO PARÁ

Edesio M. Buenano Macambira e Eduardo Paim Viglio

CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Av. Dr. Freitas, 3645, Belém, PA; emacambira@be.cprm.gov.br, eviglio@be.cprm.gov.br

Palavras-chave: Geologia Médica, Metais Pesados, Geoquímica Ambiental, Hidrogeoquímica, Região Guajarina

INTRODUÇÃO

O Projeto Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica executado pela CPRM-Belém - PGAGEM-BELÉM, abrange uma área de cerca de 2.000.000 km² e compreende inteiramente os estados do Pará, Amapá e parte do Maranhão, Piauí, Tocantins, Mato Grosso e Amazonas. A região Guajarina localiza-se nos arredores da cidade de Belém e a área de trabalho totaliza cerca de 5.000 km² (Fig. 1). Sob o ponto de vista geotectônico situa-se na Bacia do Marajó e no âmbito estratigráfico abrange essencialmente arenitos, siltitos e argilitos pertencentes ao Grupo Barreiras (Terciário). Ao longo dos principais cursos d'água desenvolvem-se corpos aluvionares (areias, siltes e argilas) de idade quaternária (Fig. 1). Trata-se de área com intensa atividade antrópica, onde predomina uma vegetação do tipo "capoeira", restando pequenos núcleos da floresta original. A região Guajarina é a que apresenta o mais alto nível de densidade populacional do Pará, inclusive nela situa-se a cidade de Belém, a capital do Estado. Em conseqüência desta alta taxa populacional, aqui estão implantadas as principais atividades econômicas do Estado, principalmente em termos de indústria, comércio, serviços, agricultura, pecuária e pesca. A área de trabalho apresenta um precário sistema de saneamento básico, inclusive nas principais cidades. A malária, a hanseníase e a leishmania são endêmicas e numerosas doenças de veiculação hídrica e/ou alimentar (verminose, hepatite, diarréia, etc.) atingem altos índices.



Figura 1. Mapa geológico e de localização de amostras coletadas (CPRM/Projeto GIS do Brasil, Faraco et al., 2004)

O principal curso d'água é o rio Capim e, em segundo plano, destacam-se os rios Acará e Moju. A rede de drenagem dessa área deságua, direta ou indiretamente, nas baías do Guajará e do Marajó. Sob o ponto de vista topográfico, é parte integrante da Planície Amazônica.

METODOLOGIA DE TRABALHO

Foram coletadas 73 amostras de água de drenagem a uma densidade de 1 amostra/100km² (Tabela. 1). Durante a coleta foram preenchidas fichas com os parâmetros descritivos do local da amostragem e medidas *in situ* de



pH, condutividade elétrica, salinidade e oxigênio dissolvido. As amostras foram acondicionadas em dois recipientes (tubos para centrífuga): um para a análise dos cátions (acidificadas com ácido nítrico) e outra para análise dos ânions. Esse material foi acondicionado em caixas de isopor com gelo a uma temperatura em torno de 4°C.

As amostras de água foram analisadas, no Laboratório de Análises Minerais – LAMIM (CPRM) para 6 ânions

(F, Cl, NO₂, Br, SO₄ e PO₄) via cromatografia e para 24 cátions (Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V, e Zn) por ICP-AES.

Os resultados analíticos foram processados através de técnicas estatísticas e de geoprocessamento, e em seguida elaborados mapas geoquímicos, os quais foram interpretados tendo por base os conhecimentos geológicos, hidroquímicos e ambientais.

Tabela 1: Parâmetros estatísticos de 73 amostras de água de drenagem da região Guajarina

	Valor	Valor	Média	Desvio	Anomalia de	Anomalia de	Valor Máximo Permitido em	
Elemento	Mínimo	Valui Máximo		Padrão	2 ^a Ordem	1 ^a Ordem	Água Doce Classe I -	
	1011111110	Maximo	U	σ	(0 + σ)	(0 + 2σ)	Resolução CONAMA 357	
Al	0,0500	0,400	0,0926	0,0701	0,1626	0,2327	0,1 mg/L	
As	< 0,005	< 0,005					0,01 mg/L	
В	0,0010	0,771	0,1072	0,2090	0,3162	0,5252	0,5 mg/L	
Ba	0,0010	0,013	0,0043	0,0032	0,0075	0,0108	0,7 mg/L	
Be	< 0,001	< 0,001					0,04 mg/L	
Ca	0,1220	2,390	0,5344	0,3914	0,9258	1,3172	10 a 100 mg/L **	
Cd	0,0005	0,004	0,0009	0,0006	0,0015	0,0021	0,001 mg/L	
Co	0,0010	0,211	0,0038	0,0244	0,0282	0,0527	0,05 mg/L	
Cr	0,0010	0,040	0,0126	0,0088	0,0213	0,0301	0,05 mg/L	
Cu	0,0010	0,040	0,0096	0,0059	0,0156	0,0215	0,009 mg/L	
Fe	0,0340	0,582	0,1650	0,0954	0,2605	0,3559	0,3 mg/L	
Κ	0,0500	6,400	0,7939	0,8769	1,6708	2,5477	12 mg/L **	
Li	< 0,002	< 0,002					2,5 mg/L	
Mg	0,1800	1,260	0,3773	0,2181	0,5954	0,8135	1 a 40 mg/L **	
Mn	0,0020	0,164	0,0116	0,0196	0,0312	0,0508	0,1 mg/L	
Mo	< 0,0025	< 0,0025					0,07 mg/L **	
Na	0,2000	10,000	2,3892	1,7494	4,1386	5,8880	200 mg/L *	
Ni	< 0,002	< 0,002					0,025 mg/L	
Pb	0,0025	0,968	0,1317	0,2197	0,3514	0,5710	0,01 mg/L	
Se	< 0,01	< 0,01					0,01 mg/L	
Sr	0,0020	0,014	0,0049	0,0029	0,0078	0,0108	1 mg/L **	
Ti	< 0,025	< 0,025					***	
V	< 0,01	< 0,01					0,1 mg/L	
Zn	0,0020	0,276	0,0431	0,0690	0,1121	0,1812	0,18 mg/L	
Br⁻	0,0025	0,110	0,0287	0,0142	0,0429	0,0570	0,025 mg/L *	
Cl	0,3200	16,600	3,7465	2,7550	6,5015	9,2565	250 mg/L	
F	0,0050	0,520	0,0234	0,0592	0,0826	0,1417	1,4 mg/L	
NO ₃ ⁻	0,0500	551,300	32,4711	90,1611	122,6322	212,7933	1,0 mg/L	
PO_4^{-3}	< 0,1	< 0,1					0,1 mg/L	
SO_4^-	0,1000	5,200	1,2000	0,9999	2,1999	3,1997	250 mg/L	
O2 Dissolv.	1,9	5,2	4,082	0,654	4,74	5,39	6 mg/L	
Condutivid.	13	68	23,3	10,9	34,2	45,1		
Salinidade	0	0	0	0	0	0		
Temp.	25,5	31,3	27,97	1,121	29,09	30,21		
ъĒ	4,5000	6.2000	5.2800	0.3860	5.670	6.050	de 6 a 9	

* Portaria 518 do Ministério da Saúde, de 25/03/04

*** Não foram obtidos valores máximos para o Titânio

** OMS (WHO), 1993 Valores em mg/L



RESULTADOS OBTIDOS

Baseado nos resultados analíticos, nos contextos geológicos, hidroquímicos e ambientais e nos parâmetros estabelecidos pela Resolução 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA, Organização Mundial da Saúde (WHO, 1993) e Portaria 518 do Ministério da Saúde pode-se estabelecer as seguintes considerações:

• Os elementos: As (< 0,005 mg/L), Be (< 0,001 mg/L), Li (< 0,002 mg/L), Mo (< 0,0025 mg/L), Ni (< 0,002 mg/L), Se (< 0,01 mg/L), Ti (< 0,025 mg/L), V (< 0,01 mg/L) e PO_4^{-3} (< 0,2 mg/L) tiveram todos os seus resultados abaixo do limite de detecção do método analítico. Estes valores também estão abaixo dos valores máximos permitidos para consumo humano pelo CONAMA.

• Todos os resultados de Ba (0,7 mg/L), Ca (10 mg/L), Cr (0,05mg/L), Mg (40 mg/L), Sr (1 mg/L), F (1,4 mg/L),

Cl (250 mg/L), SO₄ (250 mg/L), Na (200 mg/L), e K (12 mg/L) estiveram abaixo do limite permitido para consumo.Enquanto que o Al (0,1 mg/L), B (0,5 mg/L), Cd (0,001 mg/L), Co (0,05 mg/L), Cu (0,009 mg/L), Fe (0,3 mg/L), Mn (0,1 mg/L), Pb (0,01 mg/L), Zn (0,18 mg/L) e Br (0,025 mg/L) apresentaram resultados superiores ao permitido pelo CONAMAO principal agrupamento de anomalias de 1ª e 2ª ordens de Pb, Al, Mg, Zn, Cd, Cu e B está representado na porção central da região de trabalho, constituindo um trend segundo a direção N-S e, em segundo plano, na região ao sul de cidade de Barcarena (Fig. 2). A área com teores maiores do que o valor permitido pelo CONAMA-357 constitui uma auréola circundando os valores anômalos de Pb e Al. Para os demais elementos as áreas com teores impróprios ao consumo coincidem aproximadamente com as anomalias de 1ª e 2ª ordens.



Figura 2: Mapas Geoquímicos do Pb, Al, Fe e Zn em águas de drenagem na Região Guajarina



• O segundo grupo de anomalias de 1ª e 2ª ordens está representado pelo Br, Cl, Na, Sr, Ca, Fe, Ba e SO₄. Caracteriza-se por apresentar um padrão linear aproximadamente segundo N-S, que se estende do limite norte da área de trabalho até o rio Guamá e, em segundo plano, uma faixa anômala na porção sudoeste da área de pesquisa, particularmente na região das cidades de Barcarena e Abaetetuba.

• Valores anômalos pontuais foram observados para o Mn, Cr, Co e F, entretanto não apresentam uma evidente correlação. O K apresentou um *trend* anômalo diferenciado, caracterizado por um lineamento segundo NE-SW seccionando toda a área de pesquisa.

• Os valores de condutividade e temperatura apresentaram *trends* anômalos semelhantes e acompanham as anomalias do segundo grupo acima mencionado. As anomalias de oxigênio dissolvido acompanham de maneira generalizada a distribuição do K. Somente na porção central e na região sudoeste da área de pesquisa ocorrem valores de pH compatíveis para o consumo humano.

• O Sr (8) foi o elemento que apresentou o maior número de anomalias de 1^a ordem, seguido pelo Cd e Cu, com 6 valores anômalos e pelo Ba, Pb, Zn, Br e Na com 5. Neste contexto, salienta-se as seguintes regiões, que apresentaram o maior número de elementos anômalos: Rio Itá (Al, B, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn); Rio Mojuim – Braço Esquerdo do Rio Marapanim, (B, Ca, Fe, K, Mg, Sr, Cl, Br e Na) e Igarapé Guajará-Açu – Igarapé Mariquita (B, Ba, Pb, Zn, SO₄, Al, Cd, Cu e Fe). Essas três regiões apresentam-se alinhadas segundo a direção N-S. No extremo oeste da região de pesquisa localiza-se o Igarapé Guajará da Serrana, que também se destacou pelo elevado número de elementos anômalos: Al, Cd, Pb, Zn e F. Em termos de associações geoquímicas anômalas destaca-se as formadas por B-Al-Cd-Pb-Zn.

CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

O estudo realizado permite afirmar que nas águas de drenagem da região Guajarina não se observam teores impróprios para: As, Be, Li, Mo, Ni, Se, Ti, V, PO_4 , Se, PO_4 , Ba, Ca, Cr, Mg, Sr, F, Cl, SO_4 , Na, e K. Entretanto, o Al, B, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e Br apresentaram resultados superiores ao permitido pelo CONAMA.

Destes elementos o Pb é o que, em princípio, apresenta a maior nocividade à saúde, visto que o teor máximo encontrado (0,968mg/L) é 96,8 vezes o teor máximo permitido para o consumo humano (0,01mg/L). Em segundo plano destacam-se o Al, Cd, Co, Cu e Br. O elevado consumo de água contaminada com esses elementos pode provocar diversas doenças tais como: distúrbios no sistema neurológico (Pb), nos rins e no fígado (Cu, Co e Cd) e Mal de Alzheimer (Al).

valores anômalos estão Estes concentrados principalmente nas bacias do Rio Itá, Ig. Mojuim, Braco Esquerdo do Rio Marapanim, Igarapé Guajará-Açu, Igarapé Mariquita e Igarapé Guajará da Serrana. Com exceção deste último curso d'água, as demais constituem um alinhamento segundo a direção N-S na região central da área de trabalho. Durante os trabalhos de campo não se observou uma relação direta entre essas anomalias e qualquer fator antrópico ou natural. No atual estágio da pesquisa não se pode precisar sobre a fonte dessas anomalias, entretanto, Macambira & Viglio (2005) pesquisando em área vizinha sugerem que o enriquecimento em Al, B, Cd, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Zn e P, nas águas de abastecimento público pode estar relacionado às rochas do Grupo Barreiras. Devido à semelhança entre as associações geoquímicas anômalas encontradas nas águas de abastecimento e de drenagem, bem como, a natural relação entre os dois ambientes, sugere-se que as anomalias das águas de drenagem também estão relacionadas às rochas do Grupo Barreiras.

A principal contribuição deste estudo geoquímico ambiental e médico é no sentido de alertar as autoridades governamentais e a população da região Guajarina, para o teor superior ao permitido pela legislação, de vários elementos químicos, nas águas de drenagens utilizadas nas diversas localidades, muitas vezes para consumo humano.

São necessários estudos complementares e multidisciplinares para identificar a fonte desses elementos, bem como, a real influência destes teores anômalos na saúde da população.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Faraco M.T.L., Marinho P.A.C., Vale A.G. 2004. Folha SC.22 Tocantins. *In:* C. Schobbenhaus, J.H. Gonçalves, J.O.S. Santos, M.B. Abram, R. Leão Neto, G.M.M. Matos, R.M. Vidotti. (Eds.). Carta Geológica do Brasil ao Milionésimo, Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil, CPRM, Brasília.
- Macambira E.M.B. & Viglio E.P. 2005. Caracterização Geoquímica das Águas de Abastecimento Público da Amazônia Oriental. II Workshop Internacional de Geologia Médica. Rio de Janeiro. CD-ROM.



LEVANTAMENTO GEOQUÍMICO DE BAIXA DENSIDADE DO ESTADO DO PARANÁ - SOLO (HORIZONTE B).

Otavio Augusto Boni Licht⁽¹⁾, Rafael André Belotto Plawiak⁽²⁾

1. Minerais do Paraná S.A., R. Máximo João Kopp, 274, Bloco 3 / M, 82630-900, Curitiba, PR, Brasil, otavio@pr.gov.br 2. Instituto de Geociências, UNICAMP, C.P. 615213081-970, Campinas, SP, Brasil rafaelbp@ige.unicamp.br

Palavras-chave: Cartografia Geoquímica, Levantamento de Baixa Densidade, Geoquímica de Solos, Valores de Referência, Assinaturas Geoquímicas

INTRODUÇÃO

O conceito moderno de caracterização de um território abrange obrigatoriamente a cartografia geoquímica. As bases de dados devem ser multi-meios (água, sedimentos de fundo, solos e rocha), multielementares e com os menores limites de detecção, para que possam ser consideradas como multi-propósito e de uso multi-disciplinar. Essas bases de dados têm aplicações diversas, como fertilidade agrícola, saúde coletiva, sanidade dos rebanhos, monitoramento ambiental e exploração mineral.

Levantamentos geoquímicos que abrangem grandes territórios devem estar baseados, em uma primeira abordagem, na coleta de amostras que obedeçam malhas de amostragem largas, ou seja, densidades amostrais baixas e ultra-baixas, acompanhadas por técnicas analíticas de grande acurácia e com limites de detecção mais baixos que o Clarke dos elementos determinados. A eficácia desses procedimentos já está consolidada na literatura técnica e científica como demonstrado por Bølviken *et al* (1990), Xie e Yin (1993), Gustavsson *et al* (1994), Edén e Björklund (1995a, 1995b), Darnley *et al* (1995), Salminen e Tarvainen (1995), Shen e Yan (1995), Bradford *et al* (2001) e Reinmann *et al* (2004).

Desde 1994, a Minerais do Paraná S.A. – MINEROPAR vem executando projetos de cartografía geoquímica regional de densidades baixa e ultra-baixa, colocando os produtos à disposição da comunidade técnica, científica e leiga, na forma de bases de dados e documentos que complementem a caracterização do território paranaense, (Licht, 2001a; 2001b). O projeto Geoquímica de Solos do Paraná – Horizonte B é a fase mais recente desse programa (Licht e Plawiak, 2005).

LOCALIZAÇÃO

O estado do Paraná possui uma área de 199.575 km² e está localizado na região sul do Brasil. Limita-se a norte com o estado de São Paulo, a noroeste com o estado de Mato Grosso do Sul, a oeste com a República do Paraguai, a sudoeste com a República Argentina, a sul com o estado de Santa Catarina e a leste com o Oceano Atlântico. As coordenadas limite são 48°05'37'' W a 54°37'08'' W e 22°30'58'' S a 26°43'00'' S.

MATERIAIS E MÉTODOS

A amostragem foi planejada em malha regular, no centro geográfico das cartas 1:50.000, totalizando 307

amostras. Para facilitar o acesso das equipes de coleta de amostras, foram feitos pequenos ajustes, com o deslocamento do ponto original para a margem da estrada mais próxima. As amostras com cerca de 5 kg foram coletadas na forma de um canal no barranco do corte de estradas ou com trado manual, mas sempre restritas ao horizonte B. Os pontos de coleta foram posicionados em regiões elevadas de forma a coletar solos *in situ*.

As amostras foram secas à temperatura ambiente e os torrões desagregados com pistilo de porcelana em bacia plástica. O corte granulométrico foi realizado com peneiras de náilon de 80 mesh (0,177 mm); um quarteador Jones foi usado para a produção de sub-amostras idênticas. Uma fração da amostra original foi arquivada. Foram também produzidas 43 amostras compostas representativas das sub-células GGRN (*Global Geochemical Reference Network*) (Darnley et al, 1995) para o território do Paraná (Licht, 2001).

Após a secagem, foram determinados, nas 307 amostras originais: eU, eTh, K e contagem total, com gamaespectrômetro, e a susceptibilidade magnética.

Alíquotas < 80 mesh das 307 amostras originais foram analisadas pelo Laboratório de Solos e Tecidos Agrícolas do IAPAR-Londrina com a determinação de parâmetros utilizados por estudos de fertilidade agrícola: pH, H⁺+Al³⁺, Al_{trocável}, Ca_{assimilável}, Mg_{assimilável}, P_{assimilável}, K_{assimilável}, Cu_{extraível}, Zn_{extraível}, Fe_{extraível}, Mn_{extraível}, S_{extraível}, B_{extraível}, C, Al%, V% (Saturação de bases), T (Soma das cargas positivas trocáveis), S (Soma das bases trocáveis).

As 43 amostras GGRN foram analisadas pelo Laboratório do *Institute of Geophysical and Geochemical Exploration* – IGGE, Langfang, China, com a determinação de Ag, Al₂O₃, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, CaO, Cd, Ce, Cl, Co, Corgânico, Ctotal, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe₂O₃, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, I, In, K₂O, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Na₂O, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, S, Sb, Sc, Se, SiO₂, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Th, Ti, Tl, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn e Zr.

Nas 307 amostras originais foi medida a espectroradiometria no Laboratório de Processamento de Imagens da UNICAMP e identificada a mineralogia da fração argila por difração de Raios X no Laboratório de Solos da Universidade Estadual de Maringá -UEM. Esses resultados serão apresentados posteriormente.

A base de dados geoquímicos foi inserida em um Sistema de Informações Geográficas multi-temático, o que possibilitou tratamentos isolados e cruzados das variáveis, possibilitando estabelecer assinaturas

geoquímicas que caracterizam os compartimentos geológico-geomorfológicos, pedológicos e do uso do solo.

RESULTADOS OBTIDOS

CARACTERIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS ANALISA-DAS

Cada variável foi avaliada por meio de estimadores estatísticos, gráficos e mapas de distribuição, o que possibilitou o estabelecimento de valores de referência regionais e locais.

CATEGORIZAÇÃO DOS ELEMENTOS SEGUNDO A ABUNDÂNCIA ABSOLUTA

Os 71 elementos determinados quimicamente foram categorizados segundo sua amplitude de abundância, em quatro categorias: *maiores* (cujos teores situam-se acima de 1000 ppm podendo ser expressos até em % como Mg, K, Ti, Fe, Al e Si), *menores* (entre 100 e 1000 ppm como Cr, S, F, Na, P, Mn e Ca), *traço* (de 1 a 100 ppm como Be, Mo, Ge, Cu, Zn, As e a maioria das ETR) e *ultra-traço* (teores expressos em ppb ou menores que 1 ppm, como Au, Pt, Pd e Hg). Essa classificação dará o suporte necessário para a seleção das técnicas analíticas e principalmente dos limites de detecção, adequados à faixa de variação dos teores de cada elemento em estudos posteriores ou de maior detalhe.

CATEGORIZAÇÃO DOS ELEMENTOS SEGUNDO A ABUNDÂNCIA RELATIVA

O *Clarke de concentração* (\underline{K}) é um índice obtido pela divisão do valor médio do elemento (definido como Clarke local) pela média global do elemento, no mesmo meio amostral. Numericamente, isso é uma padronização das variáveis analisadas, relativamente aos níveis médios de abundância nos solos do planeta. Esse índice possibilita assim, identificar enriquecimentos ou carências com relação aos padrões globais e foi usado para a categorização dos elementos analisados, em quatro grupos: *carentes* ($\underline{K} < 1$) aqui exemplificado por Na, Ca, Sr, K, Ba e Mg, *normais* ($1 < \underline{K} < 2$): Zn, Ga, Mn, W, Nb e a maioria dos ETR, *abundantes* ($2 < \underline{K} < 5$): Au, Fe, Co, Ti e Sc e *anômalos* ($\underline{K} > 5$) : apenas Pt e Pd. ASSINATURAS GEOQUÍMICAS.

Os cinco compartimentos geológico-geomorfológicos (Planície litorânea, Primeiro, Segundo e Terceiro Planaltos, e a área de exposição dos Grupos Bauru-Caiuá) apresentam características gerais de abundância e associação geoquímica compatíveis com a atualidade do conhecimento geológico. Como exemplo, são apresentadas as assinaturas geoquímicas do Terceiro Planalto:

Valores elevados (>0+ $\frac{1}{2}$ s): CaO, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Fe₂O₃, Ga, Gd, Ge, Ho, In, Lu, Mn, Mo, Ni, P, Pd, Pt, Sc, Ta, Tb, Ti, Tm, V, Yb e Zn; suscetibilidade magnética, C, Mg_{assimilável}, Zn_{extraível}, Cu_{extraível};

Valores acima da média (>0 e <0+ $\frac{1}{2}$ s): Ag, Be, C, C_{org}, Eu, Hg, I, La, Li, MgO, N, Nb, Nd, Pr, S, Sm e Yb; Al_{trocável}, B_{extraível}, Ca_{assimilável}, K_{assimilável}, Al%, H⁺+Al³⁺, S_{extraível};

Valores menores que a média (<0 e >0+1/2s): Al₂O₃, As, Ba, Bi, Br, Ce, Cl, Cs, F, Hf, Na₂O, Pb, Rb, Sb, Se,

Sn, Sr, Th, Tl, U, W e Zr; contagem total, eU, eK, eTh, P_{assimilável}, pH, V%;

Valores muito baixos (<**0**+½s): B, K₂O e SiO₂.

Porém, a presença, abundância e associação de alguns elementos não pode ser interpretada em virtude da inexistência de dados geológicos compatíveis com a complexidade da base de dados geoquímicos.

Apesar dos diversos sistemas de classificação dos solos não levarem em consideração a presença e abundância de elementos maiores, menores, traço e ultratraço, estudos de fertilidade agrícola têm abordado com maior freqüência, e dado a devida importância, à presença desses elementos no desenvolvimento vegetal. O quimismo do fundo geológico é preponderante e responsável pela herança geoquímica que os solos recebem da rocha mãe, mas também são de grande importância as resultantes de forças e processos do intemperismo e da pedogênese na lixiviação, migração, dispersão e concentração desses elementos no solo. É necessário considerar ainda que os limites das unidades de mapeamento de solos raramente coincidem com os limites das unidades geológicas, já que são muito mais dependentes dos processos pedogenéticos do que apenas da rocha mãe. Não obstante, para tentar contribuir com os estudos de pedologia, agronomia e agricultura, os parâmetros analisados foram categorizados segundo os onze grupos de solos simplificados por IAPAR (2001, apud Licht e Plawiak, 2005) sobre o Mapa de Solos do Paraná (Larach et al, 1984, apud Licht e Plawiak, 2005), a saber: 1-Terra roxa, 2 - Latossolo argiloso norte, 3 -Latossolo sul, 4 - Latossolo textura média, 5 - Podzólico arenoso, 6 - Podzólico norte, 7 - Cambissolo, 8 - Litólico, 9 - Litólico bom, 10 - Orgânico e 11 - Sedimentar eutrófico. Como exemplo, são apresentadas as assinaturas geoquímicas do Grupo 2 - Latossolo argiloso Norte:

Valores elevados (>0+ $\frac{1}{2}$ s): Au, CaO, Cd, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe₂O₃, Ga, Gd, Ho, In, Lu, Mn, Mo, Ni, P, Pd, Pt, Sc, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb e Zn; susceptibilidade magnética, C, K_{assimilável}, Mg_{assimilável}, Zn_{extraível}, Cu_{extraível}, S (Soma de bases trocáveis);

Valores acima da média (> $0 e < 0+\frac{1}{2}s$): Be, C, Ge, I, Li, Nb, Nd, Pr, S, Sm, Ta, Fe_{extraível}, Mn_{extraível}, T (Soma das cargas positivas trocáveis);

Valores menores que a média (< 0 e $> 0+\frac{1}{2}$ s): Ag, Al₂O₃, Ba, Bi, Br, Co_{rgânico}, Ce, Cl, Cs, F, Hf, Hg, La, MgO, N, Na₂O, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, W e Zr; contagem total, K, eU, eTh; Al_{trocável}, B_{extraível}, Ca_{assimilável}, Al%;

Valores muito baixos (<0+½s): Rb, SiO₂, P_{assimilável}, pH, V% (Saturação de bases).

É um fato conhecido que a ocupação e uso do solo pelo homem introduz ou retira uma importante carga de elementos químicos dessa matriz organo-mineral. Essa alteração das condições geoquímicas naturais ocorre devido a uma enorme gama de possibilidades, desde a simples presença de grupos humanos até o uso de produtos da mais moderna tecnologia. Esses impactos geoquímicos ocorrem de maneira diversa em florestas nativas, reflorestamentos, áreas agrícolas e nas concentrações urbanas. Visando contribuir com os estudos de caracterização e diagnóstico ambiental, as médias dos parâmetros analíticos obtidos pelo presente projeto foram estabelecidas para os seis tipos de uso do solo simplificados pela SEMA (1995, apud Licht e Plawiak, 2005) Manguezais, Restinga, Vegetação secundária, Reflorestamento, Pastagem, Agricultura cíclica, acrescidos das áreas de ocupação urbana. É importante salientar que as relações entre a presença e abundância dos parâmetros analisados e o uso do solo devem ser consideradas com extremo cuidado, servindo como referências para estudos e investigações que visem confirmar e explicar as relações de causa-efeito desses relacionamentos, se devidos à herança geoquímica recebida da rocha mãe ou se superimpostos pelo uso do solo pelo homem. Como exemplo, são apresentadas as assinaturas geoquímicas das Áreas com predominância de restingas:

Valores elevados (>**0**+¹/₂s): B, Ba, Cl, Hg, I, K₂O, Na₂O, S, SiO₂; Al_{trocável}, C, Al%, Fe_{extraível}, S_{extraível};

Valores acima da média (>0 e <0+½s): Bi, Br, Cr, Rb, W e Zr; eU;

Valores menores que a média (<0 e >0+1/2s): Al₂O₃, Be, C, Cs, Eu, Ni, Sn, Sr, Ta, Th, Tl e U; contagem total, K, eTh, B_{extraível}, Ca_{assimilável}, K_{assimilável}, Mg_{assimilável}, P_{assimilável}, pH, V% (Saturação de bases), Zn_{extraível}, H⁺+Al³⁺, Mn_{extraível};

Valores muito baixos ($<0+\frac{1}{2}$ s): Ag, As, Au, C_{orgânico}, CaO, Cd, Ce, Co, Cu, Dy, Er, F, Fe₂O₃, Ga, Gd, Ge, Hf, Ho, In, La, Li, Lu, MgO, Mn, Mo, N, Nb, Nd, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Sb, Sc, Se, Sm, Tb, Ti, Tm, V, Y, Yb e Zn; susceptibilidade magnética, Cu_{extraível}, S (Soma de bases trocáveis), T (Soma das cargas positivas trocáveis).

CARACTERIZAÇÃO DE ÁREAS DE RISCO GEOQUÍMICO AMBIENTAL E SANITÁRIO

Os dados foram obtidos em amostras planejadas para fornecer uma visão regional, não tendo a capacidade de identificar regiões de risco ou impactos ambientais de pequenas dimensões.

Diversos metais potencialmente perigosos à fauna e à flora foram determinados com limites de detecção excepcionalmente baixos, porém com ataques/extrações muito fortes ou "totais". Por outro lado, a tabela de concentrações fitotóxicas de metais em solos e de valores de intervenção para solos, para o Estado de São Paulo (Casarini et al, 2001) refere-se apenas ao horizonte A, restringindo-se apenas a doze metais, a saber: Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb e Sb, além de diversos compostos orgânicos, estes não determinados pelo presente projeto. Não obstante essas dificuldades, os autores consideram importante esboçar algumas áreas onde a presença de metais potencialmente perigosos pode constituir risco à biota, enfatizando porém a necessidade de estudos de detalhe, para determinação da biodisponibilidade desses metais nessas localidades. Para esse diagnóstico foram adotados os limites estabelecidos por Casarini et al (2001) identificados abaixo como valores de alerta para cada um dos metais de interesse.

Com a metodologia adotada pelo projeto não ficou configurada nenhuma área de risco para Sb, Cd, Pb, Co,

Cu, Cr, Mo, Ag, Se, Zn. Para outros elementos, entretanto, ficaram caracterizadas áreas de risco que merecem investigação:

Arsênio - O valor máximo obtido pelo projeto (29,40 mg/kg As) é o dobro do valor de alerta (15 mg/kg As). Região de Castro (ainda não investigada) e vale do rio Ribeira, área de estudo dos efeitos das mineralizações de Au-As e da ocorrência endêmica de agravos à saúde humana por equipes de pesquisadores da UNICAMP, UEL e Instituto Adolpho Lutz.

Mercúrio - O valor máximo obtido (160,7 μ g/kg Hg) é três vezes menor que o valor de alerta (500 μ g/kg Hg), porém, a região do vale do rio Ribeira é nitidamente anômala. Daitx (1988) determinou 18 mg/kg Hg no minério sulfetado maciço e 17 mg/kg Hg na ganga baritífera da mina do Perau e até 11.600 μ g/kg Hg no minério da mina de Canoas. A anomalia regional deve então representar o somatório dos sinais geoquímicos originados do processo natural de mineralização e da atividade de beneficiamento e fundição dos minérios de chumbo e zinco com liberação de vapores de Hg.

DELIMITAÇÃO DE ÁREAS DE INTERESSE EXPLORATÓRIO

A escala regional do projeto e o espaçamento entre as amostras coletadas não permitem uma avaliação precisa das anomalias geoquímicas nem a localização de ocorrências minerais. Os mapas depósitos ou geoquímicos, entretanto, têm a capacidade de apontar para províncias geoquímicas e anomalias regionais, onde a associação de elementos indicadores e farejadores potencial indiquem áreas com para conter mineralizações. A região central da Formação Serra Geral é a área com maior potencial para mineralizações auríferas já que os teores ultrapassam os obtidos na região do Primeiro Planalto onde são conhecidas diversas ocorrências, uma mina em atividade e outra desativada. Devido a esse motivo e às suas grandes dimensões, é uma região de forte interesse para pesquisa desse metal. Já os mapas geoquímicos de Pt, Pd, Cr, Ni e S, comprovam a potencialidade da porção centro-sul da Formação Serra Geral para esses metais, como já havia sido indicado por 2001b). Essas áreas (Licht, 2001a; merecem investigações de detalhe, com coleta de amostras em malha mais densa, e análises químicas com a qualidade das que foram produzidas pelo Projeto.

CONCLUSÕES

Levantamentos geoquímicos de baixa densidade são capazes de representar adequadamente as características de grandes regiões. É necessário que o plano de amostragem tenha representatividade, que as técnicas analíticas sejam multi-elementares e com limites de detecção ultra-baixos, e que o tratamento dos dados considere os dados geoquímicos como parte de um sistema complexo, onde atuam com intensidades próprias, fatores naturais (geológicos, climáticos, geomorfológicos, florísticos) e antrópicos (agrícolas, urbanos e industriais). A interação de todos esses fatores resulta no sinal geoquímico que é identificado em uma amostra de solo ou de sedimento de fundo de uma bacia



hidrográfica. Assim, do banco de dados geoquímicos é possível extrair informações que servem a múltiplas finalidades, dependendo apenas da quantidade de variáveis envolvidas, da complexidade das análises e de uma abordagem multi- e interdisciplinar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Dr. Eduardo Salamuni, Diretor Presidente, Rogério da Silva Felipe, Diretor Técnico e todos os geólogos e técnicos da MINEROPAR que participaram das fases de campo e laboratório; ao Dr. Xie Xuejing e Dr. Zhang Qin (IGGE, China), Dr. Francisco Ferreira (LPGA/UFPR), Dr. Mario Miyazawa (IAPAR-Ld) pelo apoio nas análises químicas, físicas e gama-espectrométricas.

REFERÊNCIAS

- Bølviken, B., Kullerud, K., Loucks, R.R. 1990. Geochemical and metallogenic provinces: a discussion initiated by results from geochemical mapping across northern Fennoscandia. In: A.G. Darnley and R.G. Garret (Editors), International Geochemical Mapping. J. Geochem. Explor., 30: 49-90.
- Bradford, G.R., Chang, A.C., Page, A.L., Bakhtar, D., Frampton, J.A., Wright, W. 1996. Background concentrations of trace and major elements in California soils. Kearney Found. Soil Science. Sacramento. http://envisci.ucr.edu/faculty/chang/kearney /Kearneytext.html. Acesso em 10/06/2005.
- Casarini, D.C.P. et al. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo : CETESB, 2001.
- Daitx, E.C. 1988. Origem e evolução dos depósitos sulfetados tipo-Perau (Pb-Zn-Ag), com base nas jazidas Canoas e Perau (Vale do Ribeira, PR). (Tese de Doutorado). UNESP. Rio Claro.
- Darnley, A.G.; Björklund, A.; Bølviken, B.; Gustavsson, N.; Koval, P.V.; Plant, J.A.; Steenfelt, A.; Tauchid, M.; Xuejing, X. 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management : Recommendations for Internat. Geochemical Mapping. Paris : UNESCO, 1995. Final Report of IGCP Project 259. 122p.
- Edén, P., Björklund, A. 1995 a. Geochemistry of till in Fennoscandia from ultra-low density sampling. J. Geochem. Explor. 52: 285-302.

- Edén, P., Björklund, A. 1995 b. Ultra-low density sampling of overbank sediments in Fennoscandia. J. Geochem. Explor. 51: 265-289.
- Gustavsson, N., Bølviken, B., Smith, D.P., Severson, R.C. 2001. Geochemical landscapes of the conterminous United States. U.S. Geol Survey Prof Paper 1648. 36p.
- Gustavsson, N., Lampio, E., Nilsson, B., Norblad, G., Salminen, R. 1994. Geochemical maps of Finland and Sweden. J. Geochem. Explor. 51: 143-160.
- Koljonen, T. (ed); Elo, S.; Gustavsson, N.; Huhma, L. K.;
 Kauranne, K.; Koljonen, T.; Noras, P.; Pesonen, L. J.;
 Ruotoistenmäki, T.; Saltikoff, B.; Sillanpää, M.; Tanskanen,
 H.; Vaasjoki, M.; Vuorela, P. (1992) The geochemical atlas of Finland. Helsinki, Geol. Survey of Finland. 218p.
- Licht, O.A.B. 2001a. A geoquímica multielementar na gestão ambiental. Identificação e caracterização de províncias geoquímicas naturais, alterações antrópicas da paisagem, áreas favoráveis à prospecção mineral e regiões de risco para a saúde no Estado do Paraná, Brasil. Curitiba : UFPR (Tese Doutorado). 2v.
- Licht, O.A.B. 2001b. Atlas geoquímico do Estado do Paraná. MINEROPAR. Curitiba. 73p.
- Licht, O.A.B., Plawiak, R.A.B. 2005. Geoquímica de Solos Horizonte B. MINEROPAR : Curitiba. 2v.
- Miko, S., Halamić, J., Peh, Z., Galović, L. 2001. Geochemical baselines mapping of soils developed on diverse bedrock from two regions of Croatia. Geol. Croatica (54) 1:53-118.
- Reinmann, C., Siewers, U., Tarvainen, T., Bityukova, L., Eriksson, J., Gilucis, A., Gregorauskiene, V., Lukashev, V., Matinian, N.N., Pasieczna, A. 2004. Baltic Soil Survey. Section B4.16.: Hydrogeochemistry. Disponível na Internet http://www.bgr.de/b416/bss.htm. Acesso em 01/10/2004.
- Salminen, R., Tarvainen, T. 1995. Geochemical mapping and databases in Finland. J. Geochem. Explor. 55: 321-327.
- Shen Xiachu, Yan Mingcai. 1995. Representativity of widespaced lower-layer overbank sediment geochemical sampling. J. Geochem. Explor. 55: 231-248.
- Xie Xuejing. 1996. Course on geochemical mapping. Langfang : Institute of Geophysical and Geochemical Exploration – IGGE. Notas de aula.
- Xie Xuejing, Yin Binchuan. 1993. Geochemical patterns from local to global. J. Geochem. Explor. 47:109-129.



AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS ATIVIDADES DE MINERAÇÃO DE TOPÁZIO E EXTRAÇÃO DE PEDRA SABÃO NA QUALIDADE DA ÁGUA E SEDIMENTOS DA BARRAGEM DO RIBEIRÃO DA CACHOEIRA, SUDESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS, BRASIL.

Adriana Trópia de Abreu Guimarães¹, Jorge Carvalho de Lena², Janice Cardoso Pereira³, Hermínio Arias Nalini Jr⁴

Departamento de Geologia, Escola de Minas, UFOP, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil, adriana @degeo.ufop.br
 Departamento de Química, ICEB, UFOP, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil, lena@iceb.ufop.br
 Departamento de Geologia, Escola de Minas, UFOP, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil, janice @degeo.ufop.br
 Departamento de Geologia, Escola de Minas, UFOP, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil, nalini @degeo.ufop.br

Palavras-chave: Sedimentos Lacustres, Elementos Traço, Extração Seqüencial, Qualidade da Água.

INTRODUÇÃO

O Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais é caracterizado por intensa atividade industrial. Nessa região, várias represas são construídas com duas principais finalidades: contenção de efluentes produzidos em mineradoras e geração de energia elétrica para indústrias metalúrgicas. Nesse último grupo está inserida a Barragem do Ribeirão da Cachoeira. A barragem foi construída pela Alcan em 1956 e, desde de 2004 pertence a Novelis. A energia elétrica é usada pela sua fábrica de alumínio na cidade de Ouro Preto.

A área estudada está, geologicamente, no sudeste do Ouadrilátero Ferrífero. Pelo norte, a barragem recebe contribuição do rio da Ponte e seus tributários. Essas drenagens percorrem rochas do Grupo Nova Lima que é dividido em três unidades: metavulcânica (basal), constituída principalmente por rochas máficas e ultramáficas; metassedimentar química (intermediária), constituída por xistos carbonáticos, metacherts, formação ferrífera e filitos grafitosos; e metassedimentar clástica (de topo), constituída principalmente por mica-quartzo xisto, filitos grafitosos e carbonáticos (Dorr et al., 1957, 1969). Já pelo sul, a barragem recebe águas do Ribeirão Santa Rita e do córrego Meira e seus tributários, que percorrem rochas pertencentes ao Complexo Santo Antônio de Pirapetinga, caracterizado por rochas metabásicas e metaultrabásicas associadas a gnaisse tonalítico e trondhjemítico com zonas micronilizadas localizadas e bandas subordinadas de xisto, formação ferrífera e quartzito. As rochas metaultrabásicas foram classificadas nos tipos maciço, serpentinitos, esteatitos e tremolititos. As rochas metabásicas podem ser classificadas como anfibolito ou clorita-tremolita-xisto (Raposo, 1991). Nessa região são observadas ainda intrusões de composição tonalítica a granítica calcioalcalina metaluminosa definida como Suíte Alto Maranhão (Heineck, 2003).

Nas adjacências da barragem várias atividades de subsistência são desenvolvidas. A norte, ao longo do rio da Ponte se observa a presença de mineração de topázio, onde garimpeiros fazem a extração de topázio usando técnicas rudimentares. Este processo aumenta a quantidade de material particulado em suspensão na água. Além disso, há mineração de manganês em atividade na região. Ao sul da barragem se observa a ocorrência de esteatito, conhecido como "pedra sabão", e a presença de várias pedreiras. A extração é feita em grande escala, que consiste na retirada de blocos de esteatito e talco; e em pequena escala pelos moradores locais. No distrito de Santa Rita de Ouro Preto, a pedra sabão é utilizada por muitos moradores para a fabricação de peças de decoração e utensílios como panela de pedra e o rejeito produzido nesse trabalho é descartado, sem tratamento prévio às margens do ribeirão Santa Rita. Como problema adicional, a barragem também recebe esgotos de pequenos distritos (Rodrigo Silva, Itatiaia e Santa Rita de Ouro Preto).

O principal objetivo desse trabalho é a caracterização química da água e do sedimento da Barragem do Ribeirão da Cachoeira, avaliando o impacto das atividades de extração de topázio e pedra sabão na qualidade da água e do sedimento. Para isso, a distribuição dos elementos no sedimento foi determinada através de extração seqüencial para avaliar a disponibilidade dos metais.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de sedimentos foram coletadas em 34 pontos (Fig. 1) com amostrador bentônico tipo Birge-Ekman. No laboratório, as amostras foram secas a temperatura inferior a 40 °C, a fim de evitar a perda de elementos voláteis (Förstner, 2004). Após secagem, as amostras foram cuidadosamente desagregadas, quarteadas e peneiradas e a fração menor que 63 µm foi usada nas análises químicas, pois nessa fração estão presentes a maioria dos elementos de interesse ambiental (Förstner 1981). Para a análise química dos sedimentos foi realizada a digestão total das amostras com água régia e ácido fluorídrico, utilizando método proposto por Moutte (2003). Os teores de Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr foram determinados por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Spectro/ modelo Cirus CCD) e os resultados foram então





Figura 1- Mapa geológico com as principais drenagens que deságuam na Barragem do Ribeirão da Cachoeira e em destaque os pontos de amostragem de água e sedimento (P1, P2, P3 e P4) e de sedimento (S01 a S30).

validados com material de referência GBW 07311. A análise granulométrica foi efetuada pelo método da pipeta de acordo com o método descrito por Claessen *et al.* (1997). A análise mineralógica, foi realizada por difração de raios-X através do difratômetro Shimadzu equipado com tubo de Co (λ =1.728 A). Os diagramas foram

interpretados com base no Joint Commitee of the Powder Diffraction File (JCPDS, 1967).

A extração seqüencial foi realizada em triplicata em quatro amostras de sedimentos (P1, P2, P3 e P4), utilizando método proposto por Rauret *et al.* (2001). O esquema consiste em três extrações sucessivas

Ð

possibilitando a determinação da associação de metais em três frações: trocável (Ácido acético 0,11 mol/L), redutível (Cloridrato de hidroxilamina 0,5 mol/L em pH 2) e oxidável (Peróxido de hidrogênio 8,8 mol/L e Acetato de amônio 1,0 mol/L em pH 2). A etapa residual foi obtida pela diferença entre a quantidade total do metal e a soma das quantidades nas três etapas da extração seqüencial. As concentrações de Ba. Co. Cr. Cu. Ni. Mn e Zn foram determinadas por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Spectro/ modelo Cirus CCD) e os resultados foram validados com material de referência BCR-701. Muitas críticas têm sido levantadas quanto aos esquemas de extrações següenciais. No entanto, a extração seqüencial tem sido muito utilizada como uma maneira de entender a distribuição dos elementos na fase sólida a fim de avaliar a disponibilidade e mobilidade dos metais presentes nos sedimentos. Os esquemas de extrações seqüenciais disponíveis na literatura são variações do procedimento proposto por Tessier et al. (1979).

Amostras de água foram coletadas com amostrador vertical Limnus em quatro pontos de amostragem (P1, P2, P3 e P4) e de 2 em 2 m ao longo da coluna d'água. A amostragem foi realizada em duas campanhas: março de 2003 (estação de chuva) e agosto de 2003 (estação de seca). Para a determinação de elementos traço as amostras foram filtradas em membrana de 0,45 µm e preservadas com ácido nítrico (pH < 2) at 4 °C. Alguns parâmetros físico-químicos foram medidos in situ, tais como: pH, Eh, CE, temperatura, OD e STD, utilizando multiparâmetro portátil (Myron L/modelo 6P) e oxímetro (WTW Oxi 320). As análises químicas foram conduzidas de acordo com Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Greenberg et al. 1992). A turbidez foi medida com turbidímetro B250 Micronal, HCO_3^- e Cl⁻ foram determinados por titulação. SO_4^{2-} foi obtido pelo método turbidimétrico. As concentrações de elementos traço (Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V and Zn) e maiores (Na⁺, K⁺, $Ca^{2+}e$ Mg^{2+}) foram determinados por espectrofotometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Spectro/ modelo Cirus CCD). Os resultados foram validados com material de referência NIST 1643d.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise mineralógica dos sedimentos revelou a presença de muscovita, caulinita e quartzo como componentes principais. A presença de gibsita foi observada em amostras das porções sul e central da barragem (S-10 to S-30). Goethita e hematita foram observadas em amostras das porções norte e central da barragem. Talco foi observado na parte sul da barragem (S-17 to S-30). A análise granulométrica revelou que os sedimentos da porção norte da barragem contêm 94.55% de material fino (silte e argila) e 5.45% de areia, enquanto que os da parte sul apresentam 86.56% de material fino e 13.44% de areia. Essa diferença pode ser explicada pela presença de atividade de extração de topázio a norte da

barragem. Dados da digestão total foram submetidos à análise hierárquica de cluster (Massart *et al.*, 1988). Através do dendrograma (Fig. 2) obtido observa-se que as amostras podem ser classificadas em dois grupos maiores. O primeiro compreende as amostras S-02 a S-14, S-16 e P2. Esses pontos estão localizados na porção norte da barragem. O segundo grupo é composto pelas amostras S-17 a S-23, S-25 a S-30 e P3. Esses pontos estão localizados na porção sul da barragem. Essa análise mostra a divisão da barragem em duas porções (norte e sul) que reflete na contribuição da geologia e nas atividades antropogênicas para o sedimento final registrado em sua composição química e mineralógica.



Figura 2- Dendrograma mostrando a similaridade dos pontos amostrados na Barragem do Ribeirão da Cachoeira.

Os resultados da extração seqüencial mostram que Ni, Ba, Cr, Cu e Zn estão predominantemente presentes na fração residual dos sedimentos. No ponto P3 96.4% de Ni está associado à fração residual, enquanto nos pontos P1, P2 e P4 observa-se 85.1% (média) de Ni nessa fração. Isso mostra que na porção norte da barragem o Ni é mais disponível. A alta concentração de Ni na fração residual do ponto P3 pode estar relacionada com o rejeito de esteatito que é descartado diretamente na barragem como mencionado anteriormente. Na porção norte da barragem as concentrações de Co, Ba and Mn na fração trocável aumentam de P1 to P4. Esse fato sugere que esses elementos estão se tornando mais disponíveis a medida que estão sendo transportados ao longo da barragem. Além disso, no ponto P1 esses elementos estão associados a fração óxido, onde a quantidade de material



em suspensão é alta devido atividade de extração de topázio a norte da barragem. Os resultados obtidos para o material de referência BCR-701 apresentaram taxas de recuperação aceitáveis (89% to 113%) com exceção do Cr na primeira etapa com 133% de taxa de recuperação.

As concentrações de Cr, Ni, Cu and Zn foram comparadas com VGOS sugerido por MacDonald et al. (2000). De especial interesse é a concentração de efeito limite (TEC) que é a "concentração de contaminante abaixo da qual efeitos danosos não são observados nos organismos da fauna bentônica"; e a concentração de efeito provável (PEC) que é a "concentração de contaminante acima da qual efeitos danosos são observados na fauna bentônica com mais freqüência". As concentrações de Cr e Ni, nas porções norte e sul da barragem, estão acima do valor PEC (111 mg/kg e 48.6 mg/kg, respectivamente). Isso revela uma situação crítica e pode estar relacionado com remoção de material por ambas as atividades de subsistência. As concentrações de Cu estão acima de TEC (31.6 mg/kg) e abaixo de PEC (149 mg/kg) enquanto o Zn apresenta concentrações abaixo do valor TEC (121 mg/kg).

As análises de água não mostram quantidades significativas de elementos traço. Mn, Ba e Fe estão em concentrações significativas na interface água-sedimento Mn e Ba estão presentes nas frações trocáveis dos sedimentos. É provável que Co esteja também presente na água, embora não tenha sido detectado pela técnica analítica usada neste trabalho (ICP-OES). A liberação de Mn é devido as condições redutoras na interface águasedimento, pois os resultados mostram que quando o potencial redox é baixo a concentração de Mn é alta.

CONCLUSÃO

O sedimento da porção norte da barragem é mais fino e contém altos teores de Mn como conseqüência da extração de topázio e da mineração de Mn. Na porção sul os sedimentos apresentaram altos teores de Mg, Ni, Cr e V, provavelmente devido às atividades de extração de pedra sabão. A sua presença reflete o conteúdo de talco no sedimento. No sul da barragem é possível distinguir entre a contribuição antropogênica e geogênica à composição do sedimento. Tanto o córrego Meira, como o ribeirão Santa Rita, carreiam sedimentos provenientes do Complexo Santo Antônio de Pirapetinga com afloramentos de pedra sabão. No entanto, sedimentos provenientes dos pontos S23 a S25 (próximos ao ribeirão de Santa Rita), contém maiores concentrações desses elementos, provavelmente devido ao descarte dos resíduos das cantareiras. A água da barragem está relativamente livre de metais pesados e traços.

AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos a FAPEMIG que financiou o

presente trabalho através do projeto CRA952/01, à CAPES-DAAD PROBRAL 162/03 (415-br-probral/ale-02/21604), e ao *International Bureau of the Federal Ministry for Education and Research* (BMBF) Alemanha (WTZ projeto No. BRA 99/043 ENV). Os autores também agradecem ao laboratório de Geoquímica Ambiental do DEGEO/UFOP pela infraestrutura e à CAPES pela bolsa de mestrado concedida ao primeiro autor.

REFERÊNCIAS

- Claessen M.E.C, Barreto W.O., Paula JL, Duarte, M.N. 1997. EMBRAPA - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. 2ª edição Rio de Janeiro, 27-39
- Dorr J.V.N. II, Gair J.E., Pomerene J.B., Rynearson G.A. 1957. Revisão Estratigráfica Pré-Cambiana do Quadrilátero Ferrífero. Rio de janeiro DNPM/DFPM 36 pp (Avulso 81).
- Dorr J.V.N II. 1969. Physiographic, Stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Brazil. USGS Professional Paper 641(A):110p.
- Förstner U. 2004. Traceability of sediment analysis. Trends in Analytical Chemistry 23(3):217-236
- Förstner U., Wittmann G.T.W. 1981. Metal Pollution Aquatic Environment. 2nd ed., New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 486p.
- Greenberg A.E., Clesceri L.S., Eaton A.D. (Ed). 1992. Standard methods for the examination of water and wastewater. 18th ed. Ed. American Public Health Association
- Heineck C.A., Leite C.A.S., Silva M.A., Vieira V.S. 2003.
 Mapa Geológico de Minas Gerais, E:1:1.000.000. CPRM -Serviço Geológico do Brasil/COMIG - Companhia Mineradora de Minas Gerais. Belo Horizonte
- JCPDS. 1967. Powder Diffraction File. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Philadelphia
- MacDonald D.D., Ingersoll C.G., Berger T.A. 2000. Development of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. Arch. Environm. Contam. Toxicol. 39:20-31
- Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Deming S.N., Michote Y., Kaufman L..1988. Chemometrics: A Textbook. Amsterdam: Elsevier
- Moutte J.2003.http://www.emse.fr/USERS/HTLM/moutte/enpla sma/prepar.htm#top. École des Mines de Saint Etienne. France (accessed on 17/06/2003)
- Raposo F.O. 1991. Programa levantamentos geológicos básicos do Brasil; Carta Geológica, Carta Metalogenética/Previsional – Escala 1:100.000 (Folha SF.23-X-B-IV Rio Espera) Estado de Minas Gerais. Brasília, DNPM/CPRM, p.27-88.
- Rauret G., López-Sánches J.F., Lück D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller Ph. 2001. The certification of the extractable contents (mass fractions) of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in freshwater sediment following sequential extraction procedure - BCR 701, BCR information reference material, Bruxelas, Bélgica, 76p.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry 51(7):844-851



ECOTOXICOLOGIA DO GARIMPO DO TUCANO, MONTE ALEGRE DE GOIÁS-GO.

Luciana Gonçalves Tibiriçá¹, Cláudia Valéria de Lima², Nilson Francisquini Botelho³ e Jurandir Rodrigues de Souza⁴

Universidade Federal de Goiás, andaluzita@gmail.com
 Universidade Federal de Goiás, Instituto de Estudos Socioambientais, claudia@iesa.ufg.br
 Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, nilsonfb@unb.br
 Universidade de Brasília, Laboratório de Química Analítica e Ambiental, rodzouza@unb.br

Palavras-chave: Ecotoxicologia, Contaminação Mercurial, Seres Humanos, Peixes, Goiás.

A mineração é uma atividade realizada pelo ser humano desde os primórdios da humanidade, a partir da dominação do fogo e da fabricação de armas. Desde então, a retirada de bens minerais da natureza, é uma constante. Com a "evolução" provocada pelo desenvolvimento de novas tecnologias e o avanço das ciências, as formas de extração mineral e suas conseqüências começaram a ser discutidas. A mineração passou a ser considerada uma atividade poluidora e ameaçadora ao meio ambiente, já que altera a paisagem, afeta a vegetação e a fauna além de acelerar os processos de erosão do solo e o assoreamento das drenagens (Figueiredo, 2000). No entanto, a mineração é uma atividade necessária para o bem-estar da sociedade que, atualmente conta com o desenvolvimento de metodologias e técnicas para a minimização de impactos ambientais à fauna, flora e saúde humana.

No Brasil, a mineração é executada por empresas de grande e médio porte ou por pequenas empresas e garimpos. Estas últimas são observadas sempre com reservas, por envolver a questão social de maneira mais evidente, são carentes de apoio governamental e financeiro.

A questão garimpeira, nesta pesquisa, é analisada a partir de seus passivos ambientais: a possibilidade de contaminação do ambiente, mais especificamente pessoas e peixes. Foi determinada a concentração de mercúrio em cabelos dos moradores da região do garimpo e nos peixes utilizados para alimentação destas. Estas análises possibilitam identificar os impactos sócio-ambientais provocados pela utilização do mercúrio.

A área estudada nesta pesquisa é o Garimpo do Tucano, localizado na região de Riacho dos Cavalos, no município de Monte Alegre de Goiás, a 600 km de Goiânia, aproximadamente (Fig. 1).



Figura 1. Mapa de localização da área de estudo.



A área do Garimpo do Tucano foi ocupada pelos garimpeiros no final da década de 80. Sua história durou pouco mais de 10 anos. Hoje, o garimpo encontra-se inativo e no local restou a pilha de rejeito, a lagoa da cava e a barragem utilizada para criação de peixes. A área é ocupada por uma família de seis pessoas (pai, mãe e quatro filhos) há aproximadamente seis anos, os "caseiros" da fazenda. O pai sempre exerceu a atividade garimpeira e atualmente a executa esporadicamente. A mãe o acompanha a pouco mais de 16 anos.

De acordo com Figueiredo (2000), a contaminação por mercúrio dá-se pela exposição ocupacional, que ocorre tradicionalmente relacionada às atividades garimpeiras (absorção direta, inalação e bebendo água) ou pela exposição não-ocupacional, que pode ocorrer por meio da alimentação. Ambas podem conduzir a efeitos adversos na saúde humana e a desastres ambientais. Nesta pesquisa, porém nos ateremos às exposições ambientais, posto que as atividades ocupacionais praticamente não foram vivenciadas pelos atores, a exceção do pai das crianças.

Análises preliminares realizadas por Tibiriçá-Resende *et al.* (2003) no ano de 1999, em amostras da pilha de rejeito confirmam a presença de mercúrio nas mesmas (Tab. 1). Contrapondo estes valores aos encontrados nas amostras de análises realizadas por Thornton (1996) (Tab. 2), confirma-se a contaminação da área do garimpo.

Tabela 1. Resultados preliminares de contaminação mercurial de sedimentos (Tibiriçá-Resende et al., 2003).

Amostra	Local	ppm
1	Pilha de rejeito	10,17
9	Pilha de rejeito	4,18

Tabela 2. Concentrações de (Hg T) em amostras de garimpo de ouro do rio Tapajós (Thornton, 1996)

Categoria	a Cuiu Cuiu	Jacareacanga
Rejeito	31,0	11,0

A metodologia utilizada neste trabalho consiste na realização de revisão bibliográfica, no levantamento de dados geológicos, geoquímicos, pedológicos e socioambientais, visando analisar os aspectos físicos para habilitar a interpretação da condição geoambiental da área. Foram realizadas entrevistas com os habitantes e os profissionais de saúde da região, buscando contemplar um estudo integrado socioambiental.

Segundo Azevedo & Chasin (2004), a Toxicologia estuda os efeitos nocivos causados pela interação de agentes químicos contaminantes no ambiente (água, solo e ar) com organismos humanos. A Ecotoxicologia é um termo utilizado para relacionar os efeitos tóxicos das substâncias químicas e dos agentes físicos sobre os organismos vivos, especialmente nas populações e nas comunidades de um ecossistema definido, incluindo os caminhos da transferência desses agentes e sua interação com o ambiente. A Toxicologia e a Ecotoxicologia são ferramentas para auxiliar a interpretação das condições geoambientais da área estudada.

Seguindo estas definições, foram coletados cabelos dos habitantes do Garimpo do Tucano. As amostragens foram realizadas em fevereiro de 2005 e as análises foram realizadas no Instituto de Química Analítica e Ambiental da Universidade de Brasília.

O procedimento para análise, de acordo com Pereira et al. (2003) é a digestão de 10mg amostra de cabelo em NaOH 45% (2mL) e em 1% de cisteína (1mL). As concentrações de mercúrio são determinadas pelo método da absorção atômica com geração de vapor a frio (CVAAS), utilizando o SnCl₂ como agente redutor do mercúrio iônico. A concentração total de Hg é determinada com a utilização do cloreto de cádmio para quebrar totalmente todas as ligações R-Hg.

A metodologia utilizada para analisar os peixes consiste no seguinte: para cada 0,4g de músculo de peixe colocados em uma cápsula de ostaflon, adiciona-se 4ml de HNO₃ concentrado e 2ml de H₂O₂ 30%. Em seguida a cápsula é fechada e levada ao digestor por microondas modelo DGT100 da Provector. Após a execução do programa de digestão (6min, 450W; 4min, 650W; 6min, 850min; 4min,0W; 5min 800W) a amostra digerida é resfriada em banho de água até a temperatura ambiente por 40min. Em seguida as cápsulas são abertas e o conteúdo de cada cápsula é transferido para balão volumétrico de 25mL e o volume final é completado com água destilada. As determinações de Hg (em triplicatas) são feitas utilizando o monitor de mercúrio modelo MM3200 com a técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica com geração de Vapor Frio – EAA – VP, através da redução dos íons Hg^{2+} contidos em 1ml de amostra digerida diluídos em 10ml de NaCL 1%, com 2,5 ml de uma solução redutora (SnCl₂ 5% e Cloridrato de Hidroxilamina 3% em meio ácido sulfúrico 1mol/L), após geração de curva analítica na faixa de 2 a 30ppb de mercúrio.

RESULTADOS

Os resultados das análises realizadas nos cabelos dos moradores do Garimpo do Tucano estão apresentados na tabela 3. O valor máximo de tolerância estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) é de 10ppm. Estes valores, quando comparados aos da pesquisa realizada por Nogueira *et al.* (1997) (Tab. 4), verifica-se que são similares aos níveis mínimos apresentados, implicando tratar-se de uma área onde a possibilidade de contaminação por mercúrio é considerável.





Ator	Idade	Média (ppm)	Média em µg/g	Padrão OMS (ppm
C1	55	1,7	1,7	
C2	33	0,7	0,7	
F1	15	2,0	2,0	10
F2	14	0,6	0,6	10
F3	12	2,1	2,1	
F4	8	0,8	0,8	

Tabela 3. Resultados das análises dos cabelos dos atores que residem no garimpo.

Tabela 4. Comparação entre concentração de mercúrio total nos cabelos (μg/g) de pessoas residentes em áreas de garimpo de ouro no Brasil (Simplificado de Nogueira *et. al.*, 1997).

Local	(µg/g de cabelos)		Referância	
Local	máximo	mínimo	Keleteneta	
Garimpo de Cumaru (PA)	13,7	1,5	Couto (1990) in: Nogueira et al. (1997)	
Ribeirinho do Rio Madeira (RO)	71,4	0,5	Malm (1991) in: Nogueira et al. (1997)	
Ribeirinho da região de Poconé	3,1	0,3	Oliveira et al. (1990) in: Nogueira et al. (1997)	
Residentes em Poconé (fora da garimpagem)	3,1	0,3	Nonuciro $at al (1007)$	
Garimpeiros de Poconé	34,3	0,3	(1997)	

Os resultados das análises realizadas nos peixes estão na Tabela 5. Os resultados encontrados são muito inferiores ao estabelecido pela OMS, que é de 500ppb. A distância entre a cabeça e a cauda, importantes para a quantificação do mercúrio estão apresentadas na figura 2.

Tabela 5. Resultados das análises dos peixes da barragem e da lagoa da cava do garimpo.

Amostra	Α	В	Peso (g)	Nome	Média (ppb)	Desvio-padrão
Barragem						
B2	25,0	20,0	300	Traíra	0,284	0,027
B3	23,0	19,0	250	Traíra	0,505	0,050
B4	21,5	17,0	250	Traíra	0,371	0,043
B5	21,0	17,5	250	Traíra	0,357	0,020
B6	28,0	23,0	400	Traíra	0,495	0,079
B1	33,0	26,0	700	Tilápia	0,059	0,013
Lagoa da						
C1	20,0	17,0	200	Traíra	0,379	0,057
C7	14,5	11,5	50	Tilápia	0,075	0,011
C8	12,0	9,5	50	Tilápia	0,070	0,011
C9	12,5	10,0	50	Tilápia	0,110	0,019
C10	11.5	9.0	50	Tilápia	0.106	0.006



Figura 2. Imagem da tilápia da amostra B1, apresentando as distâncias A e B citadas na tabela 5.



Ao se verificar os resultados encontrados tanto nos cabelos quanto nos peixes, observa-se que não há contaminação por mercúrio orgânico na área do garimpo, apesar da contaminação por mercúrio inorgânico ou elementar ser comprovada nos rejeitos, que estão em contato direto com o solo.

Assim, as quantidades de mercúrio encontrados nestas análises indicam que o organismo destes atores não está se enriquecendo em mercúrio. Outros fatores a serem considerados nestes resultados, que provavelmente inibem a reação de metilação do mercúrio são: o tempo relativamente curto de existência do garimpo e o pouco tempo de contato dos atores com a área, a pouca freqüência na ingestão de peixes (menos de uma vez por mês) e a pequena declividade do terreno, que dificulta a dispersão dos resíduos do garimpo.

Conclui-se que, apesar da contaminação comprovada nos rejeitos do garimpo, esta ainda não se transferiu para os organismos, fazendo com que o ambiente, embora contaminado, ainda seja passível de ser habitado com ressalvas. As intervenções antrópicas nesta área devem ser realizadas cuidadosamente, pois a movimentação das pilhas de rejeito pode alterar as condições e possibilitar as reações de transformação do mercúrio.

Agradecemos a família que reside no garimpo que colaborou de maneira vital para a realização deste trabalho. Reconhecemos também a valiosa colaboração dos colegas Dângelo Victor e Jefferson Portela na etapa de campo, Eduardo Pereira pela colaboração com o procedimento metodológico da análise de cabelos e à Fátima Botta Barreto pela cuidadosa realização das análises.

REFERÊNCIAS

- Azevedo, F.A. de; Chasin, A.A.da M. 2004. As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia. São Carlos: RiMa. São Paulo: InterTox. 1ª Reimpressão. 340p.
- Figueiredo, B.R. 2000. Minérios e Ambiente. Campinas: SP; Editora da UNICAMP. 401p.
- Nogueira, F.; Nascimento, O. da C.; Silva, E. C. e Junk, W. 1997. Mercúrio Total em Cabelos: uma contribuição para se avaliar o nível de exposição em Poconé, Mato Grosso, Brasil. Caderno de Saúde Pública. Rio de Janeiro, 13(4): 601-609, out-dez.
- Pereira, E.F.; Teles, J.O.de M., Souza, J.R. de. 2003. Optimização de uma Cela de Reação para Análise de Hg total em Cabelo via Digestão Básica por CVAAS. 12° Encontro Nacional de Química Analítica. São Luís. Maranhão.CD-ROM.
- Thornton, I. 1996. Impacts of mining on the environment, some local, regional and global issues. Applied Geochemistry. Vol. 11. 355-361 p.
- Tibiriçá-Resende, L.G.; Cândido, L.W.; Alvarenga, C.J.S.de; Guimarães, J.E.; Dardenne, M.A.; Moura, M.A.; Botelho, N.F.; Meneses, P.R.; Santos, R.V. 2003. Análise Preliminar dos Impactos Ambientais dos Garimpos de Cassiterita e Ouro da região de Monte Alegre de Goiás-GO. VIII Simpósio de Geologia do Centro-Oeste. Cuiabá. Anais... 102-3p.



COMPORTAMENTO DE METAIS CONTAMINANTES DE SEDIMENTOS SULFÍDICOS DURANTE RESSUSPENSÃO

Maddock, J.E.L.¹, Carvalho, M.F.², Santelli, R.E.¹, Machado, W.¹

¹ Departamento de Geoquímica, UFF, Niterói, RJ, 24020-007, Brasil; jmaddock@geoq.uff.br, santelli@geoq.uff.br, wmachado@geoq.uff.br,

² PETROBRAS/CENPES/Departamento de Biotecnologia e Tratamento Ambiental, Rio de Janeiro, RJ 21949-900, Brasil. fatc@cenpes.petrobras.com.br

Palavras-chave: Metais Pesados, Sedimentos Contaminados, Re-Suspensão, Estuário, AVS/SEM.

DESCRIÇÃO DO ESTUDO

Os sulfetos da maioria dos metais de transição são muito insolúveis e portanto, metais nesta forma, os quais ocorrem freqüentemente em sedimentos de águas contaminadas, são considerados como següestrados, não prejudiciais à biota. O teste AVS/SEM para avaliar a biodisponibilidade potencial de metais pesados em sedimentos foi promovido, desde 1991, pela EPA/EUA (Allen et al., 1991). Neste teste, os metais são considerados não disponíveis se, no sedimento, a concentração molar de sulfetos voláteis com ácido (AVS) for maior que a soma de concentrações de metais dissolvidos durante ataque ácido. O excesso molar de sulfeto normalmente será na forma de FeS, sulfeto menos estável que os dos metais pesados. A pouca toxicidade de sulfetos de metais pesados em sedimentos tem sido confirmado por bio-ensaios (Di Toro et al., 1992; Carvalho, 2001). Entretanto, a re-suspensão, por dragagem ou arraste durante enchente fluvial, de sedimentos contendo sulfetos de metais, em águas óxicas sobrejacentes, poderia levar à re-solubilização dos metais. Simpson et al. (1998) mostraram que AVS foi oxidado durante ensaios de re-suspensão em laboratório mas não determinaram se os metais dos sulfetos oxidados passassem para a fase dissolvida. Antes do advento do conceito AVS/SEM, os ensaios de re-suspensão de sedimentos estuarinos sulfídicos em laboratório, de Hirst and Aston (1983) mostraram solubilização de Fe e Mn em menos de 30 minutos, seguido geralmente por reprecipitação dentre de 24 horas e que o Zn foi solubilizado apenas lentamente e o Cu não foi solubilizado. Caetano *et al.* (2003) mediram concentrações de metais dissolvidos em re-suspensões em laboratório e num sítio de dragagem do mesmo sedimento no estuário do Tejo (Portugal). Encontraram a liberação para solução de Pb e Cu mas a re-absorção destes metais em material em suspensão, em menos de 4 horas. Por outro lado, o Cd liberado foi re-absorvido muito mais lentamente.

No presente trabalho, relata-se os resultados de monitoramento dos parâmetros ambientais, oxigênio dissolvido (OD), pH, sulfeto e sulfato dissolvidos e concentrações de metais dissolvidos, durante ensaios de laboratório de re-suspensão de sedimentos estuarinos em águas estuarinas inicialmente oxigenadas. Todos os sedimentos foram sulfídicos mas foram amostrados de ambientes estuarinos contrastantes do rio Iguaçu, altamente poluído com esgoto, resultando em sedimentos com alto AVS e alguma contaminação com metais, e de localidades da Baía de Sepetiba, com AVS variável, mas altamente contaminados com Zn e Cd. O rio Iguaçu deságua na Baia de Guanabara e a água, nos pontos de amostragem, alterna com a maré entre doce e salobra $(S^{o}/_{oo} \leq 20)$, enquanto a água da Baia de Sepetiba é salobra $(S^{o}/_{oo} \approx 25)$. As baias de Guanabara e Sepetiba são grandes corpos de água com características estuarinas/lagoa semi aberta, na costa fluminense.

Amostras dos sedimentos, de granulometria fina, foram obtidas por testemunhador, tubo de acrílico de diámetro 10cm. Dois pontos do leito do rio Iguaçú foram amostrados, a menos de 1 km da desembocadura na Baía de Guanabara. Uma amostra foi obtida na Baía de Sepetiba, a 100m da boca do Saco do Engenho, uma pequena reentrada de água no litoral norte (continental) da baía, onde foram lançadas, e ainda continua vazando, grandes quantidades de Zn e Cd, principalmente na forma dissolvida. Outra amostra foi obtida do leito do Canal de São Francisco, principal fonte de água doce à Baía de Sepetiba, situada a 2 km do Saco de Engenho. A água neste ponto sofre alguma influência do Zn e Cd, devido à entrada e saída da água da Baia com os movimentos das marés. Sub-amostras de 50g, peso úmido, da faixa de profundidade 1 a 10cm, foram transferidas sem contato com o ar, para vasos com 11 cada, de água estuarina aerada. Estes sedimentos foram mantidos em suspensão por agitação mecânica durante uma semana e a água foi amostrada inicialmente e depois de 1/4, 1/2, 1, 2, 5, 6, 24, 48, 53, 72, 96 e 168 horas. Os conteúdos de água em outras sub-amostras dos mesmos sedimentos foram medidos para calcular os pesos de sedimentos secos usados nas re-suspensões. AVSs no sedimento antes e depois das resuspensões foram determinados. OD e pH foram determinados usando eletrodos apropriados, e sulfato por cromatografia iônica. Metais dissolvidos foram determinados por ICP-MS. Os resultados dos dois testemunhos do rio Iguaçu foram similares e, portanto, foram combinados em um resultado médio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 apresentam-se as concentrações nos sedimentos, de matéria orgânica e de AVS e os AVSs residuais, depois dos ensaios de re-suspensão. Os sedimentos do rio Iguaçu e da Baía de Sepetiba (BS) foram lodos, ricos em matéria orgânica, mas o do Canal

ð

de São Francisco (CSF) foi argiloso. Praticamente todo o AVS dos sedimentos do estuário do rio Iguaçú e do Canal de São Francisco foi oxidado durante resuspensão mas isto não foi o caso com o sedimento da Baía de Sepetiba. A tabela também mostra altos teores de Cd e Zn no sedimento da Baía de Sepetiba, baixos teores de Cd nos outros dois sedimentos, com teores moderados de Zn. O ZnS foi responsável para a maior parte do AVS do sedimento da Baía de Sepetiba enquanto, nos outros sedimentos, a maioria do AVS foi atribuível a FeS.

Sítio	M.O.	AVS	AVS residual	AVS oxidado	Metal	Conc. original no sedimento	Conc. máxima observada na água	Máximo de remobilização
	%	µmol.g ⁻¹	µmol.g ⁻¹	%		µmol.g⁻¹	μg.L ⁻¹	%
rio Impori	2.0	2.0 1.65	1	00.5	Zn	3,4	1840	21,5
110. Iguaçu	3,9	105	1	99,5	9,5 $\frac{\text{Zn}}{\text{Cd}}$ 3,4 1840 $\frac{3,4}{3,4}$ 1840 $\frac{3,4}{4,7}$	4,7	>= 4	
Canal de					Zn	7,2	2177	19
São Francisco	1,2	52	1	98,0	Cd	<0,01	2,2	>= 16
Baía de	6.5	200	03	68.0	Zn	231	2210	0,6
Sepetiba	0,5	290	73	08,0	Cd	0,54	0,62	0,02

Tabela 1. Propriedades dos sedimentos e mobilização de Cd e Zn.

A evolução dos parâmetros ambientais, durante resuspensão dos sedimentos, é mostrada na fig. 1, para o rio Iguaçu, e na fig. 2, para a Baía de Sepetiba.



Figura 1. Evolução parâmetros ambientais durante resuspensão: Sedimento rio Iguaçu.



Figura 2. Evolução parâmetros ambientais durante resuspensão: Sedimento Baía de Sepetiba

As figuras 3 e 4, abaixo, mostram as respectivas evoluções das concentrações dos metais Cd e Zn solubilizados.



Figura 3. Evolução de [Zn] e [Cd] dissolvidos durante resuspensão de sedimento do rio Iguaçu.



Figura 4. Evolução de [Zn] e [Cd] dissolvidos durante resuspensão: Sedimento Baía de Sepetiba



A fig. 1 mostra que, no rio Iguaçú, durante 5 horas, o oxigênio foi consumido pelo material em suspensão com taxa maior que a sua absorção do ar, DO caindo para ~0,2mg.L⁻¹ e, durante os próximos 2 dias, voltou a perto de saturação. O pH alterou pouco durante as primeiras 5 horas e depois baixou para 4,4, acompanhando a formação de sulfato. A oxidação de sulfetos ocorreu mas somente após a oxidação de outro material mais reativo. Fe and Mn apareceram em solução junto com o SO_4^{-2} , indicando a origem deste e do AVS do sedimento, como FeS. A fig. 3 mostra que as concentrações de Cd e Zn em solução somente aumentaram depois do pH cair (> 10h). Em contraste com o sedimento do rio Iguaçú, houve pouca variação do OD, pH e [SO4-2] durante a resuspensão do sedimento da Baía de Sepetiba (fig. 2) e o pH diminuiu ligeiramente, acompanhando pequeno aumento na $[SO_4^{-2}]$, somente após ~15h. Houve muito pouca solubilização de Cd e Zn (fig. 4).

REFERÊNCIAS

Allen, H.E.; Gongmin, F.; Boothman, W.; Di Toro, D. and Mahony, J.D. 1991. Draft analytical method for determination of acid-volatile sulfide and selected simultaneously extractable metals in sediment. EPA#821/R-91-100, USEPA, Health and Ecological Criteria Division.

- Caetano, M.; Madurera, M.J. and Vale C. 2003. Metal remobilization during resuspension of anoxic contaminated sediment: short term laboratory experiment. Water, Air and Soil Pollution, v.143, p.23-40.
- Carvalho, M.F.B. 2001. O modelo AVS/SEM contribuindo no grau de remobilização e na biodisponibilidade de metais em sedimentos estuarinos anóxicos. PhD. thesis, UFF, Niterói, Brasil.
- Di Toro, D.M.; Mahony, J.D.; Hansen, D.J.; Scott, K.J.; Carlson, A.R. and Ankley, G.T. 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. Environmental Science and Technology, v.26, p.98 -101.
- Hirst, J.M. and Aston, S.R. 1983. Behaviour of copper, zinc, Iron and manganese during experimental resuspension and reoxidation of polluted anoxic sediments. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v.16, p.549-558.
- Simpson, S.L.; Apte S.L. and Batley, G.E. 1998. Effect of shortterm resuspension events on trace metal speciation in polluted anoxic sediments. Environmental Science and Technology, v.32, p.620-625.



DETERMINAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA BIODISPONIBILIDADE DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM SOLOS

Ramos D. G. B., Mendonça Filho J. G. & Polivanov H.

Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza - IGEO/DEGEO, Av. Brigadeiro Trompowski, s/n Bloco G, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21949-900; denize@geologia.ufrj.br, graciano@geologia.ufrj.br, helena@acd.ufrj.br

Palavras-chave: BTEX's, Ecossistema Manguezal, Análise Organocomposicional, Análise Pedológica

INTRODUÇÃO

As contaminações por hidrocarbonetos derivados de petróleo têm sido alvo de inúmeras pesquisas e constitui um desafio para diversos profissionais, devido à complexidade de fenômenos geoquímicos e bioquímicos que são catalisadores a partir de sua inserção no subsolo.

A presença de contaminantes no solo se deve, principalmente a presença de uma "fonte contaminante" e à ação da água percolante, que é o mais importante agente transportador de substâncias pelo subsolo. Sendo assim é de suma importância um detalhado conhecimento das condições do meio, da contaminação e do fluxo; além das propriedades do poluente e do solo, pois são fatores que têm grande influência no transporte.

A presente pesquisa foi realizada no Ecopolo de Campos Elíseos, município de Duque de Caxias (RJ), no ecossistema manguezal, que apresenta um solo hidromórfico salino, com comportamento físico plástico, pedologicamente classificado como Gleissolo com forte influência do lençol freático, em um ambiente caracterizado como redutor devido à saturação por água. O ecossistema manguezal representa um dos mais produtivos ecossistemas do planeta, sendo considerado berçário natural para espécies continentais e marinhas, além disso, age como purificador de águas não tratadas, retendo grande quantidade de nutrientes e metais pesados, funcionando como filtro natural.

Esta pesquisa teve como objetivo caracterizar o comportamento de contaminantes orgânicos (BTEX's) em um aterro construído, operado e desativado no Complexo Manguezal, usando para tanto, as propriedades do solo da área de estudo, localizada no entorno da planta industrial da Petroflex Ind. & Com. S.A., dando enfoque os aspectos pedológicos, mineralógicos, químicos, físicos e organocomposicionais dos materiais estudados. Para tanto, foram comparadas análises químicas realizadas no ano de 1992, para estes componentes; com análises de junho de 2003, utilizando as normatizações da "Lista de Valores Orientadores para Solos e Águas no Estado de São Paulo" (normas CETESB - Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Ambiental – SP) (Casarini *et al.*, 2001).

METODOLOGIA

ENSAIOS PRELIMINARES

Após investigação da área de estudo, definiu-se a realização de 5 sondagens com retirada de amostras indeformadas utilizando o Amostrador *Shelby*. O

procedimento de amostragem consistiu na retirada de amostras de solo a cada 1m, até a profundidade de 3m (amostras denominadas amostras de superfície). As amostras denominadas *shelby* (amostras de subsuperfície) foram retiradas em profundidades superiores a 6m. Desta forma, cada sondagem era composta por 4 amostras, totalizando 20 amostras. Para a comparação com as análises realizadas em 1992, retirou-se a camada de aterro da área de cerca de 1,5m, passando a ser considerado o datum 0 a partir deste procedimento. As amostras coletadas foram acondicionadas em sacos plásticos e postas sob refrigeração. Suas análises foram sendo executadas durante o período de coleta, sendo as mesmas enviadas ao laboratório químico no mesmo dia da retirada ou em menos de 24h após a sua retirada.

Análise física - As análises granulométricas foram realizadas pelo método do densímetro (Embrapa, 1997) e tiveram como objetivo caracterizar as diversas faixas de tamanho das partículas do solo;

Análises físico-químicas e químicas - Para as análises de pH e condutividade elétrica (CE), utilizou-se à metodologia adotada pela EPA - U. S. Environmental Protection Agency Método 9045C (EPA, 1995). O complexo sortivo (CTC - capacidade de troca catiônica), que refere-se a capacidade de íons que um solo pode trocar com o ambiente, foi realizado conforme método preconizado pela Embrapa (1997). A CTC pode ser expressa pelos valores T, V e S. O Valor T refere-se a atividade do solo e é calculado pela soma dos íons Na⁺, K^{+} , Ca^{++} , Mg^{++} , H^{+} e Al^{+++} . Para valores iguais ou superiores a 27 cmol_c/kg de argila, com a correção do carbono orgânico, temos uma Atividade Alta (Ta) e a Atividade Baixa (Tb), para valores inferiores ao referido. O Valor S (soma das bases trocáveis) é obtido pela soma dos íons Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺ e K⁺; e a Saturação por Bases (Valor V%), refere-se à proporção de cátions básicos trocáveis em relação à capacidade de troca determinada a pH = 7 (Embrapa, 1997). Para solos com saturação por bases igual ou superior a 50% designa-se alta saturação, enquanto que para valores inferiores a 50% considera-se baixa saturação. Com a porcentagem de saturação por Na⁺ (Embrapa, 1997) pode-se distinguir os solos em sódico e solódico, conforme essa relação seja respectivamente maior que 15% ou variando de 6 a 15%. A salinidade foi determinada através de metodologia laboratorial adotada pela FEEMA - MF-445 (FEEMA, 1983). As determinações dos compostos orgânicos BTEX's foram realizadas através dos Métodos 8260 e



8270, (EPA, 1996; 1998). O carbono orgânico foi determinado por combustão através da geração de CO₂. Processou-se a leitura com Espectrômetro de Absorção Atômica Varin, Modelo 1475. A metodologia utilizada para esta análise laboratorial foi à metodologia da EPA método 5310D (modificada – APHA, 1985);

Análise mineralógica - Foi realizada na fração argila por Difração de Raios X, onde a matéria orgânica foi removida com Peróxido de Hidrogênio a 30%, conforme Jackson (1974). As amostras foram saturadas com Cloreto de Magnésio e glicoladas, e depois foram saturadas com Cloreto de Potássio e aquecidas em forno mufla a 550^o C, por 4 horas (Jackson, 1974). As lâminas foram preparadas e orientadas segundo a técnica do esfregaço (Theisen & Harvard, 1962), as quais foram levadas ao difratômetro Rigaku-Termoflex com as seguintes condições: contador proporcional, 40KV, 30mA, tubo de cobre, filtro de níquel, velocidade de 1^o por minuto;

Análise organopetrográfica - Foram preparadas 20 amostras para palinofácies utilizando os procedimentos palinológicos padrões, não oxidativos, descritos por Mendonça Filho (1999). Para isolamento da matéria orgânica utilizou-se o Sistema de Neutralização de Resíduos Ácidos desenvolvido por Assis (2000). A composição orgânica foi observada através de microscopia óptica, utilizando as técnicas de microscopia em luz branca transmitida e luz azul incidente (fluorescência). A análise petrográfica das lâminas organopalinológicas (concentrado de matéria orgânica) foi realizada em luz azul incidente, utilizando objetivas de 20 e 40x em microscópio Zeiss modelo AXIOSKOP 2 PLUS. Primeiramente foi realizada a identificação dos componentes orgânicos particulados (análise qualitativa) e depois se realizou a contagem de 300-500 partículas (análise quantitativa), através do sistema de classificação baseada em Tyson (1995), Mendonça Filho (1999), Carvalho (2001) e Mendonça Filho et al. (2002).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

ANÁLISE FÍSICA

Os resultados das análises granulométricas mostraram que o solo da área é composto basicamente por silte e argila, sendo que o percentual de argila variou de 30 a 80%; seguido do silte com teores variando de 16,8 a 78,4%. A fração areia apresentou os menores índices, com valores inferiores a 10%. Os maiores teores percentuais de argila foram encontrados nas amostras de profundidade (6 a 7m), estando estes valores compreendidos entre 76 e 80%. Estes teores contribuem para uma elevada correlação com a capacidade de troca catiônica do solo e dos argilominerais presentes.

ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS E QUÍMICAS

Complexo sortivo - Quanto maior a capacidade de troca catiônica, maior o número de cátions que o solo pode adsorver. O Valor T (atividade da fração argila) apresentou valores entre 41,7 e 81,3cmol_c/kg, o que determinou uma atividade alta (Ta) para a argila presente neste solo. Os cátions que mais contribuíram com estes

valores foram o cátion Mg⁺⁺, apresentando teores que variaram de 23,2 a 30,3cmol_c/kg; e o cátion Ca⁺⁺, com teores que variaram de 12,0 a 24,3cmol_c/kg. Observou-se ainda que as maiores concentrações de cátions ocorreram nas amostras de superfície, o que sugere maior poder de adsorção nesta camada. O Valor S (soma de bases trocáveis) apresentou valores entre 41,7 e 60,9cmol_c/kg e o Valor V (% da saturação por bases) valores entre 66 e 100%, demonstrando que o solo da área tem uma elevada saturação por bases.

Sais solúveis e pH - Os resultados do pH variaram entre 7,6 a 8,1; mostrando ser a área constituída por um solo alcalino. Observou-se que o cátion Na⁺ foi o que exerceu maior influência, apresentando teores elevados que variaram de 33,0 a 74,6cmol_c/kg. Os valores de saturação por Na⁺ variaram de 1,0 a 8,0%, imprimindo ao solo um caráter solódico. Estes resultados indicam influência marinha na formação deste solo.

Salinidade, COT e condutividade elétrica – Os teores de COT variaram de 0,1 a 15,2% sendo as maiores concentrações encontradas nas amostras de superfície. Ao longo do perfil houve um decréscimo nestes teores. As sondagens F02, F03 e F08 foram as que apresentaram os maiores percentuais de COT, o que já era de se esperar visto que as mesmas encontravam-se mais próximas do manguezal. As sondagens F05 e F07 localizam-se na borda da Baía de Guanabara. Os valores de condutividade elétrica obtidos, encontravam-se entre 13,0 e 27,0dS/m. Nas sondagens F03, F05 e F07 as amostras de subsuperfície foram as que apresentam os valores mais elevados: 27,0; 20,0 e 22,0dS/m, respectivamente. Este fato também já era esperado, visto que estas sondagens sofrem mais influência das oscilações da maré por encontrarem-se próximas a Baía de Guanabara. Os valores de condutividade elétrica imprimem um caráter sálico ao solo, sendo os valores de salinidade também elevados. variando de 30.511 a 75.891mg/kg corroborando com os valores da condutividade elétrica.

Análise dos componentes orgânicos (BTEX's) - Nas análises de BTEX's realizadas em 1992 observou-se que somente na sondagem F02, os orgânicos benzeno e etilbenzeno, mostravam valores superiores aos propostos pelas normas ambientais: 17,6mg/kg e 78,0mg/kg, respectivamente. O componente tolueno não foi detectado em nenhuma das sondagens. Nas demais sondagens, os valores de concentração variaram em torno de 1,0mg/kg para o orgânico benzeno; e de 1,0 a 8,7mg/kg para o orgânico etilbenzeno. Já os resultados das análises de BTEX's realizadas em 2003, mostram que o composto orgânico benzeno não foi detectada em nenhuma das sondagens; já o componente tolueno, anteriormente não detectado, foi observado em todas as amostras com teores entre 0,002 a 0,110mg/kg; porém estas concentrações encontravam-se abaixo das normas ambientais. No composto etilbenzeno foi possível notar variações de 0,003 a 29,0mg/kg; valores abaixo dos propostos pelas normais ambientais. Suas maiores concentrações; 0,033mg/kg (F02), 0,140mg/kg (F03), 0,068mg/kg (F05), 0,020mg/kg (F07) e 29,0mg/kg (F08); foram encontradas nas amostras de superfície. Somente na amostra de



subsuperfície, sondagem F03 (0,004mg/kg), foi detectada concentração deste componente. Para o composto xileno (o, m e p-xilenos) detectaram-se concentrações que variaram de 0,001 a 0,500mg/kg, nas amostras de superfície. Não foi detectada nenhuma concentração deste composto nas amostras de subsuperfície. Estes dados mostraram que as maiores concentrações ocorreram em superfície. Este fato acontece porque os mesmos são classificados como LNAPL's, ou seja, contaminantes de fase líquida não aquosa leve. Isto se deve em função das suas características físicas e químicas, tais como: alta volatilização (pressão de vapor), alta mobilidade (Koc), solubilidade (Kow) e densidade. As reduções dos compostos orgânicos benzeno e etilbenzeno estariam associadas, possivelmente, a um processo de remediação natural. Os compostos tolueno e xilenos podem ter sido, possivelmente adicionados ao solo da área de estudo, por agentes externos (ação antropogênica), através do rompimento de tambores de metal com resíduos químicos que ainda encontravam-se enterrados na área, pois era prática comum utilizada pelas industrias lançar estes tambores nas florestas de manguezais para descarte de material residual.

ANÁLISE MINEROLÓGICA

A composição mineralógica do solo da área apresentou como majoritário o argilomineral 1:1 caulinita, com cerca de 61,5%; seguido do argilomineral 2:1 esmectita, com cerca de 25,5%, e em menores proporções o argilomineral 2:1 ilita com cerca de 13% em média. A caulinita apresentou teores que variaram de 53,7 a 71,3%, sendo estes teores reduzidos ao longo do perfil das sondagens. A esmectita apresentou valores entre 10,1 e 36,3%, diferentemente do comportamento da caulinita, os percentuais de esmectita, no geral, foram se elevando ao longo do perfil das sondagens. A ilita apresentou teores que variaram de 8,3 a 22,1%, sendo os mesmos reduzidos ao longo do perfil das sondagens. Com estes dados, identificou-se que as sondagens apresentavam um maior elevado poder de adsorção, devido o acréscimo do argilomineral esmectita ao longo do perfil.

ANÁLISES ORGANOPALNOLÓGICAS

Análise qualitativa - A identificação dos componentes orgânicos particulados foi realizada utilizando as características de cada componente. Os componentes orgânicos particulados foram classificados em: Grupo fitoclasto: fitoclasto opaco, fitoclasto não-opaco e cutículas; Grupo palinomorfo: esporomorfos (esporos e grãos de pólen) e microplâncton de parede orgânica marinha (dinoflagelados) e de água doce (Botryococcus); Grupo material amorfo: matéria orgânica amorfa (MOA). Principal componente da matéria orgânica total, a MOA, nas amostras analisadas ocorreu tanto em forma de grumos como dispersa, com coloração variando do amarelo ao castanho escuro. Em fluorescência a coloração variou de amarelo laranja/castanho escuro. Os esporomorfos (esporos e grãos de pólen) ocorreram preservados com fluorescência variando do amareloesverdeado ao laranja claro. Os dinoflagelados ocorreram

com coloração bem clara em luz branca transmitida, sendo possível sua identificação através da fluorescência. As colorações de fluorescência variaram do amareloesverdeado ao amarelo forte, indicando o elevado grau de preservação desses componentes. As cutículas ocorreram no geral muito degradadas, com coloração de fluorescência variando de amarelo claro esmaecido ao amarelo laranja intenso. Os demais subgrupos dos fitoclastos ocorreram em fragmentos alongados, exibindo contornos angulares a subarredondados; sendo que os fitoclastos não-opacos exibiam coloração de fluorescência castanha. A predominância de MOA e cutícula degradada indica um elevado grau de retrabalhamento microbiológico, porém, as colorações de fluorescência determinadas pela observação em luz azul incidente, indicam um elevado grau de preservação química desses componentes, sugerindo um ambiente de condições óxica-disóxicas de decomposição.

Análise quantitativa - Em todas as sondagens analisadas observou-se o domínio do grupo da MOA no total de componentes da matéria orgânica (59%), com os fitoclastos constituindo o segundo grupo em dominância (36%), e subordinadamente o grupo palinomorfo, com valores percentuais médios inferiores a 5,0%. O grupo fitoclasto apresentou teores que variaram de 5 a 49%, sendo as maiores concentrações identificadas nas amostras de superfície, fato já esperado visto que os componentes deste grupo apresentaram-se sob fragmentos alongadas exibindo contornos subarredondados, demonstrando que os mesmos não foram transportados. Este grupo é constituído principalmente por cutículas, totalizando 87% do total de fitoclastos; o que parece diluir todos os outros componentes lenhosos presentes, como fitoclastos opacos e não-opacos, com médias percentuais de 10 e 3%, respectivamente. O grupo palinomorfo (esporomorfos e microplâncton marinho e de água doce) mostrou teores que variaram de 1 a 11%, sendo que as maiores contribuições ocorreram nas amostras de superfície, e foram dos componentes esporos e grãos de pólen devido à proximidade destas sondagens do manguezal. Nas sondagens F05 e F07, mais próximas da Baía de Guanabara, a contribuição foi do componente dinoflagelado (microplâncton marinho) e das algas Botryococcus (microplâncton de água doce) ao longo do perfil. Apesar dos dinoflagelados não serem quantitativamente relevantes, tanto em relação ao grupo palinomorfo quanto em relação à matéria orgânica total, esses componentes são importantes no que se referem ao grau de marinidade nos sedimentos, apresentando uma proporcionalidade positiva com o grau de influência marinha. O percentual dos dinoflagelados se eleva com a profundidade, denotando-se a diminuição da influência do mar (ação de ondas ou marés) na área estudada. O grupo da matéria orgânica amorfa, composto pelo componente orgânico matéria orgânica amorfa (MOA), apresentou teores que variaram de 46 a 90%, estando distribuída de forma uniforme ao longo do perfil.

CONCLUSÕES

O solo da área de estudo foi caracterizado pedologicamente como gleissolos. Este solo apresenta uma composição de nitratos, sulfetos, elevado teor de matéria orgânica, argilas e húmus que contribuem com a degradação destes componentes *in situ*.

Os valores de COT concentram-se nos horizontes superficiais.

Dentro dos componentes mineralógicos determinados, o argilomineral esmectita é o que apresenta o maior poder sortivo, o qual é aumentado em função do pH alcalino na área.

As concentrações dos componentes orgânicos nas amostras de solo coletadas e analisadas em 2003 quando comparadas com as análises realizadas em 1992, mostraram-se reduzidas em quase todas as amostras estudadas; sendo estas reduções mais significativas para os compostos orgânicos benzeno e etilbenzeno. A presença dos compostos orgânicos tolueno e xilenos foi detectada somente nas análises atuais. As concentrações encontradas destes compostos ocorrem em superfície (nos primeiros 3m) e são em geral baixas, dentro dos padrões ambientais da normatização utilizada nesta pesquisa. Sugere-se que, em função das características físicas e químicas desses compostos, que estas adições são recentes, pois estes compostos não são persistentes, possuindo alta volatilização (pressão de vapor), alta mobilidade, solubilidade e densidade baixas; visto que os mesmos são LNAPL's. Estes compostos podem ter sido adicionados ao solo da área de estudo, por agentes externos (ação antropogênica), oriundos do rompimento de tambores de metal com resíduos químicos presentes nestes manguezais. Este rompimento é acelerado em função das características físico-químicas da área, ressaltando-se que o ambiente é salino com presença de enxofre.

O solo da área tem elevada capacidade de sorção devido suas características composicionais, que é intensificada em ambientes alcalinos. Estes dados mostram que esta área mostra características que favorecem aos processos de atenuação natural, desde que os focos de contaminação sejam removidos do meio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Apha - American Public Health Association. 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, D.C.: APHA/ American Water Works Assoc./ Water Pollution Control Federation. http://www.apha.org acesso em 18/03/04

- Assis JR., F. 2000. New Organic Matter Isolation Procedure and Equipment. In: Latin Amer. Cong. on Organic Geochemistry, 7th, Foz do Iguaçu, Anais. ALAGO, 1:1-40.
- Carvalho, M. A. 2001. Paleoenvironmental Reconstruction based on Palynology and Palynofacies Analyses of Upper Aptian-Middle Albian Suvession from Sergipe Basin, northeaster Brazil. Tese de Doutoramento. Ruprecht-Karl Heidelberg. Alemanha. 160 p.
- Casarini, D. C. P.; Dias, C. L.; Lemos, M. M. G. 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. São Paulo – CETESB. Série relatórios ambientais. 232 p. http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/parametros.htm acesso em 20/03/2003.
- Embrapa Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 1997. Manual de métodos de análise de solo. 2ª ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro, SNLCS, 212p.
- Epa, U.S. Environmental protection agency's. 1998. Method 8270d - Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (Gc/Ms). USA, 4^aed.
 CD-Rom. Jan/1995. http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/ 8270d.pdf acesso em 18/03/04.
- Epa, U.S. Environmental protection agency's. 1996. *Test* methods for evaluating solid waste SW-846. Office of solid waste and emergency response, USA, 3^aed., http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm acesso em 18/03/04
- Epa, U.S. Environmental protection agency's. 1995. Method 9045c - Soil and Waste pH. USA. 3^aed. CD-Rom . Jan/1998. http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/9045c.pdf acesso em 18/03/04
- Feema Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente. 1983. Manual do meio ambiente: sistema de licenciamento de atividades poluidoras. Rio de Janeiro – RJ.
- JACKSON, M. L. 1974. *Soil chemical analysis: advanced course*. Madison, University of Winconsin, 895 p.
- Mendonça Filho, J. G. 1999. Aplicação de Estudos de Palinofácies e Fácies Orgânica em Rochas do paleozóico da Bacia do Paraná, Sul do Brasil. Tese de Doutoramento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2 v. 338p.
- Mendonça Filho, J. G., Carvalho, M. A. & Menezes, T. R. 2002. Palinofácies. In: Unisinos ed. *Técnicas e* Procedimentos de Trabalho com Fósseis e Formas Modernas Comparativas. São Leopoldo. p. 20-24.
- Theisen, A. A. & Harward, M. E. 1962. A paste method for preparation of slides for clay mineral identification by Xray diffration. Soil Science of American Proceedings, Madison, 26:90-91.
- Tyson, R. V. 1995. Sedimentary Organic Matter: Organica Facies and Palynofacies. Chapman & Hall. Londres. 615 p.





INVESTIGAÇÕES GEOQUÍMICAS NA REGIÃO DO MUNICÍPIO DE SÃO GONÇALO DO PIAUÍ, ESTADO DO PIAUÍ, BRASIL

Fernanda Gonçalves da Cunha, Gilberto José Machado

Serviço Geológico do Brasil-CPRM/RJ, Av. Pasteur, 404, Urca, Rio de Janeiro, fcunha@rj.cprm.gov.br; gmachado@rj.cprm.gov.br

Palavras-chave: Geoquímica, São Gonçalo do Piauí, Elementos Traço

INTRODUÇÃO

O município de São Gonçalo do Piauí está situado na Bacia do Médio Parnaíba Piauiense, situando-se a 101 km na região centro-oeste do Estado do Piauí, ocupando uma área de 136km^2 (Fig. 1).





Na região estudada (Fig. 2) ocorrem sedimentos da Formação Corda (Jurássico) da Bacia do Parnaíba, constituídos de arenitos com intercalações de folhelhos e leitos de silex. Esses sedimentos encontram-se assentados concordantemente sobre a Formação Pastos Bons. Ao sul da área aflora rochas intrusivas básicas representadas pelos diabásios da Formação Sardinha, do Cretáceo (CPRM, 1995). Os solos predominantes são classificados como latossolos amarelo e vermelho- amarelo.

Figura 1 – Localização da área de estudo (área n° , 16) Esses solos são geralmente pobres em nutrientes e apresentam alta concentração de alumínio e óxido de ferro, com valor médio de pH em torno de 5, caracterizando solos ácidos (CODEVASF, 2004). Grande parte da área (70%) é coberta por mata rala ou capoeira com reminiscências de vegetação de cerrado, devido à prática de queimadas que está sendo utilizada nos últimos 100 anos (Fonseca, 1999).



Figura 2 – Geologia da área de estudo

A bacia sedimentar do Parnaíba devido a possantes camadas areníticas que muitas vezes se alternam com estratos argilosos impermeáveis criam condições favoráveis a grandes acumulações hídricas subterrâneas, existindo na região um excelente potencial hídrico de água subterrânea. Localmente, os aqüíferos subterrâneos são muito profundos, com mais de 100 metros e que são aproveitados para o abastecimento das populações.

Devido à irregularidade das precipitações, as drenagens que percorrem a área do município de São Gonçalo do Piauí enquadram-se na classe intermitente, com água apenas em curto período da estação chuvosa, e secos na estiagem. O principal curso d'água é o riacho São Gonçalo, tributário do riacho São Pedro, que fazem parte da bacia do rio Parnaíba. O riacho São Gonçalo engloba duas pequenas barragens, formadas pelo acúmulo das águas da época das chuvas, onde é comum a presença de buritis e são utilizadas para dessedentação do gado ou para recreação.

O IBGE estimou que em 2003, o município estava com uma população de 4.457 habitantes (DATASUS, 2004). Em 2002, o Índice de Desenvolvimento Humano – IDH do município de São Gonçalo do Piauí era de 0,643, que, segundo a classificação do Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento – PNUD, está entre as regiões consideradas de médio desenvolvimento humano (IDH entre 0,5 e 0,8). Em relação aos outros municípios do Brasil, São Gonçalo do Piauí apresentou uma situação ruim: ocupava a 3.862^a posição, mas, em relação aos outros municípios do Estado, ocupava a 23^a posição, representando uma boa situação no quadro estadual (PNUD, 2003).

Em relação ao saneamento básico e a saúde pública, a situação do município é bastante precária.

As principais atividades econômicas do município estão ligadas a agropecuária, com mais destaque para a agricultura de sequeiro (arroz, feijão, milho e caju), apesar de grande potencial para a fruticultura, principalmente manga e melancia. Essas atividades encerram a maioria das atividades produtivas no município, representando a fonte geradora de riqueza e de mão de obra. As terras são ocupadas pelos proprietários ou por posseiros, mas grande parte dos agricultores trabalha em terras arrendadas (Fonseca, 1999; CODEVASF, 2004).

A agricultura é familiar de subsistência, sendo cultivado principalmente o arroz de sequeiro, milho, mandioca e o feijão, e em menor proporção, tomate, abóbora e melancia. São lavouras temporárias, com rotação de culturas, principalmente arroz com milho e/ou com feijão e/ou com mandioca, com semeadura manual e o emprego de fogo entre as colheitas.

Apesar da pequena produção, a utilização de agrotóxicos é generalizada, com uso intensivo. Em geral, o trabalho é realizado sem equipamentos de proteção e sem assistência técnica especializada, que adicionada ao baixo nível de escolaridade da população com mais de 30 anos de idade, que não chegaram a concluir o Ensino Fundamental, faz com que essa atividade se torne altamente perigosa em relação à saúde dos agricultores e de sua família. Este trabalho teve com objetivo principal realizar um estudo geoquímico visando caracterizar a composição das águas, sedimentos de corrente e solos da área do município de São Gonçalo do Piauí para dar subsídios às ações governamentais a fim de promover o desenvolvimento sustentável na região.

METODOLOGIA

Foram coletadas amostras de águas superficiais e de poços, de sedimentos de corrente e de solos.

Como durante a época da coleta de amostra era de estiagem, o riacho São Gonçalo apresentava o seu leito seco, e somente foi possível coletar amostras de água nas duas represas que existem na área, decorrentes do acúmulo no período de chuva. Coletaram-se também 7 amostras de poços tubulares controlados pelos governos estadual e municipal.

Foram coletadas ainda 5 amostras de sedimentos de corrente em pontos ao longo do leito seco do riacho São Gonçalo. Em alguns desses locais, na época da seca existe cultivo de feijão, quando os agricultores aplicam agrotóxicos, e no período chuvoso, ocorre o cultivo do arroz.

Nas áreas de lavoura de feijão/arroz, milho e abóbora foram coletadas 7 amostras de solos superficiais. Nessas áreas, os agricultores aplicam grande quantidade de agrotóxicos organofosforados e herbicidas para combate das pragas.

Em cada estação de coleta de amostra de água foram medidos os parâmetros físico-químicos: condutividade elétrica, pH, turbidez, temperatura e oxigênio dissolvido.

As amostras de água foram coletadas e armazenadas em tubos de polietileno graduados, descartáveis, com capacidade de 50ml, após serem filtradas em filtro micropore 0,45 μ m, em duas alíquotas, para análise dos cátions e dos ânions. Para preservação dos cátions solúveis nas amostras foi adicionado 1ml de HNO₃ 1:1, mantendo o pH menor do que 2. As amostras para análise dos ânions permaneceram refrigeradas até o momento da análise. Os cátions foram analisados por espectrometria por emissão atômica com fonte de plasma e os ânions por cromatografia de íons, no Laboratório de Análises Minerais do Serviço Geológico do Brasil (LAMIN-RJ).

A maioria dos elementos, nas amostras de sedimentos de corrente e dos solos, foi analisada por espectrometria por emissão atômica com fonte de plasma, com digestão de água régia. O arsênio e o selênio foram determinados por absorção atômica com geração de hidretos e o mercúrio, por absorção atômica por geração de vapor frio. As amostras foram analisadas no Lakefield Geosol Laboratórios Ltda, em Belo Horizonte.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

ÁGUA

A composição das águas superficiais e subterrâneas é influenciada pela geologia regional e local. As características das águas subterrâneas dependem, inicialmente da composição das águas de recarga e, em seguida, das litologias percorridas, e também são suscetíveis de contaminação por fontes externas de poluição. As variações naturais da composição da água



subterrânea são pequenas, assim sendo, valores anômalos indicam a presença de situações como corpos mineralizados ou ação antrópica.

As duas amostras de água coletadas nas represas do riacho São Gonçalo apresentaram pH variando de levemente alcalino a alcalino. Os valores de condutividade estão relativamente elevados, indicando a presença de sólidos dissolvidos, isto é, partículas inorgânicas (silte e argila) e de matéria orgânica (excrementos de animais).

As amostras das águas coletadas nos poços apresentaram os valores de pH variando de neutro a alcalino, fato explicado pela presença local de diques de diabásio e/ou pela presença de sais dissolvidos, como carbonatos e bicarbonatos.

Alguns poços apresentaram os valores de condutividade elevados, o que pode estar associado à ação antrópica e/ou a grande quantidade de sais dissolvidos, o que pode ser explicado pelo pH alcalino e a presença de altas concentrações de cálcio e sódio verificados nessas amostras.

A maioria das concentrações dos cátions nas amostras de águas foi muito baixa, com exceção do cálcio, ferro, magnésio e sódio, que estão correlacionados com a geologia local.

Dos ânions, as concentrações de nitrato e fosfato em algumas amostras foram bastante elevadas, evidenciando contaminação por esgotos domésticos, o que pode causar doenças na população, como verminoses, diarréia, e outras doenças infecciosas e parasitárias.

SEDIMENTOS DE CORRENTE

Os resultados das análises químicas refletiram a geologia da área, formada essencialmente por arenitos, apresentando valores de pH variando de 5,7 a 6,1 e baixos teores de alumínio, cálcio, ferro, fósforo, potássio e magnésio. A presença de diques de diabásio na região sul da área está associada com os teores mais elevados de cromo, cobre e níquel nas amostras.

SOLOS

Os resultados foram similares aos encontrados para os sedimentos de corrente, refletiram a geologia da área, que são rochas com baixos teores de elementos essenciais às plantas, tanto os micronutrientes (alumínio, boro, cálcio, ferro e magnésio), como os micronutrientes (potássio e fósforo), evidenciando solos pobres para agricultura. Os valores de pH caracterizaram solos ácidos. Os baixos teores de alumínio e ferro diferem dos dados da CODEVASF (2004).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Embora ainda muito limitados, os resultados obtidos, mesmo que de forma compartimentada, mostram que a geologia é o principal fator controlador da composição química, e conseqüentemente da qualidade das águas, sedimentos e solos na área estudada.

Não foram identificadas fontes antrópicas, significativas, relacionadas aos elementos químicos inorgânicos.

Porém, observou-se a utilização de grande quantidade de agrotóxicos e herbicidas na lavoura. Sendo uma região com baixos indicativos sociais, e tendo na agricultura a principal fonte de renda e de alimentação da população, é necessário desenvolver estudos ambientais para verificar os teores dos compostos orgânicos que estão presentes nas águas, solos e até mesmo nos alimentos.

É importante ainda, desenvolver, com os agricultores, projetos de agricultura orgânica, sem utilização de agrotóxicos, bem como, a implementação de adubos, também naturais para correção dos solos.

AGRADECIMENTOS

Às Secretarias do Meio Ambiente e da Saúde do Estado do Piauí, à Prefeitura de São Gonçalo do Piauí e a todos os moradores do município que contribuíram para o desenvolvimento das atividades deste estudo

REFERÊNCIAS

- CODEVASF. Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba. 2004. Disponível em: http://www.codevasf.gov.br. Acesso em: julho 2004.
- CPRM. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Mapa Geológico do Estado do Piauí. Brasília. 1995.
- DATASUS. Cadernos de Informações da Saúde. Disponível em: http://www.tabnet.datasus.gov.br>. Acesso em junho 2004.
- Fonseca,G.G. Identificação de Oportunidades de DLIS no município de São Gonçalo do Piauí. FUNDAPE/SEBRAE-Piauí/PRODER Especial. Teresina. 1999. 35p.



ð

ALTERAÇÕES NAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS SEDIMENTOS DA FORMAÇÃO BARREIRAS, SUBSTRATO DO LIXÃO DE CANABRAVA, CAUSADAS PELA PERCOLAÇÃO DE CHORUME.

Santos, C.C.¹; Barbosa, R. M.²; Ribeiro, L. P.²; Brito, F. J.O².; Pereira, S.C.²

¹ Pós-Graduação em Geologia, UFBAa, carolinecouto@yahoo.com.br.
² Pós-Graduação em Geoquímica e Meio Ambiente, UFBA, ronaldo@ufba.br, lucedino@ufba.br, ccbrito@terra.com.br, silviacrap@yahoo.com.br.

Palavras-chave: Ouro, Arsênio, Resíduos, Chorume, Laterização, Meio Ambiente.

INTRODUÇÃO

O chorume é, sem duvida, o maior problema ambiental associado à operação e gerenciamento de depósitos de resíduos sólidos. Visto que, em sua maioria, os depósitos de lixo não dispõem de impermeabilização adequada das paredes e fundo, assim como de sistemas de coleta e tratamento do chorume antes da sua destinação final (Barbosa & Otero, 1999). O Lixão de Canabrava, situado à cerca de 10km do centro de Salvador (Fig. 1a), posicionado sobre os sedimentos da Formação Barreiras e próximo a nascentes de rios (Fig. 1b), receptou, por quase três décadas, de forma inadequada, todos os resíduos sólidos produzidos na cidade, gerando chorume sem qualquer tratamento.



Figura 1. Localização do Lixão de Canabrava: a) em relação ao centro de Salvador; b) no contexto da Bacia do rio Jaguaribe. ▲ Lixão de Canabrava.

Os sedimentos ricos em minerais de ferro e de argilas da Formação Barreiras, subjacente e no entorno do Lixão de Canabrava, foram utilizados como material de empréstimo para cobertura dos resíduos e encerramento das células. As reações de interface entre o chorume e esse material vêm sendo pesquisadas e observa-se que elas levam a mudanças físico-químicas dos materiais envolvidos (Barbosa *et al*, 2003), permitindo que o chorume atravesse e modifique estes sedimentos pela redução/solubilização e/ou precipitação do ferro, transformando as formas minerais presentes em outras e favorecendo a liberação de alguns metais retidos por ele na fase sólida, e por vezes, o trapeamento de outros em sua superfície. O presente trabalho mostra as transformações dos materiais, sedimentos da Formação Barreiras, em contato com o chorume originado no depósito de resíduos urbanos de Canabrava.

A amostragem foi realizada, detalhadamente, em duas trincheiras escavadas na Planta B (Fig. 2) na base de sustentação dos resíduos, desde o material contido dentro deles, coletando-se domínios distintos e suas interfaces.

Amostras coletadas foram direcionadas para analise granulométrica, confecção de lâminas delgadas, análises químicas globais, Microssonda Eletrônica de Varredura (MEV), equipada com detector de energia para analises (EDS), e Raios-X.





Figura 2. (A) Resíduos; (B) Sedimentos Subjacentes com material lateritizado cinza (1).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Em trabalhos realizados com materiais da Formação Barreiras na área do Lixão de Canabrava, por Barbosa *et al* (2001 e 2003), observaram que os sedimentos apresentavam uma gradativa diminuição da cristalinidade do seu conteúdo, quanto maior o tempo de contato com o chorume, a exemplo da presença de níveis mostrando grãos de quartzo com golfos e dutos de dissolução.

Os dados obtidos pela microscopia eletrônica de varredura mostram, no nível mais superficial, sob processo de laterização (Tabela 1), onde se observam valores mais elevados para o Al no material em contato com a base dos resíduos (CCL-21).

Tabela 1. Resultado	s analíticos	por Microssonda	Eletrônica,	acoplada ao MEV.
---------------------	--------------	-----------------	-------------	------------------

Horizonte	Si (%)	Al (%)	Fe (%)
CCL-21	15,30	67,50	15,30
CCL-20	17,55	40,65	39,62
CCL-19	27,85	23,12	49,03
CCL-18	58,05	26,30	9,50

Neste nível os grãos de quartzo são corroídos (Fig. 3), e dentro destes golfos de dissolução com precipitação de sílica. Essa precipitação ocorre em frações mais finas, sub-microscópicas, preferencialmente, dentro dos golfos de dissolução dos grãos de quartzo, quando O_2 é disponibilizado pela quebra da estrutura do SiO_2 (quartzo), precipitando sílica (Fig. 4) e ferro de baixa cristalinidade, e co-precipitando elementos químicos como Au, Ti e Pd, como observado nas análises de Raios-X (Fig. 5).



Figura 3. Grão corroído de quartzo, em material na base dos resíduos.



Figura 4. Material precipitado dentro dos golfos corroídos do Qtz, com análise por EDS.



Figura 5. Gráfico analítico da Figura 3, por MEV, utilizando EDS.

A matéria orgânica é um importante agente de transformação, mobilização e precipitação de elementos químicos (Wood, 1996). Os altos teores de matéria orgânica do chorume, em conjunto com o ambiente anaeróbico e os altos teores em CO_2 e CH_4 , permitem a solubilização e mobilização de elementos químicos contidos dentro dos resíduos urbanos depositados, principalmente através da redução, solubilização e hidratação do ferro (Barbosa *et al.*, 2003) contido nos óxidos e formação de novas formas minerais.

Segundo Barbosa *et al.* (2004), no perfil de alteração estudado e na presença da matéria orgânica do chorume, o ferro passa da forma de Hematita, no material avermelhado original, para Goetita, nos níveis amarelados. Estes evoluem, conforme as condições físico-químicas do meio, para materiais mais acinzentados (em sentido ascendente), com enriquecimento relativo em Al, pela perda de Si e Fe por redução e lixiviação (Tab. 1); e materiais esbranquiçados e friáveis (em sentido descendente), constituído basicamente de grãos de quartzo, caracterizado pela percolação de materiais argilosos, continuando-se a lixiviação do ferro. Ainda neste perfil observam-se, nos níveis avermelhados, porções irregulares de material mais arroxeado que podem estar relacionadas à presença de Ferrihidrita.

Análises químicas realizadas nos sedimentos dos níveis avermelhados (amostra CCL-16) mostraram concentrações elevadas de As (216 ppm) em relação ao perfil estudado (Fig. 6).



Figura 6. Concentração de As nos sedimentos dos diferentes níveis analisados no perfil de alteração.


Estudos realizados por diversos autores mostram uma grande afinidade para adsorção do As por óxidos de Ferro. Grafe *et a.l* (2002) e Ladeira & Ciminelli (2004) observaram que esta capacidade adsortiva é maior na Ferrihidrita em relação a Goetita e muito maior em relação a Caolinita e Gibbsita, devido a disponibilidade de grupos OH em superfície.

As condições físico-químicas dentro dos resíduos, em um depósito de lixo muito rico em matéria orgânica, permitem a solubilização e mobilização de diversos elementos químicos pelo chorume. Este ao atravessar a, na base dos depósitos de resíduos urbanos, geralmente com sistemas impermeabilização ineficientes, modifica suas estruturas físicas e químicas, solubilizando, mobilizando e filtrando elementos químicos, através de co-precipitações com Fe e Si, a exemplo do Au e do As.

REFERÊNCIAS

- Bacaicoa, L. C., 2001. Caracterização Geoquímica do Lixão de Canabrava, Salvador-Ba. *Dissertação de Mestrado*, Pósgraduação em Geoquímica e Meio Ambiente da UFBa; 92p.
- Barbosa, R. M. & Otero, O. M. F., 1999. Caracterização da Pluma de Poluição Originada Pelo Depósito de Lixo Urbano. *Geochimica Brasiliensis*, São Paulo - SP, v. 13, n. 1, p. 52-65.
- Barbosa, R. M.; Ribeiro, L. P.; Melfi, A. J.; Montes, C. R.; Otero, O.M.F.; Santos, C. C., 2003. O "Arrombamento", pelo Chorume, dos Substratos Sedimentares na Base do Lixão de Canabrava, Salvador – BA. IX Congresso

Brasileiro de Geoquímica, Belém - Pará; Livro de Resumos Expandidos, p. 571-575.

- Barbosa, R. M.; Otero, O.M.F.; Ribeiro, L. P.; Melfi, A. J.;
 Brito, F. J.O.; Nunes, F. C.; Santos, C.C., 2004. There is Gold Underneath the Canabrava Landfill Salvador Bahia Brazil. 4th International Symposium Environmental Geochemistry In Tropical Countries, Búzios, 2004, p. 415-418.
- Brito, F. J. O.; Ribeiro, L. P.; Barbosa, R.M.; Leal L.R., 2003. Caracterização e Evolução de um Perfil de Solo sob Lixo Urbano, Lixão de Canabrava – Salvador – Bahia: Estado atual dos Trabalhos. XXIX Congresso Brasileiro de Ciências do Solo, Em CD.
- Christensen J. B.; Jensen, D. L.; Gron, C.; Filip, Z.; Christensen, T. H., 1998. Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Research*, v. 32, nº 01, p. 125 – 135.
- Christensen T. H.; Kdjelsen, P.; Bjerg, P. L.; Jensen, D. L.; Christensen, J. B.; Baun, A.; Albrechtsen, H.; Heron, G., 2001. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Apllied Geochemistry* 16, p. 659 – 718.
- Grafe M.; Eick,M.J.; Gross, P.R.; Saunders, A.M., 2002. Adsorption of Arsenate and Arsenite on Ferrihydrite in the Presence and Absence of Dissolved Organic Carbon. J. Environ. Qual. 31, p. 1115 – 1123.
- Ladeira, A.C.Q & Ciminelli, V.S.T., 2004. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. Water Research, 38, p. 2087 2094.
- Wood, S. A., 1996. The role of humic substances in the transport and fixation of metals of economic interest (Au, Pt, Pd, U, V). *Ore Geology Reviews*, 11, p. 1-31.

<u>ک</u>

GAMAESPECTROMETRIA (K, eTh, eU) EM ÁREA AGRÍCOLA CULTIVADA COM SOJA E TRIGO NO NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ

Becegato, V.A^{1,2}, Ferreira, F.J.F.²

¹Universidade do Estado de Santa Catarina,, Av. Luiz de Camões, 2090, Conta Dinheiro, C.P. 281, Lages-SC,88520-000, becegato@cav.udesc.br

²Laboratório de Pesquisas em Geofísica Aplicada-LPGA, Departamento de Geologia, UFPR, Centro Politécnico, Jardim das Américas, C.P. 19045, Curitba, PR, 81531-980, francisco.ferreira@ufpr.br

Palavras-chave: Gamaespectrometria, Solos, Agricultura, Fertilizantes, Contaminação Ambiental

INTRODUÇÃO

A agricultura moderna usa de alta tecnologia, objetivando aumentar a produtividade. Culturas como a soja e o trigo empregam cultivares com grande potencial genético, que aliado a insumos como os adubos, se exteriorizam na forma de altas produtividades. A agricultura brasileira se notabilizou nos últimos 20 anos pelo uso de grandes volumes de adubos. A presença de radionuclídeos em fertilizantes fosfatados (San Miguel et al. 2003; Yamazaki & Geraldo, 2003) traz interferências no meio ambiente, cujas conseqüências ainda são pouco Especificamente quanto aos conhecidas. adubos fosfatados, muitas são as fórmulas e marcas encontradas no mercado, com teores variados de nitrogênio, fósforo e potássio.

Recentemente tem-se utilizado o gesso, que é um subproduto da fabricação dos adubos acidulados. O gesso agrícola (sulfato de cálcio di-hidratado), derivado do ácido fosfórico, contém em sua composição cálcio, enxofre e água em diferentes concentrações. O uso deste produto tem por objetivo suprir os solos com cálcio e enxofre nos horizontes mais profundos, propiciando às plantas o desenvolvimento do sistema radicular, explorando maior volume de solos na busca por nutrientes e água.

Os solos diferem na sua capacidade de retenção de cátions. A capacidade de troca de cátions (CTC) depende da textura e do conteúdo de matéria orgânica, a qual pode aumentar a CTC significativamente. Solos mais argilosos retêm mais cátions ao contrário dos arenosos, onde a percolação de água é mais rápida, promovendo a lixiviação de elementos químicos que se encontram na solução do solo.

Em função do grande aporte de fertilizantes utilizados no Brasil, trabalhos pioneiros como os Ferreira *et al.* (1997), Souza *et al.* (1997) e Souza (1998), procuraram investigar as relações de anomalias aerogamaespectrométricas de K, eU e eTh com fertilizantes fosfatados oriundos da atividade agrícola, em correspondência com outras variáveis (processos pedogenéticos, solos, formações superficiais, geologia, susceptibilidade magnética e relevo). Neste sentido, as pesquisas geofísicas de radionuclídeos em solos agrícolas ainda são muito incipientes no Brasil. Assim sendo, a gamaespectrometria constitui ferramenta importante na caracterização de solos, cultivados ou não, constituindo o principal objetivo do presente trabalho.

CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo está localizada próxima a cidade de Maringá (Fig. 1), considerada pólo regional agrícola, a qual vem sendo utilizada com o cultivo de soja no verão e trigo no inverno. Situada no terceiro planalto paranaense, a área envolve o Grupo Caiuá em domínios da Formação Goio Erê (Fernandes & Coimbra, 2000) e apresenta contato transicional com a Formação Serra Geral (basaltos). Ainda segundo estes autores, a Formação Goio Erê é constituída por arenitos quartzosos, marromavermelhados e cinza arroxeados, finos a muito finos, mineralogicamente maturos e texturalmente submaturos. mais planas predominam materiais Nas partes retrabalhados das formações Goio Erê e Serra Geral, originando solos de textura mista entre arenosos e argilosos. Na medida em que o relevo fica mais acidentado predominam solos de textura argilosa, oriundos da Formação Serra Geral, cujas rochas afloram em algumas drenagens.

MÉTODOS

Utilizou-se o gamaespectrômetro GS-512 fabricado pela Geofyzika (República Tcheca) e comercializado pela Scintrex (Canadá), pertencente ao Laboratório de Pesquisas em Geofísica Aplicada – LPGA/UFPR, para a coleta dos dados das radiações gama em contagens por segundo (cps), oriundas de K, eU e eTh, as quais foram transformadas automaticamente pelo instrumento em % de K e ppm de eU e eTh. Posteriormente, para efeitos de comparação com a literatura internacional, os dados foram transformados para Bq Kg⁻¹. O instrumento foi calibrado no Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD) da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), em 23 de fevereiro de 2003, segundo procedimentos descritos em Ferreira *et al.* (2003).





Figura 1 – Localização da área e compartimentos geológicos do estado do Paraná.

Os dados gamaespectrométricos foram tomados em solos, com tempo de 3 minutos por leitura, de acordo com os pontos indicados na figura 2, bem como em solos sob floresta nativa (sem contaminação por atividade antrópica) e em amostras de adubos e gesso.

Foram coletadas amostras de solos em 78 pontos (Fig.

2), para quantificar os teores de argila e matéria orgânica nas profundidades de 0-20 e 20-40 cm, totalizando 156 amostras. Em laboratório foram determinados os teores de argila e matéria orgânica. A maior profundidade das coletas foi de 20- 40 cm, considerando que 90% dos raios gama é oriundo da camada subsuperficial (30-45 cm), de acordo com Wilford *et al.* (1997).



Figura 2 – Malha de pontos gamaespectrométricos.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na área investigada foram identificados e mapeados três tipos de solos (Fig. 3), são eles: (i) Lúvissolo Húmico de textura argilosa (antiga Terra Roxa estruturada), derivado de rochas basálticas, cuja inserção espacial se dá mais próxima aos canais de drenagens, com relevo mais acidentado; (ii) Latossolo Vermelho Férrico (antigo Latossolo Roxo) é um solo mais velho comparativamente ao anterior, de textura argilosa, mais profundo, também originado de rochas basálticas e situado em relevo suave ondulado a praticamente plano e (iii) Latassolo Vermelho (antigo Latossolo Vermelho distrófico), oriundo do retrabalhamento das Formações Serra Geral e Goio Erê, cujo teor de argila está entre 16 e 35%, considerado pedologicamente de textura média, espacialmente distribuído em relevo praticamente plano.

Para o plantio de soja e trigo na área (340 hectares), são utilizadas aproximadamente 100 toneladas de fertilizantes ao ano para as duas culturas, objetivando altas produtividades.



Figura 3 – Mapa de solos da área de estudo.

Os valores médios para os 78 pontos foram de 54,75 Bq Kg⁻¹ de K, 10,22 Bq Kg⁻¹ de U e 7,25 Bq Kg⁻¹ de Th. Souza (1998), encontrou valores de 86,1 Bq Kg⁻¹ de U em solos argilosos no município de Araras-SP; enquanto Kannan et al., (2002) pesquisando radionuclídeos em solos da Índia, determinaram valores de U que vão desde 16 até 359,65 Bq Kg⁻¹. Kumru & Bakaç (2003) obtiveram valores médios de 135 Bq Kg⁻¹ de U e 17,05 Bq Kg⁻¹ de Th. Para as áreas testemunhas, cujos solos se encontram sob vegetação nativa, sem atividade agrícola, os teores médios de K, eU e eTh, foram respectivamente de: 41,9 e 26,4 Bq Kg⁻¹;1,97 e 1,41 Bq Kg⁻¹ 8,91 e 1,81 Bq Kg⁻, para os solos areno/argiloso e argilosos. Já na área cultivada, os valores obtidos foram: 54,75 Bq Kg⁻¹ de K;10,22 Bq Kg⁻¹ de eU e 7,25 Bq Kg⁻¹ de eTh), portanto maiores que nas áreas testemunhas. Tais diferenças, tão acentuadas, podem ser explicadas pelo aporte de fertilizantes agrícolas. A textura dos solos influencia o movimento dos radionuclídeos, o qual é semelhante aos dos cátions divalentes Ca2+ e Mg2+. As correlações para as duas profundidades, respectivamente 0-20 e 20-40 cm, entre argila e urânio foram de 0,50 e 0,56, enquanto que entre urânio e matéria orgânica obteve-se um único índice de 0,92. Todas as correlações foram positivas; isto é, na medida que aumentam os teores de matéria orgânica e argila, também há incrementos das concentrações de urânio para as duas profundidades. Isto está aliado a capacidade dos solos em reter radionuclídeos e outros íons, por apresentarem cargas negativas geradas pelos minerais de argila e matéria orgânica. Comparando-se os teores de argila entre as profundidades de 0-20 e 20-40 cm, nota-se que os mesmos aumentam com a profundidade, como pode ser constatado nas figuras 4 e 5. Isto reflete a influência da litologia na formação dos solos mais argilosos, derivados da Formação Serra Geral.

Os teores médios de radionuclídeos encontrados nas amostras de gesso foram de 51,1 Bq Kg⁻¹ de K, 607,3 Bq Kg⁻¹ de U e 170,3 Bq Kg⁻¹ de Th. Comparativamente, Bolivar *et al.*, (1995) obtiveram 600 Bq Kg⁻¹ de U em depósitos de gesso produzidos por indústrias de fertilizantes e Aguirre *et al.*, (1995) relataram intervalos de 4,3 a 502 Bq Kg⁻¹ de U e 2,4 a 156 Bq Kg⁻¹ de Th em sedimentos aluvionares próximos a fábrica de adubos.

As distribuições espaciais de K, eU e eTh podem ser observadas nas figuras 6, 7 e 8. O mapa do potássio (Fig. 6), mostra que a maior concentração se dá na porção mais





arenosa, embora teores mais elevados de urânio se apresentem em trato argiloso. Isto pode ser explicado em parte pela possível presença de minerais de argila como a ilita, que possui potássio em sua constituição. O mapa do urânio (Fig. 7), apresenta uma área de baixa radioatividade coincidente com o Latossolo Vermelho, textura arenosa, e os demais tratos com maior radioatividade se posicionam, justamente, onde predominam os solos mais argilosos (Lúvissolo Húmico e Latossolo Vermelho Férrico), cujos teores médios de argila estão acima de 70% (Figs. 4 e 5).



Figura 6 – Distribuição espacial do potássio (K).

Figura 7 - Distribuição espacial do urânio (eU).



Figura 8 - Distribuição espacial do tório (eTh).

CONCLUSÕES

As principais conclusões da pesquisa podem ser assim sumarizadas:

(i) os solos Lúvissolo Húmico e Latossolo Vermelho Férrico de textura argilosa, retém mais radionuclídeos do que o Latossolo Vermelho textura média;

(ii) os teores de radionuclídeos são mais baixos em área de floresta nativa, quando comparados com os tratos de atividade agrícola, denotando a contribuição dos fertilizantes fosfatados e do gesso no incremento dos teores nos solos cultivados;

(iii) foram constatadas diferenças nos teores de radionuclídeos, em correspondência às formulações dos adubos, as quais se refletiram nas medidas gamaespectrométricas; (iv) houve correlação positiva e significativa entre urânio e argila e urânio e matéria orgânica.

REFERÊNCIAS

- Aguirre, A.M.; Léon, M.G.; Ivanovich, M. 1995. U and Th speciation in river sediments. The Science of Total Environment, 173/174: 203-209.
- Bolivar, J.P.; Tenório, R.G.; Léon, G. 1995. Fluxes and distribution of natural radionuclides in the production and use of fertilizers. Applied Radiation and Isotopes, 46(6/7):717-718.
- Fernandes, L.A.; Coimbra, A.M. 2000. Revisão estratigráfica da parte oriental da bacia Bauru (Neo-cretáceo). Rev. Bras. Geociências, 30(4):723-734.
- Ferreira, F.J.F.; Souza, J.L.; Rocha, H.O.; Mantovani, L.E. 1997. Airborne gamma-ray spectrometry and remote sensing to map uranium acumulation in soils from long continued application of fertilizers in Araras region, Brazil. In: 12th
- International Conference and Workshops, Applied Geologic Remote Sensing, Denver, Colorado, USA.V.I,p:323-330.
- Ferreira, F.J.F.; Flexor, J.M.; Guimarães, G.B. 2003. Síntese da calibração do gamaespectrômetro GS-512 do LPGA/UFPR no IRD-CNEN, 12p. (relatório inédito).
- Kannan, V.; Rajan, M.P.; Iyengar, M.A.A.R.;Ramesh, R. 2002. Distribution of natural and anthropogenic radionuclides in soil and beach samples of Kalpakam (Índia) using hyper pure germanium (HPGe) gamma ray spectrometry. Applied Radiation & Isotopes, 57:109-119.
- Kumru, M.N.; Bakaç, M. 2003. R-mode factor analysis applied to the distribution of elements in soils from the Aydin Basin, Turkey. Jour. Geochem. Explor., 77: 81-91.
- San Miguel, P.M.; Bolívar, J.P.; García-Tenório, R. 2003. Validation of isotope signatures in sediments affected by anthropogenic inputs from uranium series radionuclides. Environmental Pollution, 123:125-130.
- Souza, J.L.; Ferreira, F.J.F.; Rocha, H.O.; Mantovani, L.E. 1997. Soil radioactivity and its possible relatioship with fertilizers in Araras region, Brazil. In: 4th Meeting on Nuclear Applications,CD ROM, Poços de Caldas-MG.
- Souza, J.L. 1998. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, U e Th) da quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e fertilizantes fosfatados. Curitiba, Dissertação de Mestrado, UFPR, 218p.
- Wilford, J.R.; Bierwirth, P.N.; Craig, M.A. 1997. Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/regolith mapping and applied geomorphology. Journal of Australian Geology & Geophysics, 17(2): 201-216.
- Yamazaki, I.M.; Geraldo, L. 2003. Uranium content in phosphate fertilizers commercially produced in Brazil. Applied Radiation and Isotopes, 59:133-136.





OCORRÊNCIA DE CHUMBO EM ALIMENTOS E SOLOS NO ALTO VALE DO RIBEIRA

Lammoglia T.¹, Figueiredo B. R.¹, Sakuma A. M.², Buzzo M.L.², Okada I.A.², Kira C. S.²

1. Universidade Estadual de Campinas, talita.lammoglia@ige.unicamp.br, berna@ige.unicamp.br 2-Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, alice@ial.gov.br, marcialiane@ial.sp.gov.br, isaura@ial.sp.gov.br, carmkira@ial.sp.gov.br

Palavras-Chave: Chumbo, Solos, Alimentos, Vale do Ribeira.

INTRODUÇÃO

A bacia do Rio Ribeira de Iguape localiza-se a nordeste do Estado do Paraná, onde o rio inicia seu percurso e ao sul do Estado de São Paulo, onde deságua no complexo lagunar-estuarino de Iguape - Cananéia. O Vale do Ribeira se insere na faixa de Dobramentos Ribeira a qual apresenta grande número de falhas que afetam o embasamento (Maciço Mediano de Joinville) e as seqüências metassedimentares (Faixa de Dobramentos Apiaí - São Roque). (Fleischer, 1976; Moraes, 1997).

No período de 1945 a 1995 a usina de refino Plumbum operou no município de Adrianópolis, PR, processando os minérios que eram produzidos nas inúmeras minas da região, além de concentrados de minério importado. Até 1954 o Alto Vale do Ribeira era responsável por todo o minério de chumbo produzido no Brasil. Com o fechamento da planta de refino da Plumbum, em novembro de 1995, as minas que ainda funcionavam encerraram suas atividades.

Durante o período de beneficiamento e refino do chumbo estima-se que uma grande quantidade de particulados de chumbo foi emitida para a atmosfera comprometendo a qualidade dos solos nas adjacências da refinaria. Também foram produzidos resíduos sólidos, como escória de forno e rejeito, parte dos quais ainda encontram-se expostos na área.

Paolielo *et al.* (2002) e Cunha (2003) pesquisaram a contaminação humana por chumbo na área de mineração e detectaram que 25% da população de crianças avaliadas no estudo apresentavam níveis de chumbo em sangue superiores a $10\mu g/dl$ que é o limite para a manutenção da saúde das crianças, segundo o *Centers of Disease Control & Prevention* e a *World Health Organization* (1995).

Em Vila Mota e Capelinha (área rural do município de Adrianópolis), próximas da antiga usina de refino de chumbo, foi obtida mediana de 11,89µg/dl de Pb em sangue. Nestas localidades também foram encontradas elevadas concentrações de chumbo em solos e poeiras, considerados como a via principal de contaminação humana (Cunha, 2003). No Bairro da Serra (área rural do município de Iporanga-SP) que se encontra bastante próximo à antiga mina de chumbo Furnas, foi encontrada uma mediana de 5,36µg/dl Pb em amostras de sangue de crianças.

O interesse especial pelo chumbo em seres humanos deve-se ao fato de que o mesmo não existe naturalmente no organismo, tampouco desempenha funções nutricionais ou bioquímicas e pode afetar a saúde dos seres humanos, pois compromete o sistema nervoso central, com efeitos irreversíveis, além de provocar intoxicação evidenciada pelos seguintes sintomas: irritabilidade, dificuldade motora, distúrbio na aprendizagem e de crescimento, anemia, doenças renais e até encefalopatias quando em teores bastante elevados. (Azevedo & Chassin, 2003).

Neste panorama, a presente pesquisa consistiu na determinação das concentrações de chumbo em solos e alimentos coletados em Vila Mota (Adrianópolis – PR) e no Bairro da Serra (Iporanga – SP) com o objetivo de testar se os alimentos constituíam também uma outra via de contaminação humana.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas duas campanhas de amostragem de alimentos e solos em Adrianópolis e Bairro da Serra, a primeira no período de 22 a 24/07/04 e a segunda campanha no verão, entre 23/02/05 e 25/02/05. Foram coletados ao todo 39 amostras de alimentos, sendo 23 verduras, 7 raízes, tubérculos e rizomas, 3 amostras com 5 ovos cada, 3 de grãos e 3 amostras de leite. Para cada horta ou local de amostragem de alimento, foram também coletadas amostras de solos superficiais (0-20 cm), em número total de 10 amostras.

As análises das hortaliças foram realizadas nos laboratórios da Seção de Equipamentos Especializados da Divisão de Bromatologia e Química do Instituto Adolfo Lutz em São Paulo. Os alimentos amostrados foram preparados para análise simulando o modo caseiro, de modo que foram lavados com água corrente própria para consumo e homogeneizados. As amostras foram estudadas em triplicatas de 25g em peso úmido.

O procedimento seguido, conforme AOAC (1995) contemplou a destruição da matéria orgânica por via seca, sendo o chumbo pré-concentrado por complexação com APDC (pirrolidina ditiocarbamato de amônio) e posteriormente extraído com MIBC (metilisobutilcetona). A determinação do chumbo foi realizada por espectrometria de absorção atômica com chama em equipamento com corretor de *background*, utilizando nebulizador de pérola de impacto e lâmpada de catodo oco.

As análises de solo foram realizadas nos laboratórios do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas. O procedimento analítico incluiu secagem do solo a temperatura ambiente, desagregação, peneiramento nas frações granulométricas <180 μ m e <63 μ m, homogeneização e quarteamento, moagem da fração grossa em moinho de bolas, perda ao fogo, preparação de pastilhas prensadas e análise química por fluorescência de raios X, em pastilhas prensadas, num espectrômetro do tipo seqüencial (Philips, PW 2404).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos encontrados para alimentos estão apresentados na Tab. 1, sendo os mesmos organizados de forma a separar as duas áreas estudadas. O relatório da CETESB (Casarini et al., 2001) estabeleceu, através de análises no laboratório da CETESB - Taubaté, com digestão das amostras feita com água Régia e determinação por absorção atômica, valores de referência, valores de alerta e valores de intervenção para chumbo em solos do Estado de São Paulo. Os valores de referência de qualidade para chumbo são de 17mg/Kg, o valor de alerta para chumbo é de 100mg/Kg e o valor de intervenção para solos agrícolas foi estabelecidos em 200mg/Kg.

Os resultados analíticos indicam que no bairro de Vila Mota, localizado na cidade de Adrianópolis (PR), o qual abrigava a antiga usina Plumbum, 100% das amostras de verduras, ovos e raízes, tubérculos e rizomas apresentam, respectivamente, concentração de chumbo acima dos valores permitidos pela legislação brasileira. Por outro lado, 100% dos solos superficiais se encontram acima dos valores de alerta da CETESB e 80% dos solos se encontram acima do valor de intervenção da CETESB (Casarini et al., 2001). Na segunda campanha de amostragem foram estudadas também amostras de leite (Bos spp) e grãos de milho (Zea mays) as quais, todavia, não apresentam concentrações de chumbo acima do permitido pela legislação.

Os resultados analíticos para o Bairro da Serra, localizado na cidade de Iporanga (SP) e que abrigou a antiga mina de chumbo de Furnas, refletem que dentre os alimentos estudados apenas 7% das verduras coletadas têm concentrações de chumbo acima do limite permitido pela legislação. Nos solos a concentração de chumbo se apresenta acima do valor de alerta da CETESB (Casarini et al., 2001) para 67% das amostras, todavia apenas 20% dos mesmos apresentam-se acima do valor de intervenção da CETESB.

	Tabela 1 : Concentração de chumbo em alimentos							
	Amostras	N° de amostras analisadas	Valor Mínimo (mg/kg)	Valor Máximo (mg/kg)	Limite Máximo de Tolerância (mg/kg)	% das amostras acima do permitido pela legislação		
	Grãos	1	0,03	0,03	0,5*	0		
Vila Mota	Leite	2	0,02	0,02	0,05**	0		
(Adrianópolis, PR)	Ovos	2	0,18	0,2	0,1*	100		
	Raízes, Tubérculos e Rizomas	5	0,58	13,38	0,5*	100		
	Verduras	8	0,54	30,79	0,5*	100		
Bairro da Serra (Iporanga, SP)	Grãos	2	0,02	0,03	0,5*	0		
	Leite	1	0	0	0,05**	0		
	Ovos	1	0,07	0,07	0,1*	0		
	Raízes, Tubérculos e Rizomas	3	0,04	0,09	0,5*	0		
	Verduras	15	0,04	2,09	0,5*	6,7		

Tabela 1:	Concentraçã	o de chumbo	em alimentos
-----------	-------------	-------------	--------------

Limite de quantificação: 0,05mg/kg, *Portaria nº16 de 15 de março de 1990 da Secretaria de Vigilância Sanitária e Ministério da Saúde, **Portaria nº 685 de 27 de agosto de 1998 da Secretaria de Vigilância Sanitária e Ministério da Saúde

Os resultados analíticos apresentam alta concordância com estudos anteriores que relatam que a concentração de chumbo nas hortaliças é diretamente correlacionada a concentração de chumbo no solo, tal como pode ser observado na Fig. 1 para o caso de alguns alimentos estudados no bairro de Vila Mota (Adrianópolis - PR). Todavia vale ressaltar que a disponibilidade do chumbo no solo depende de fatores como pH, capacidade de troca catiônica, teor de argila, matéria orgânica, reações de

precipitação e adsorção e dessorção, complexação e oxirredução no solo, de concentrações do metal presentes na solução do solo, do movimento do metal do solo para a superfície da raiz, do transporte do metal da superfície radicular para dentro das raízes e da espécie vegetal, do clima e da estação, de modo que os resultados analíticos se apresentam como convergência destes fatores. (Alloway, 2005; Kabata-Pendias & Pendias, 1992).



Figura 1: Concentração de chumbo em alimentos x solos de Vila Mota (Adrianópolis-PR). Os alimentos selecionados para elaboração do gráfico são: mandioca (Manihot esculenta), alface (Lactuta sativa) e manjerona (Origanum majorana).



CONCLUSÃO

Os resultados analíticos refletem que o Bairro da Serra apresenta concentrações de chumbo em solo que indicam possível alteração da qualidade natural dos mesmos e requer monitoramento, todavia as concentrações de chumbo em alimentos indicam que os mesmo não se apresentam como fonte tóxica para os seres humanos. O caso de Vila Mota, no entanto, se apresenta mais preocupante e, face às concentrações de chumbo em solo, há risco potencial de efeito adverso à saúde humana, havendo necessidade de ação imediata na área e adoção de medidas visando à minimização das vias de exposição. O valor de ingestão máxima semanal tolerável é de 0,025 mg de chumbo por quilograma de peso corporal, de modo que a população que consome os alimentos contaminados deve ser orientada quanto ao consumo moderado dos produtos cultivados em suas residências de modo a não exceder este limite.

REFERÊNCIAS

- Alloway, B. J. 2005. Bioavailability of Elements in Soil. In Essential of Medical Geology. Elsevier Academic Press, p. 348-372.
- Association of Official Analytical Chemists 1995. Official Methods of AOAC, International Gaithersburg, Maryland, 16th ed, Chapter 9, p.16.

- World Health Organization 1995. Inorganic Lead. Geneva: IPCS – International Programmer on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165, 300 p.
- Azevedo, F. A., Chassin, A.A.M. 2003. Metais, Gerenciamento da Toxicidade, Editora Atheneu, São Paulo, 554 p.
- Casarini D.C.P.; Dias C.L.; Lemos M.M.G. 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo. CETESB, São Paulo, Brasil, 73 p.
- Cunha F. G. 2003. Contaminação Humana e Ambiental por Chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná, Brasil. Tese de Doutorado. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- Fleischer R. 1976 A pesquisa de chumbo no Brasil. *In:* Congresso Brasileiro de Geologia, 29, 1976, Ouro Preto. Anais... Ouro Preto: SBG, v.1, p.19-32.
- Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. 1992. Trace Elements in Soils and Plants. 2 ed. Florida: CRC Press, Boca Raton, 315 p.
- Moraes R. P. 1997. Transporte de Chumbo e Metais Associados no rio Ribeira de Iguape. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas.
- Paolielo M.M.B.; Capitani E.M.; Cunha F.G.; Matsuo T.; Carvalho M.F.; Sakuma A.; Figueiredo B.R. 2002. Exposure of children to lead and cadmium from a mining area of Brazil, Environmental Research, Section A 88. Pp 120-128.



MERCURY IN METHANE BUBBLES IN THE AMAZON VARZEA

Kevin Telmer^{1,2} and Ricardo Rossin²

School of Earth and Ocean Sciences, University of Victoria, Victoria, Canada, V8W 3P6, <u>ktelmer@uvic.ca</u>
 Instituto de Geociências, Universidade de Campinas (UNICAMP), R. João Pandía Calógeras, 51, Campinas, CEP: 13083-970, <u>rossin@ige.unicamp.br</u>

Keywords: Mercury, Methane, Amazon, Varzea, Sediments

INTRODUCTION

Methane gas from the Amazon varzea, a major source of methane to the atmosphere, was found to contain significant amounts of gaseous mercury. This is the first time that this has been reported.

To accomplish this, a new method for measuring Hg in small volumes of gas was developed using field portable Zeeman Atomic Absorption Spectrometry (ZAAS). This method allows Hg concentrations as low as 1 ng/m³ of gas to be measured in volumes as small as 500 ml of gas at atmospheric pressure.



Figure 1: the study area – the Amazon Varzea between Manaus and Santarem – and the sites where triplicate measurements were made.

In this case, methane was liberated from the sediment water interface of flooded forest by agitating it with a stick and trapping the ascending bubbles with an inverted funnel. 31 of gas per sample site were trapped (in triplicate) and then passed through a LUMEX mercury analyzer than employs Zeeman Atomic Absorption Spectrometry. This technique automatically corrects for many AA interferences. The analyzer was configured to have a detection limit around 1 ng Hg/m³ gas and to capture a data point every half second. It was configured to have a gas flow rate of around 18 l per minute and so a 3 l gas sample produced roughly 10 seconds of data – 20

data points. The resulting time-series is Gaussian shaped and so the area under the curve can be determined to quantify the absolute mass of Hg that passed through the cell. The volume of methane to produce a concentration for the sample then divides this.

The method was employed in the field in the Amazon varzea between Manaus and Santarem in June of 2005. Concentrations of Hg in methane bubbles liberated from subaqueous sediments averaged 100 ng/m^3 of gas.

The significances of this finding for environmental cycling of mercury are many. For one, it implies that environmental compartments that emit methane are potential sources of mercury. It is very preliminary to make conclusions about the magnitude of the flux of Hg to the atmosphere via methane emissions - more measurements from other sources of methane need to be made - however, it is worthwhile to consider some possibilities. If the concentrations of mercury measured here were representative of wetland based methane emissions globally, the flux of mercury to the atmosphere from wetlands would still be small compared to current anthropogenic emissions. On the other hand, if the concentrations measured here were representative of methane deposits globally, including methane hydrates, then the amount of Hg contained in these deposits would be large – on the order of 10^{15} g Hg. This amount of Hg would have to be recycled through the atmospherehydrosphere system over time.

Another significant implication is that mercury must move through the environment along with methane, i.e. the places and pathways that methane transits must also be transited by gaseous mercury. This makes many interactions possible and raises many questions. As a bubble rises through the water column, does the bubble exchange mercury with the water? To some degree, it must. As a bubble ascends through sediment towards the sediment-water interface, are there interactions? Again, there must be. What implications does this have for the distribution of Hg in sediments? And what happens to the mercury in bubbles when the bubbles dissolve? Does this help explain the distribution of dissolved gaseous mercury in waters?

Methane emissions globally come from many sources, follow a variety of formation pathways, and are formed from organic matter of a large age span -10^{0} (rice and varzea) to 10^{6} years (formation of natural gas deposits). This structure must be considered in order to further constrain the link between methane and mercury.





Figure 2: Hydrograph of Rio Trombetas at the Oriximina station showing the annual water level fluxuation.

In this study, the methane sampled was young. The gas was collected from sediments at a depth of 1 to 2 m below the water surface at the peak of the annual flood. Since the water will descend on average by about 5 m, all the areas sampled will become emergent during the dry season, and any methane will be emitted or consumed in the process. It can therefore be assumed that the methane sampled was generated within the last 6 months – since the areas again became flooded.

Does older methane, contain mercury? Telmer and DesJardins (2004) and Telmer et al. (2005) have presented a model for a linkage between Hg and methane in lake sediments on modern to Holocene time scales that suggest that methanogenesis on any time-scale can potentially remobilise Hg. This and the well known ubiquitous presence of Hg in natural gas deposits suggests that indeed, methane, whether old or young, can contain mercury. Amongst others, two big questions that remain are: (i) where does the Hg in methane come from? and (ii) what controls its concentration?

REFERENCES

- Telmer K. and Desjardins M. (2004) Links between mercury and methane emissions: Mercury in lake sediments on modern to Holocene time scales. *Geochim Cosmochim Acta* 68 (11): A479-A479 Suppl. S.
- Telmer K., Desjardins M., and Ferguson P. (2005) Mercury cycling in lake sediments and porewaters on modern to Holocene time scales In: Mercury Cycling in a Wetland Dominated Ecosystem: A Multidisciplinary Study. Eds. O'Driscoll NJ, Rencz AN, Lean DRS, Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), ISBN 1-880611-69-4, p. 69-114.



DISTRIBUIÇÃO DE ARSÊNIO, CÁDMIO E CHUMBO NAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ESTADO DO CEARÁ.

Frizzo, S. J.

CPRM - Serviço Geológico do Brasil, Av. Antonio Sales, 1418, Fortaleza, CE, 60135-101, sfrizzo@yahoo.com

Palavras-chave: Arsênio, Cádmio, Chumbo, Águas, Ceará.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho relata uma atividade do Programa denominado PGAGEM – Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica, em desenvolvimento pela CPRM – Serviço Geológico do Brasil, que é voltado para as relações entre o quimismo dos objetos geológicos e o meio ambiente e saúde pública, em especial à toxicologia.

Os corpos d'água são geralmente sistemas abertos contendo material carreado em suspensão e solutos, derivados dos diferentes meios pelos quais o líquido percola. Tais constituintes, alguns tóxicos aos organismos vivos, são submetidos ciclicamente a vários tipos de reações químico-físicas, influenciadas por muitos fatores ambientais como clima, localização, geologia etc. e pelas atividades biológicas, resultando um quimismo em contínuo processo de transição, que dificilmente leva os diversos sistemas de água ao equilíbrio.

No que concerne à saúde humana e animal, a água conduz muitos constituintes orgânicos e inorgânicos que são facilmente absorvidos pelos órgãos e células. Muitos são benéficos e essenciais à vida, atuando na prevenção de certos tipos de moléstias, em complemento das necessidades orgânicas satisfeitas via ingestão sólida. Outros, como os elementos químicos Arsênio, Cádmio e Chumbo, são altamente tóxicos, e sua ingestão normal ou indireta, pelo consumo de organismos vegetais ou animais que os absorveram, podem causar grandes danos à saúde ou levar à morte, mesmo em pequena dosagem se continuada por um largo período de tempo.

Este resumo trata dos resultados obtidos nas análises químicas para Arsênio, Cádmio e Chumbo, das águas coletadas nos açudes, fontes, rios e poços que constituem os mananciais de abastecimento às populações das sedes municipais do Ceará e de alguns de seus distritos.

Açudes e lagos constituem as principais fontes d'água no estado, contando-se cerca de 130 as localidades que deles se servem; suas águas devem refletir a composição das bacias dos rios que lhes dão origem, com variações intermediárias na composição devida a sazonalidade climática. No Ceará os corpos encontram-se geralmente sobre terrenos cristalinos, como granitos, granodioritos, orto e paragnaisses, metabásicas, quartzitos, micaxistos, metacalcários, filitos etc., que compõem várias unidades estratigráficas posicionadas no Arqueano e Proterozóico.

Das 20 captações de água localizadas em rios, a maior freqüência é verificada em faixas que os acompanham e que figuram como areias, cascalhos e argilas do Quaternário, no mapa geológico do Estado (Cavalcante *et al.*, 2003); constituem os depósitos aluvionares dos próprios rios, que se encontram perenizados nesses trechos. Em rios correntes, é esperado que a composição da água tenha a contribuição de material solubilizado de toda a bacia hidrográfica a montante do ponto de coleta, e que tenha uma variação sazonal (por diferenças no fluxo, pluviosidade variável na área de influência etc.) mais importante do que aquela verificada na água subterrânea.

A instalação de poços tubulares e tipo amazonas (em cerca de 80 localidades) são preponderantes em terrenos cobertos por sedimentos inconsolidados areias, argilas e cascalhos do Quaternário, nos quais o fluxo subterrâneo é facilitado. Vários dos poços tubulares que alimentam as sedes dos municípios também são registrados em arenitos e argilitos do Grupo Barreiras, do Neogeno, em arenitos, siltitos e diversas formações folhelhos de geológicas mesozóicas (Fms. Rio Batateiras, Exu, Missão Velha, Brejo Santo e Icó), e ainda, em seqüências de arenitos e conglomerados atribuídas ao Siluriano (Fm. Mauriti e Grupo Serra Grande). A menor proporção de poços, que atingem até cerca de 60m de profundidade, ocorre no domínio das rochas cristalinas do Proterozóico e Arqueano; são terrenos de variada composição mineral e, em geral, desfavoráveis à circulação da água subterrânea, que se faz somente por sistemas de fraturamentos, e à qualidade, pelo seu elevado conteúdo de sais dissolvidos. Nestas águas, em relação às águas superficiais, há maior influência da composição das rochas locais ou vizinhas.

MÉTODOS

As atividades de amostragem foram iniciadas em junho e concluídas em setembro de 2004. Foram visitadas 184 sedes municipais do estado e mais 46 distritos daqueles municípios com área administrativa superior a 1.000 km^2 .

Cada amostra era composta por 2 alíquotas de 50 ml (acidulada e natural) tomadas com seringa e filtro de membrana 0,45 acoplado, descartados após cada procedimento, nos locais (poços e fontes) ou nas proximidades das bombas de sucção (açudes ou rios), sempre situadas antes das estações de tratamento da empresa distribuidora.

As análises para As, Cd e Pb foram efetuadas no laboratório da EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, no Rio de Janeiro, por aspiração e leitura direta em um equipamento de Espectrometria de Emissão Atômica de Plasma (ICP-AES) sendo avaliadas ainda as concentrações de outros 34 elementos e compostos químicos.



RESULTADOS

Os resultados para As, Cd e Pb estão sumarizados e representados graficamente abaixo (Fig. 1).



Figura 1. Box-Plot dos valores de As, Cd e Pb em Águas Superficiais e Subterrâneas do Estado do Centá

ARSÊNIO

Foram determinados 44 resultados iguais ao valor de referência (0,01mg/l; CONAMA) com distribuição equivalente entre águas superficiais e subterrâneas, praticamente restritos ao centro-norte do Estado, isolados e em pequenos grupos, sem formar zoneamento contínuo (Fig. 2). Entre estes, destacamse as águas de poços, açudes e fonte em Aracoiaba, Aratuba, Itapiúna, Mulungu, Redenção e Palmácia, a cerca de 100km a SW de Fortaleza no Complexo Ceará, que apresenta grande diversidade litológica, e na porção norte do estado, os poços de captação de Acaraú, Bela Cruz, Cruz e Monteiros (distrito de Jijoca de Jericoacoara), estabelecidos em arenitos argilosos do Grupo Barreiras. Mais a sul, pequena zona envolve as águas de poços de Santana do Acaraú e de seu distrito Baixa Fria, e do açude Iguaraçu Mirim, de Massapê, situados na zona de aluviões do Rio Acaraú e em rochas psamíticas e pelíticas do Grupo Jaibaras.



Figura 2. Distribuição de Arsênio em Águas





Somente foi obtido um único resultado acima do valor de referência (0,02mg/l) de As na amostra proveniente de um poço no distrito de Deserto, município de Itapipoca, associado a um valor também elevado de Cádmio, caracterizando-a como água inadequada ao consumo. As rochas ali ocorrentes são granitóides do Complexo Tamboril-Santa Quitéria e não há, até o momento, indicações de alguma possível origem primária (veios de quartzo com sulfetos no substrato rochoso?) ou secundária (contaminação por herbicidas?) para explicar este alto teor.

CÁDMIO

Cerca de 78 amostras de água tiveram resultados analíticos iguais ao valor de referência com pequeno predomínio das águas subterrâneas; seu zoneamento (gerado por software) é controlado por 24 resultados acima desse valor, praticamente restritos às águas de poços (22 amostras). A faixa mais expressiva abrange a região N do Estado (Fig. 3), registrando-se valores de 0,002mg/L Cd em Palmácia e Pacoti (extremo SW), 0,003mg/L em Itapajé e Deserto, distrito de Itapipoca, na porção intermediária, e Acaraú, Bela Cruz, Cruz, Itarema e Monteiros (distrito de Jijoca de Jericoacoara), no extremo NW dessa faixa, que ainda se estende mais para o sul, com um resultado de 0,002mg/L em Santana do Acaraú e indo até a SW de Sobral. Os domínios litológicos abrangidos por esta distribuição são os mesmos descritos para o Ar.

Grande parte da região sul do Estado é envolvida pela zona dos valores limites. Resultados de 0,002mg/L Cd foram obtidos em água de poço no distrito de Caipu (município de Cariús), 0,003 em Tarrafas, 0,004 em Nova Olinda e 0,008mg/L em um poço amazonas no aluvião do rio Cariús que abastece Jucás; a cerca de 200m, a água de outro poço amazonas (captação para Cariús) foi de 0,001mg/L. A leste, já fronteira com a Paraíba, foram observadas concentrações de 0,002mg/L em poços amazonas de Baixio e Ipaumirim (onde a cloretação é feita no próprio poço), 0,003mg/l em Umarí e 0,002mg/Ll (com alto valor de Pb) em Ererê, na ponta NE, talvez descontínua, dessa zona. Gnaisses e migmatitos de várias unidades estratigráficas do Arqueano e Proterozóico, com muita diversidade na composição litológica, formam o substrato da região; em Ererê há extensa cobertura de sedimentos do Quaternário.

A oeste do Estado o zoneamento dos valores iguais ou acima da referência deve ser na realidade descontínuo e os resultados destacados são de 0,002mg/L em Croatá, Santo Antônio (distrito de Novo Oriente) e São Francisco (distrito de Quiterianópolis), e de 0,003mg/L em Ararendá. Mais a sul, no distrito de Marrecas, município de Tauá, na água de poço com instalação de dessalinizador, usada para beber, obteve-se 0,001mg/L e, naquela de um poço amazonas situado a menos de 300 m, 0,002mg/L de Cádmio. Gnaisses e migmatitos da Unidade Canindé, granitóides, quartzitos e micaxistos do Grupo Novo Oriente, do Proterozóico, com algumas coberturas sedimentares constituem os terrenos desses municípios, com exceção de Croatá, onde ocorrem rochas sedimentares do Grupo Serra Grande.

O resultado analítico mais elevado de Cd foi de 0,020mg/l, obtido em uma amostra de água do açude Gavião, que abastece Fortaleza, Maranguape e Caucaia (e seu distrito Jurema); outras 3 amostras, coletadas na mesma ocasião e em até 2.500m de distância, tiveram resultados de 0,001mg/L. Poluição industrial por via eólica é provavelmente a origem desta elevada concentração do metal.



Figura 3. Distribusção de Cádmio em Águas



CHUMBO

Foram determinados apenas 9 (nove) resultados acima da referência; são amostras provenientes de diversos locais no Ceará, sem delinear zonas preferenciais (Fig. 4). Valores de 0,013 foram obtidos em águas superficiais (açudes) em Assaré (sul do Estado) e General Sampaio (centro-norte), e em um poco amazonas no distrito de Barreira dos Vianas. município de Aracati (extremo leste); em Raimundo Martins, distrito de Sta. Quitéria (região central), a análise resultou em 0,011mg/L. No açude Jaburu, com captações que abastecem 7 municípios do oeste do estado, em apenas uma das 8 amostras coletadas em um intervalo de 7.000m, obteve-se o resultado de 0.022 mg/LPb; todas as demais acusaram concentrações inferiores ao limite de detecção do método analítico empregado, de 0,005mg/Ll.

Na região centro-sul, a amostra proveniente do açude Quincoé, que alimenta Acopiara, teve leitura de 0,075mg/L e, a leste, no município de Ererê, a análise de água do poço amazonas resultou em 0,087mg/L de Pb, contendo também Cd elevado. Tais valores podem provir do substrato litológico composto pela Unidade Acopiara, do Proterozóico, representada por gnaisses com micaxistos grafitosos, calcissilicáticas no primeiro, e pelo Complexo Jaguaretama, contendo gnaisses com anfibolitos, quartzitos, calcissilicáticas e metacalcários, e ainda depósitos alúvio/coluviais recentes, no segundo dos municípios mencionados.

Os teores mais elevados para este metal, de 0,338mg/l, foram constatados em um poço no distrito de Monteiros, município de Jijoca de Jericoacoara, construido em arenitos argilosos do Grupo Barreiras e, de 0,465mg/L Pb, no açude Gavião, que abastece Fortaleza e os municípios de Maranguape e Caucaia, estabelecido sobre litologias do Complexo Ceará; coletadas na mesma oportunidade e a certa distância, outra amostra deste açude apresentou 0,021mg/L Pb e duas não os confirmaram.

Contaminação antrópica no local ou equipamentos do poço, haja vista a obtenção de valores altos também para As e Cd, é uma possibilidade no caso do distrito de Monteiros, enquanto que a poluição do açude Gavião, próximo da região mais industrializada do Ceará, parece ser a explicação mais verossímil para a origem dessas altas concentrações de Pb.



Figura 4. Distribuição de Chumbo em Águas

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo de reconhecimento em pequena escala, de dimensão regional, não foi possível detectar quaisquer relações nítidas entre os elementos tóxicos Arsênio, Cádmio e Chumbo e as características geológicas dos terrenos, o que provavelmente será melhor evidenciado ao serem examinadas as distribuições de outros elementos e compostos químicos e suas relações, entre si e com o meio.

As metodologias vão ser avaliadas e eventualmente alteradas para futuros trabalhos, como, por exemplo, a análise por ICP-MS ao invés de ICP-AES, haja vista que neste equipamento os limites inferiores de detecção para As e Cd são iguais aos respectivos valores de referência recomendados.



Os resultados anteriormente descritos, embora consistentes, devem ser considerados como indícios preliminares e apenas indicativos, como demonstram os casos de múltiplas amostras, de um mesmo corpo d'água e tomadas na mesma ocasião, com diferentes e conflitantes resultados analíticos.

As amostras que apresentaram teores altos nesses elementos tóxicos, nos locais e municípios mencionados, sinalizam água inadequada para consumo humano; é necessária e urgente a execução de trabalhos em detalhe e de monitoramento, objetivando identificar a fonte original e determinar a persistência desses fatores no ambiente, visando sua remediação, se for o caso. Logo que confirmados os indícios, as autoridades de saúde devem ser cientificadas, para que realizem os exames toxicológicos adequados na população em risco.

REFERÊNCIAS

Cavalcante, J. C.; Vasconcelos, A. M.; Gomes, F. E. M. 2003. Atlas Digital de Geologia e Recursos Minerais do Ceará. CPRM Serviço Geológico do Brasil; Secretaria de Recursos Hídricos do Estado do Ceará. Fortaleza. CD-ROM.



A INFLUÊNCIA DE SULFATO NA DISTRIBUIÇÃO DA FLORA NO MANGUEZAL DE BRAGANÇA - NE DO PARÁ

Santos, H.L.R, Pathinelam, S.R. e Barreto, R.C.

1. Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, 24020-007, Niterói-RJ, hlrsantos@globo.com; geosam@vm.uff.br; renata@geoq.uff.br

Palavras-chave: Sulfato, Manguezal, Zonação.

INTRODUÇÃO

As pesquisas realizadas recentemente no manguezal de Bragança, norte do Brasil, no contexto do Projeto MADAM (Mangrove Dynamic and Management), com cátions e dinâmica dos nutrientes focalizaram, com exceção do nitrato, a variabilidade de todos os parâmetros em função da maré, sendo as maiores concentrações na maré baixa devido á lavagem pelo deslocamento da água intersticial (Lara & Dittmar, 1999; Cohen *et al*, 1999; Dittmar & Lara, 2001). Esta variabilidade sugere a influência das reações químicas envolvendo Fe e sulfato.

Portanto, a invasão dos manguezais em direção as planícies herbáceas elevadas na região central da península de Bragança podem sugerir mudanças nas características físico-químicas do solo, devido ao aumento na freqüência de inundação (Cohen & Lara, *in press*), entretanto, os resultados desses estudos ainda enfatizam a necessidade de um maior entendimento de como o sulfato interage com os bióticos para gerar padrões de química no solo que tenham influência na organização espacial dos manguezais.

A área de estudo está localizada a aproximadamente 200km a SW do estuário do rio Amazonas, próximo a Bragança, Estado do Pará.

Foram determinadas variáveis físico-químicas e químicas na água intersticial (salinidade e condutividade) e em sedimentos (matéria orgânica, umidade, SO_4^{-2}), na expectativa de se descrever diferenças nos sedimentos as

proximidades de árvores da espécie Avicennia germinans e Rhizophora mangle.

A umidade é determinada pelo método da diferença de massa, matéria orgânica pelo método da ignição, salinidade por refratômetro. O sulfato foi analisado pelo método turbidimétrico, adaptado por Hesse (1957).

CONCLUSÕES

Há uma pequena variação topográfica ao longo do transecto, a área dominada por *Avicennia* é cerca de 40cm mais alta que a área de *Rhizophora*. A freqüência de inundação aumenta ao longo transecto de 20dias/ano na área de *Avicennia* para 80 dias/ano na área de *Rhizophora*.

Na zona de *Avicennia*, a umidade, salinidade e matéria orgânica não apresentam diferenças significativas quanto ao tipo de árvore. A salinidade assim como o sulfato aumenta com a profundidade, a correlação entre eles é de 0,74161 (Fig. 1), mais esse não pode ser o único fator que influencia a concentração de sulfato, já que o micro ambiente dominado por *Avicennia* tem maior concentração de sulfato que o micro ambiente dominado por *Rhizophora*. Um outro fator que pode também estar influenciada por: 1- a degradação da matéria orgânica 2-mecanismos de oxidação do micro ambiente, 3- exclusão de sulfato pela *Avicennia* e 4- freqüência de inundação.



Figura 1. Correlação entre salinidade e sulfato em todas as áreas e micro ambientes de Rhizophora e Avicennia



Na descrição do perfil transversal nota-se que *Rhizophora mangle* ocupa a posição mais próxima ao rio e de nível topográfico mais baixo (Fig. 2c), onde a preamar alcança o tronco das árvores, enquanto que *Avicennia* encontra-se mais distante do rio e da influência da maré, sendo atingida apenas nas suas raízes, nas marés altas.

Na comparação entre áreas (Fig. 2a) a concentração média de sulfato na área dominada por *Avicennia*

 $(M=15,8mM\pm3,4)$ é a maior, seguida pela área mista $(M=15,3mM\pm1,8)$ e por último a área de *Rhizophora* $(M=14,8mM\pm2,5)$.

A comparação da concentração de sulfato em micro ambientes com *Avicennia* e *Rhizophora* mostrou, independente da população predominante de árvores, que o micro ambiente dominado por *Avicennia* (M=17,7mM±3,2) tem maior concentração que o micro ambiente dominado por *Rhizophora* (M=13,1mM±2,1).



Figura 2. a) variação superficial de sulfato (mM), b) variação da freqüência de inundação (dias/ano), e c) variação topográfica (m) no transecto

Segundo Schubert *et al* (2000) a taxa de redução de sulfato, diminui com a profundidade, uma possibilidade para explicar isso é que a cinética da degradação da matéria orgânica terrestre é diferente para os vários tipos de árvores, ou seja, uma grande quantidade de matéria orgânica não necessariamente afeta a concentração de sulfato, o que realmente afeta é como essa matéria orgânica é degrada, e qual a sua origem.

Madureira *et al* (1997) mostrou que a concentração de sulfato aumenta com a profundidade devido a diminuição na taxa de redução de sulfato, pois os oxidantes trocados através das raízes das plantas criam um micro ambiente oxidado ao seu redor. Madureira *et al* (1997) observou que micro ambientes com *Avicennia* a concentração de sulfato aumenta de 10 a 31mM com a profundidade.

Middelburg *et al* (1996) estudando a influência de *Bruguiera gymnorrhiza, Sonneratia Alba, Rhizophora mucronata, Ceriops tagal* e *Avicennia marina,* na concentração de sulfato observou que apenas no sedimento com *Avicennia* e *Rhizophora* a concentração de sulfato aumentava com a profundidade, nos sedimentos com outra vegetação a concentração de sulfato é constante com a profundidade.

Segundo Hower *et al* (1981) as modificações químicas que ocorrem no sedimento são atribuídas as suas interações com as plantas. Vários trabalhos mostram que as plantas trocam oxidantes com o sedimento anaeróbico através de suas raízes, criando micro ambientes com diferentes propriedades físico-químicas.



Outro fator que pode afetar a taxa de redução do sulfato no sedimento é a seletiva exclusão de sulfato pelas raízes de Avicennia germinans (Carlson et al. 1983; Carlson e Yarbrook, 1987).

Na zona de *Rhizophora* o micro ambiente dominado por *Avicennia* apresenta maior umidade, matéria orgânica e salinidade que o sedimento sob *Rhizophora*.

Sob condições de matéria orgânica e salinidades altas a concentração de sulfato tende a diminuir, que é o que acontece no sedimento com Avicennia, mais essa diminuição não é tão pronunciada, pois a concentração do micro ambiente de Avicennia continua mais alta que o de Rhizophora. Essa mudança na concentração de sulfato pode ser devido a freqüência de inundação já que na zona de Rhizophora (80 dias/ano) que na zona de Avicennia dias/ano). Experiências demonstraram (20)aue Rhizophora e Avicennia são tolerantes a solo inundado, mais respondem de forma diferente a inundação em termos de crescimento, particularmente em solo fortemente reduzido e na presença de sulfato.

Segundo Baltzer (1986) *Rhizophora mangle* é capaz de respirar, mesmo sob a água do mar. As árvores de *Avicennia* têm lenticelas em suas raízes, responsáveis pelo seu arejamento, por isso vive apenas em ambientes com lâmina de água muito fina, com *Rhizophora mangle* ocorre o contrário, já que ela possui raízes escoras e não depende de lenticelas para o seu arejamento.

Essa adaptação de *Avicennia* em locais alagados tem como conseqüência uma região oxidada em torno da raiz, pois quando o consumo de oxigênio pelas raízes é mais lento que a difusão, parte do oxigênio transportado difundi-se para o sedimento.

A respiração anaeróbica das bactérias do solo oxida a matéria orgânica e os componentes do solo são reduzidos.

As condições menos reduzidas do solo próximo às raízes aéreas nas espécies de mangue indica uma relação

entre os padrões físico-químicos e a zonação do manguezal reflete não somente efeitos de fatores do solo e da vegetação, mais efeitos no sistema de raízes adultas.

Essas adaptações nos levam a afirmar que os solos alagados do mangue não são somente anaeróbicos, mas também fortemente reduzidos. Em solos mais ou menos anaeróbicos as mudanças na especiação do enxofre são a redução do sulfato a sulfeto e a dissimilação de aminoácidos, cisteína, cistidina e metionina (derivadas da hidrólise das proteínas) a sulfeto de hidrogênio, tióis amônia e ácidos. O produto principal das transformações anaeróbicas do enxofre é o sulfeto de hidrogênio que é derivado da redução de sulfato.

REFERÊNCIAS

- Carlson, P.R.& Yarbro,L.A. 1985. Physical and biological controls of mangrove pore water chemistry, In: Hook et al. (Eds) The ecology and management of wetlands (pp 112-132). Croom Helm, London & Sydney.
- Carlson, P.R.& Yarbro, L.A. 1983. Pore water Chemistry of an overwash mangrove island. Florida Sci. 46:239-249.
- Hesse, P.R. 1957. The effect of colloidal organic matter on the precipitation of barium sulphate and a modified method for determining soluble sulphate in soils. Analyst, 82:710-712.
- Howes, B.L.; Howarth, R.W.; Teal, J.M. & Valiela, I. 1981. Oxidation-redution potentials in a salt marshes sediments. Limnol. Oceanogr. 29: 598-608.
- Madureira, M.J.; Vale, C.; Simões Gonçalves, M.L. 1997. Effect of plants on sulphur geochemistry in the Tagus SALT-marshes sediments. Marine Chemistry 58:27-37.
- Middelburg, J.J., Calvert, S.E. Karlin, R.E. 1991. Organic-rich transitional facies in silled basins: response to sea-level change. Geology 19, 679-682.
- Schubert, C.J. Villanueva, J., Calvert, S.E., Cowie, G., Von Rad, U. Schulz, H. Berner, U. Erlenkeuser, H. 2000. Stable fitoplankton community struture in the Arabian sea over the past 200000 years. Nature



ACUMULAÇÃO DE CARBONO INFLUENCIADO PELO TIPO DO MANEJO DO SOLO EM FRAÇÕES FÍSICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA - LONDRINA, PR

Barreto, R.C.^{1*}, Madari, B.E², Maddock, J.E.L.³, Franchini, J.C.⁴, Torres, E.T.⁵, Machado, P.L.O.A⁶.

Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, 24020-007, Niterói-RJ, renata@geoq..uff.br
 Embrapa Solos, R. Jardim Botânico, 1024, 22460-000, Rio de Janeiro-RJ, beata@cnps.embrapa.br
 Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, 24020-007, Niterói-RJ, jmaddock@geoq.uff.br

4. Embrapa Soja, Rod. Carlos Strass, s/n, 86001-970, Londrina-PR, franchini@cnpso.embrapa.br

5. Embrapa Soja, Rod. Carlos Strass, s/n, 80001-970, Londrina-PR, franchini@cnpso.embrapa 5. Embrapa Soja, Rod. Carlos Strass, s/n, 86001-970, Londrina-PR.

6. Embrapa Solos, R. Jardim Botânico, 1024, 22460-000, Rio de Janeiro-RJ, pedro@cnps.embrapa.br

Palavras-chave: Matéria Orgânica, Carbono, Estrutura do Solo, Plantio Direto, Plantio Convencional.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica do solo (MOS) é tida como um dos principais agentes de formação e estabilização dos agregados junto com os produtos de metabolismo de microorganismos (principalmente fungos e bactérias) presentes. (Tisdall & Oades, 1982; Zeytin & Baran, 2003). Por outro lado, a agregação do solo contribui à preservação da MOS, por proteção física dentro das suas estruturas, onde há menos difusão de oxigênio e percolação de água, limitando a taxa de oxidação microbiana da MOS e a remoção dos produtos desta oxidação. A dinâmica da decomposição das frações da MOS depende da sua localização dentro da estrutura do solo. Agregados do solo protegem fisicamente estas frações, resultando em uma mais lenta taxa de decomposição (Adu & Oades, 1978). Six et al. (1998) ressaltaram que, em tipos de preparo do solo onde ocorre rompimento principalmente de macroagregados, aumenta a taxa de decomposição da MOS devido à exposição da MOS que antes estava protegida dentro destes agregados. Desta forma, o tipo de manejo do solo, através de seu efeito na taxa de transformação dos agregados, afeta a acumulação de C no solo.

Os macroagregados possuem tamanho maior que 250 μ m de diâmetro e tendem a serem ricos em MOS lábil (não ou parcialmente transformada) (Six *et al.*, 1999). Com o rompimento dos macroagregados, formam-se agregados com tamanho variável entre 20 e 250 μ m de diâmetro, os quais são considerados mais estáveis que os agregados maiores e chamados de microagregados (Tisdall & Oades, 1982; Oades & Waters, 1991). A MOS dos microagregados pertence, principalmente, à fração mais estável da MOS (a fração humificada), que é produto de transformação física, química e bioquímica da MOS, e do metabolismo de microorganismos.

Madari *et al.* (2005) acharam, que num Latossolo Vermelho eutroférrico, no sul do Brasil, os parâmetros que descrevem a distribuição de agregados do solo tiveram correlação com a concentração de C orgânico dos macroagregados grandes (>8mm) e dos microagregados (<0,25mm). Isto significa, que tanto a MOS lábil (não ou parcialmente decomposta encontrada em maior quantidade em macroagregados) quanto a MOS mais estável (humificada, ligada à fase mineral do solo e acumulada principalmente nos microagregados) têm papel importante na agregação do solo.

O objetivo deste trabalho é avaliar e comparar a acumulação de carbono orgânico influenciado pelo tipo do manejo do solo, através do seu efeito nas propriedades de agregação do solo, num experimento de campo de longa duração em um Latossolo Vermelho eutroférrico, em Londrina-PR. Serão estudadas as frações físicas da MOS (fração leve-livre; FLL e livre intra-agregada; FLI) e as frações granulométricas (areia, silte e argila), protegidas pela estrutura do solo.

As amostras de solo foram coletadas na profundidade de 0-5cm e separadas em 4 classes de tamanho de agregados (>8mm, 8-2mm, 2-0,25mm e 0,25-0,053mm), de acordo com estudos feitos por Madari *et al.* (2005). Este solo possui alto teor de argila na fração entre 0-30cm e alta capacidade de drenagem.

Os tipos de preparos estudados foram o plantio convencional, PC e o plantio direto, PD. Na área de cultivo as parcelas experimentais foram escolhidas e separadas em blocos ao acaso com quatro repetições, Para fins de comparação, utilizou-se uma área de floresta adjacente.

O fracionamento físico por densidade foi conduzido por método sugerido por Sohi *et al.* (1998) e o material de solo remanescente foi utilizado para o fracionamento físico por granulometria. Todas as frações coletadas foram colocadas em estufa a 60°C para secagem, e após a pesagem, finamente moídas para determinação do teor de carbono e nitrogênio por combustão via seca (CHN *Analyser*).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram preparadas amostras para análises das concentrações de carbono (g/kg) para as frações FLL, FLI, areia, silte e argila. A fração FLI apresentou quantidade ínfima de amostra, não sendo possível ser analisada. Este fato é atribuído à baixa quantidade de MOS livre nesta fração do solo. Como a fração argila está presente em cerca de 70% deste solo, sendo e a quantidade de silte pequena em relação a esta, foram feitas análises na fração argila+silte em conjunto.

A figura 1 mostra a concentração de carbono, em g/kg, na fração FLI em função da distribuição do tamanho de agregados. Em solo sob floresta, foi



observado um aumento na quantidade de carbono presente, à medida que vai diminuindo o tamanho do agregado. Solos sob preparo (PD e PC) apresentaram baixa quantidade de carbono, com um pequeno aumento na fração de 0,250-0,053mm nos solos sob PD. Não foi significativa a diferença entre os solos PD e PC nos demais tamanhos de agregados. Também não houve diferença significativa no solo sob PC, em nenhuma das classes de tamanho. A diferença observada entre o solo sob floresta e os plantios está diretamente relacionada a MOS da floresta incluir grande quantidade de partículas pequenas, porém, livres. O alto desvio-padrão observado no solo sob floresta indica a alta variabilidade espacial das partículas presentes no mesmo.



Figura 1. Gráfico de barras com a concentração de carbono (g/kg) em função do tamanho de agregados em para a fração leve-livre nos solos sob floresta, PD e PC.

Na figura 2 está representada a quantidade de carbono nos 4 tamanhos de agregados presente na fração areia. Não foram observadas diferenças significativas entre solos de floresta e PD na distribuição do tamanho de agregados. Na fração entre 0,250 e 0,053mm foi observada uma maior quantidade de carbono no solo sob PD. Solos sob PC apresentaram quantidade de carbono constante em todas as classes de tamanho.



Figura 2. Gráfico de barras com a concentração de carbono (g/kg) em função do tamanho de agregados na fração areia nos solos sob floresta, PD e PC.



A figura 3 mostra os resultados da concentração de carbono na fração argila+silte em função da distribuição do tamanho dos agregados. Solos sob floresta apresentaram maior quantidade de carbono do que solos

sob PD e PC, porém seu desvio-padrão foi muito alto. No solo sob PD, o carbono está igualmente distribuído entre as classes de tamanho de agregados. PC apresentou a mesma tendência observada em PD.



Figura 3. Gráfico de barras com a concentração de carbono (g/kg) em função do tamanho de agregados em na fração argila+silte nos solos sob floresta, PD e PC.

Comparando as figuras 2 e 3, observou-se uma quantidade de carbono bem maior na fração argila+silte, para os agregados maiores. Por outro lado, nos agregados menores, não houve diferença significativa entre os conteúdos de carbono.

REFERÊNCIAS

- Adu, J.K.; Oades, J.M. 1978. Physical factor influencing decomposition of organic materials in soils aggregates. Soil Biol. Biochem., v.10, p.109-115.
- Madari, B.; Machado, P.L.O.A.Torres, E.; Andrade, A.G.; Valencia, L.I.O. 2005. The effect of no-tillage and crop rotations on soil aggregation and organic carbon accumulation in a Rhodic Ferrasol from Southern Brazil. Soil

Till. Res., Amsterdam, v.80, p.185-200.

- Oades, J.M.; Waters, A. G. 1991. Aggregate hierarchy in solis. Aust. Soil Res., v.29, p.815-828.
- Six, J.; Elliot; E.T.; Paustian, K.; Doran, J.W. 1998. Agregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. Soil.Sci.Soc.Am.J., v.62, p.1367-1377.
- Six, J.; Elliot; E.T.; Paustian, K.; Doran, J.W. 1998. Agregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils. Soil.Sci.Soc.Am.J., v.62, p.1367-1377.
- Tisdall, J.M.; Oades, J.M. 1982. Organic matter and waterstable aggregates in soils. J. Soil Sci. v.33, p.141-163.
- Zeytin, S.; Baran, A. 2003. Influences of composted hazelnut husk on some physical properties of soils. Bioresourse Technology, v.88, p.241-244.



CICLAGEM DO NITROGÊNIO NO SOLO DE FLORESTA DE MATA ATLÂNTICA ÚMIDA TROPICAL, TINGUÁ – RJ

Barreto, R.C., Brito, L.C., Maddock, J.E.L. e Cavalcante S., G.H.⁴

Universidade Federal Fluminense, Departamento de Geoquímica, CEP 24020-007, Niterói-RJ, renata@geoq.uff.br, jmaddock@geoq.uff.br; georgenes@geoq.uff.br

Palavras-chave: Floresta Tropical, Mineralização, Nitrificação, Solo, N₂O.

INTRODUÇÃO

Nitrogênio é um nutriente essencial para a vegetação, e no solo, este elemento ocorre predominantemente na forma de compostos orgânicos e, portanto, não imediatamente disponível para a vegetação. A maior parte das plantas só absorve nitrogênio mineral na forma NH₃, de íons NH₄⁺ e NO₃⁻, que se tornam disponíveis através da decomposição da matéria orgânica do solo (MOS). As deposições seca e úmida fornecem N ao solo, onde a fixação microbiana o converte em forma orgânica. As taxas de mineralização são importantes reguladoras do ciclo de nitrogênio em florestas (Monk and Day, 1985).

Medidas das taxas líquidas de mineralização e nitrificação têm sido amplamente usadas para estudar a ciclagem do nitrogênio no solo (Adams e Atwill,1982; Veldkamp *et al.*, 1999. Métodos analíticos para se medir mineralização e nitrificação líquidas se utilizam de condições controladas para simular as condições *in situ*. Essas medidas envolvem incubação de amostras de solo, onde uma amostra é analisada quimicamente antes e depois de ser mantida sob condições naturais ou artificialmente modificadas, durante um determinado período de tempo. No entanto, somente é possível medir variações nas concentrações das espécies de nitrogênio, ou seja, as taxas líquidas dos processos ou transformações que fazem parte da ciclagem.

A taxa líquida de mineralização ou taxa de mineralização líquida, é determinada pela variação do total de $N_{\rm mineral}$

$$\begin{aligned} \Gamma \text{axa líquida de mineralização} &= \frac{\{([NH_4^+] + [NO_3^-])_{FINAL} - ([NH_4^+] + [NO_3^-])_{INICIAL}\} \\ \text{Tempo em dias} \end{aligned}$$

 $([NO_2^-]$ a qual seria incluída na fórmula acima, é geralmente desprezível, em termos desta medida).

A medida da taxa líquida informa o processo dominante, pois essa medida não separa mineralização de imobilização microbiana. Resultados positivos indicam que a produção microbiana excede o consumo, ou que há mineralização líquida, enquanto um resultado negativo indica que consumo microbiano excede a produção, ou que há imobilização líquida (Verchot *et al.*, 2001; Idol *et al.*, 2003).

A taxa líquida de nitrificação =
$$\frac{([NO_3^-]_{FINAL} - [NO_3^-]_{INICIAL})}{Tempo em dias}$$

Taxa líquida de nitrificação = taxa absoluta de nitrificação - taxa absoluta de desnitrificação - conversão de NO_3^- em N_2 . De um modo geral, os organismos presentes no solo, especialmente as raízes de plantas, absorvem nitrogênio mais facilmente na forma de NH_3 ou NH_4^+ . Assim, um valor positivo da taxa líquida de nitrificação implica que a nitrificação é dominante mas não que a desnitrificação e imobilização não estejam acontecendo também (com uma taxa menor), e vice versa. Um valor negativo para taxa de nitrificação indica que imobilização microbiana e/ou desnitrificação está ocorrendo.

Vários estudos estão sendo realizados para compreender os fatores que afetam as transformações de N no solo (Rhoades e Coleman, 1999; Porporato *et al.*, 2003; Sierra, 2002). Os processos de mineralização e nitrificação líquidos têm sido amplamente estudados com esse objetivo. Esses processos afetam as concentrações de N inorgânico disponível para plantas e absorção por microorganismos além de perdas gasosas (Rhoades e Coleman, 1999).

O objetivo deste trabalho é medir as taxas de mineralização e nitrificação líquidas nas profundidades de 0-10cm e 10-20cm e avaliar o efeito da umidade nas taxas por meio de experimentos de incubação no solo de floresta tropical úmida, de Mata Atlântica, na Reserva Biológica de Tinguá, RJ.

A amostragem do solo foi feita no período entre outubro de 2002 e janeiro de 2003, usando amostrador de solo indeformado, preservando a sua estrutura, de maneira de possibilitar a manutenção da distribuição natural de umidade e de condições físicas e químicas em geral. Amostras foram retiradas das profundidades de 0-10cm (camada superior) e 10-20cm (camada inferior). Foram estudados os processos de ciclagem de nitrogênio cabíveis a medidas puramente químicas. Amostras de solo foram incubadas para determinação das taxas líquida de mineralização de N e de nitrificação.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 encontram-se as taxas líquidas de mineralização e nitrificação na camada superior do solo. A taxa líquida de mineralização na floresta variou entre 0,4 e 3,6µg N/g solo seco/dia e a taxa líquida de

nitrificação variou entre 0,7 e 4,2µg N/g solo seco/dia. A taxa de nitrificação foi maior do que a taxa de mineralização, em todas as amostras incubadas da camada superior, indicando que amônio foi convertido a nitrato após a incubação das amostras de solo.



Figura 1. Taxas líquidas de mineralização e nitrificação e os períodos de incubação na camada superior do solo na floresta de Tinguá, Nova Iguaçu, RJ.

Na Fig. 2 encontram-se as taxas líquidas de mineralização e nitrificação na camada inferior do solo. A taxa líquida de mineralização variou entre 0,2 e 1,9µg N/g solo seco/dia e a taxa líquida de nitrificação variou entre 0,8 e 1,5µg N/g solo seco/dia. As taxas da camada inferior apresentaram um comportamento diferente das taxas da camada superior, em que ora a taxa mineralização era maior do que a taxa de nitrificação e

ora menor. Verifica-se que de um modo geral, as taxas de mineralização e nitrificação diminuem com o aumento da profundidade. Luizão *et al.* (1992) sugere que N da matéria orgânica é mais lábil na camada superior. É possível também atribuir as menores taxas de mineralização e nitrificação encontradas na camada inferior do solo a maior acidez desta camada (pH=4,0) quando comparada a camada superior do solo (pH=4,5).



Figura 2. Taxas líquidas de mineralização e nitrificação e os períodos de incubação na camada inferior do solo na floresta de Tinguá, Nova Iguaçu, RJ.



Análise de correlação foi usada com o intuito de investigar alguns fatores que podem controlar as taxas, na ciclagem do nitrogênio. As Tabelas 1 e 2 mostram os coeficientes de correlação entre as variáveis medidas.

A taxa líquida de mineralização do nitrogênio apresentou correlação significativa e positiva (r=0,95) com a taxa líquida de nitrificação na camada superior do solo. A correlação positiva encontrada entre essas taxas sustenta a hipótese de estudos de que em solos de florestas tropicais a taxa de mineralização controla a taxa de nitrificação onde a ciclagem de nitrogênio é rápida e resulta em forte nitrificação (Adams *et al.*, 1982). Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado para as amostras da camada inferior do solo. A correlação não significativa encontrada para esta camada (r=-0,05), sugere que nos estudos sobre as transformações biogeoquímicas do solo é preciso estudar as camadas do solo separadamente.

Tabela 1. Coeficiente de correlação entre as variáveis medidas na camada superior do solo.

	Mineralização	Nitrificação				
	líquida					
Mineralização líquida	1,00					
Mineralização líquida	^a 0,95*	1,00				
^a = correlação significativa p<0.05						

Tabela 2. Coeficiente de correlação entre as variáveis medidas na camada inferior do solo.

	Mineralização	Nitrificação
	líquida	líquida
Mineralização líquida	1,00	
Mineralização líquida	-0,05*	1,00

Os valores médios das taxas de mineralização e nitrificação encontrados na camada superior do solo da Floresta de Tinguá foram de 1,6 a 2,1µg N/g solo seco e na camada inferior foram de 0,9 a 1,1µg N/g solo seco, respectivamente para as taxas. Na camada superior, as taxas de mineralização e nitrificação se correlacionaram significativamente (r = 0,95; p = 0,05). Entretanto o mesmo resultado não foi encontrado para a camada inferior que não houve correlação significativa.

REFERÊNCIAS

- Adams, M. A. & Attiwill, P. M. 1982. Nitrogen mineralization and nitrate reduction in forests. Soil Biology & Biochemistry, v. 14, p. 197-202.
- Idol, T. W.; Pope, P. E. & Ponder JR, F. 2003. N mineralization, nitrification, and uptake across a 100-year chronosequence of upland hardwood forests. Forest Ecology and Management, v. 176, p. 509-518.
- Luizão, R. C. C.; Bonde, T. A. & Rosswall, T. 1992. Seasonal variation of soil microbial biomass - The effects of clearfelling a tropical rainforest and establishment of pasture in the Central Amazon. Soil Biology & Biochemistry, v. 24, n. 8, p. 805-813.

- Monk, C. D. & Day JR., F. P., 1985. Vegetation analysis, primary production and selected nutrient budgets for a southern Appalachian oak forest: a synthesis of IBP studies at Coweeta. Forest Ecology and Management, v.10, p.87-113.
- Porporato, A.; D'odorico, P.; Laio, F., *et al.*, 2003. Hydrologic controls on soil carbon and nitrogen cycles. Modeling scheme. Advances in Water Resources, v. 26, p. 45-58.
- Rhoades, C. C. & Coleman, D. C., 1999. Nitrogen mineralization and nitrification following land conversion in montane Ecuador. Soil Biology & Biochemistry, v. 31, p. 1347-1354.
- Sierra, J., 2002. Nitrogen mineralization and nitrification in a tropical soil: effects of fluctuating temperature conditions. Soil Biology & Biochemistry, v. 34, p. 1219-1226.
- Veldkamp, E.; Davidson, E.; Erickson, H., *et al.*, 1999. Soil nitrogen cycling and nitrogen oxide emissions along a pasture chronosequence in the humid tropics of Costa Rica. Soil Biology & Biochemistry, v. 31, p. 387-394.
- Verchot, L. V.; Holmes, Z.; Mulon, L., *et al.*, 2001. Gross vs net rates of N mineralization and nitrification as indicators of functional differences betwen forest types. Soil Biology & Biochemistry, v. 33, p. 1889-1901.



DIAGNÓSTICO AMBIENTAL E DE SAÚDE HUMANA – CONTAMINAÇÃO POR CHUMBO EM ADRIANÓPOLIS, NO ESTADO DO PARANÁ, BRASIL.

Fernanda Gonçalves da Cunha¹, Bernardino Ribeiro de Figueiredo², Mônica Maria Bastos Paoliello³, Eduardo Mello De Capitani⁴

¹Serviço Geológico do Brasil, Av. Pasteur 404-Urca/Rio de Janeiro, fcunha@rj.cprm.gov.br.

²Instituto de Geociências/UNICAMP, berna@ige.unicamp.br.

³Departamento de Patologia Aplicada, Legislação e Deontologia/Universidade Estadual de Londrina, monibas@sercomtel.com.br. ⁴Faculdade de Ciências Médicas/UNICAMP, capitani@hc.unicamp.br.

Palavras-chave: Chumbo, Contaminação Humana, Contaminação Ambiental, Adrianópolis, Vale do Ribeira

INTRODUÇÃO

Durante várias décadas o Alto Vale do Ribeira, na região sul do Estado de São Paulo e leste do Estado do Paraná, esteve sob influência das atividades de mineração de chumbo e de uma usina de refino e beneficiamento doa minérios que eram produzidos nas minas da região. A partir de 1996, todas essas atividades cessaram, mas deixaram, às margens do rio Ribeira, pilhas de rejeito e de escória provenientes das atividades da refinaria Plumbum. Durante o período de funcionamento da Plumbum, por 50 anos consecutivos, foi lançada na atmosfera grande quantidade de material particulado enriquecido em chumbo, que se depositou na superfície dos solos circunvizinhos. A população da região utilizou, também, o material da pilha de escória para calçamento das ruas em Vila Mota e Capelinha, áreas rurais do município de Adrianópolis, próximas a Plumbum, no Paraná.

Durante o período entre 1999 e 2001, foi desenvolvido um estudo ambiental associado a um monitoramento humano, na região do Alto vale do Ribeira, com populações residentes em áreas próximas as minas e a Plumbum: Ribeira e Iporanga (Bairro da Serra) no Estado de São Paulo e Adrianópolis (Vila Mota, Capelinha e Porto Novo), no Estado do Paraná. Este estudo envolveu ainda a população de Cerro Azul, a montante da região mineira, no Paraná.

O principal objetivo deste trabalho foi investigar a possibilidade da contaminação ambiental causada pelas atividades de mineração de chumbo estar atingindo as populações residentes no Alto Vale do Ribeira.

CONTAMINAÇÃO HUMANA

Tanto as crianças quanto os adultos são suscetíveis aos efeitos na saúde por exposição ao chumbo, entretanto as vias de exposição e os efeitos podem ser bastante diferentes. As crianças estão mais expostas em regiões apresentando contaminação ambiental, devido ao seu comportamento e fisiologia, enquanto os adultos estão mais expostos nas atividades de trabalho, como indústrias e refinarias.

O chumbo absorvido pelo trato gastrintestinal nas crianças mais velhas e nos adultos é proveniente principalmente da ingestão de alimentos e água, enquanto nas crianças mais novas, é a inalação de poeiras e da ingestão de pequenas partículas de solo (WHO, 1995).

As crianças são consideradas grupo de alto risco, porque absorvem e retém maior quantidade do chumbo ingerido do que os adultos.

O CDC (1991) recomendou para limite tóxico de chumbo no sangue de crianças o valor 10µg/dL. Acima desse valor, podem aparecer efeitos adversos na saúde, que podem afetar severamente o sistema nervoso central, com efeitos irreversíveis. Sinais de intoxicação incluem: hiperatividade, dificuldades motoras, distúrbios de aprendizagem e de comportamento, distúrbios no crescimento, anemia, diminuição do metabolismo da vitamina D, e em níveis mais elevados pode causar nefropatias, encefalopatias e morte.

Adultos com teores de 40 a 60 μ g/dL de chumbo no sangue podem apresentar sintomas como distúrbios de humor e neuropatias, e teores de 50 a 80 μ g/dL, podem aparecer sintomas de toxicidade crônica: cansaço, sonolência, irritabilidade, tonteiras, dores nas articulações e problemas gastrintestinais.

Para a realização do monitoramento humano, foi necessário submeter o projeto ao Comitê de Ética da Faculdade de Ciências Médicas da UNICAMP, realizar reuniões com os prefeitos e secretários de saúde dos municípios abrangidos pelo estudo, e em seguida, reuniões com os diretores, professores, pais e responsáveis pelas crianças, nas escolas públicas de cada município, para esclarecimento dos objetivos e autorização na participação voluntária no estudo.

Foram coletadas amostras de sangue de 335 crianças na faixa etária entre 7 a 14 anos e de 350 adultos com idade entre 15 e 70 anos.

No momento da coleta de sangue foram aplicados questionários sobre informações dos hábitos alimentares, saúde, ocupação dos pais, tempo de residência, entre outras questões, necessárias a interpretação final dos dados.

O chumbo nas amostras de sangue foi analisado por espectrofotometria de absorção atômica acoplado a forno de grafite, no Instituto Adolfo Lutz, em São Paulo.

CRIANÇAS

A média aritmética dos teores de chumbo nas amostras de sangue (PbS) das crianças que participaram do estudo foi de $7,40\mu$ g/dL, variando no intervalo entre

concentrações menores do que $1.8\mu g/dL$ a $37.8\mu g/dL$. A figura 1 mostra as médias aritméticas dos teores de chumbo no sangue das populações de crianças.



Figura 1 – Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue das crianças.

Observa-se que a maior média aritmética foi na população de crianças que reside mais próximo da refinaria Plumbum e da mina de chumbo Panelas, num raio de aproximadamente 2km, em Vila Mota e Capelinha, na área rural de Adrianópolis. Em Vila Mota ocorreu o maior valor de PbS, valor correspondente a quase quatro vezes o valor sugerido pelo CDC (1991) e WHO (1995) como limite para manutenção da saúde das crianças ($10\mu g/dL$). Por outro lado, a média aritmética encontrada na população de crianças residentes na cidade de Cerro Azul ($2,37\mu g/dL$) é duas a três vezes menor do que a das outras populações estudadas. Cerro Azul está

localizada a montante das minas de chumbo do Alto Vale e não sofreu influência das atividades de mineração, então o valor de 2,37µg/dL pode ser considerado como valor de referência ou *background* para chumbo no sangue de crianças residentes na região do Alto Vale do Ribeira.

Foram significantes as diferenças entre as médias das concentrações de chumbo no sangue em meninos e meninas em todas as populações estudadas. Os meninos apresentaram valores mais elevados do que as meninas (Fig. 2).



Figura 2 – Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue nas populações de crianças, segundo o sexo.





Na avaliação dos dados dos questionários, constatouse que as crianças que se alimentam de verduras e legumes cultivados nas hortas residenciais mostraram teores de PbS mais elevados do que as que se alimentam de outras fontes, o que pode indicar que a alimentação pode ser uma das vias da entrada de chumbo nos organismos infantis (Fig. 3).

Os resultados mostraram que todas as populações que participaram deste estudo, exceto a de Cerro Azul,

apresentaram crianças com PbS acima de $10\mu g/dL$, o que pode caracterizar, em longo prazo, risco à saúde, segundo o CDC (1991). Porém, ficou bem evidente que 59,6% das crianças residentes em Vila Mota e Capelinha, ao entorno da refinaria Plumbum, apresentaram teores de chumbo mais elevados, necessitando de exames médicos periódicos para acompanhamento, enquanto 12 crianças mostraram teores de chumbo no sangue acima de $20\mu g/dL$, já precisando de intervenção médica.



Figura 3 – Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue das populações das crianças, de acordo com o consumo de verduras e legumes das hortas domésticas.

ADULTOS

Os resultados mostraram que os adultos moradores ao entorno da refinaria Plumbum, em Vila Mota e Capelinha, apresentaram os níveis de chumbo no sangue mais elevados do que os das outras populações (Paoliello et al, 2003), semelhante aos dados analíticos encontrados para as crianças (Fig. 4). Segundo os dados dos questionários, os adultos que apresentaram os maiores teores de chumbo no sangue $(48\mu g/dL)$ foram do sexo masculino e trabalharam na usina de refino de chumbo. Porém, os teores encontrados nas populações de adultos não apresentam risco à saúde (WHO, 1995).



Figura 4 – Médias aritméticas das concentrações de chumbo no sangue das populações de adultos



CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL

ÁGUA DE CONSUMO

Para a verificação da contaminação ambiental, foram coletadas 13 amostras de água utilizada para consumo doméstico, de torneiras, de algumas residências nas áreas estudadas. A água que abastece as residências das populações que residem nas áreas urbanas de Adrianópolis e de Cerro azul é fornecida pela SANEPAR (empresa do Estado do Paraná), e aquela que abastece as casas das populações que moram na área urbana de Ribeira e em Iporanga é fornecida pela SABESP (empresa do Estado de São Paulo). As residências das populações que moram nas áreas rurais de Vila Mota, Capelinha e Porto Novo não recebem água tratada. As famílias utilizam água de várias fontes naturais (olhos d'água) e diretamente do rio Ribeira.

A escolha das residências foi aleatória, mas procurouse coletar no mínimo uma amostra em cada área estudada, e nas diversas fontes utilizadas pelas famílias.

As amostras coletadas foram filtradas em membranas de acetato de celulose de $0,45\mu$ m, armazenadas em tubos esterilizados de polietileno, tipo centrífuga, de 50mL, e aciduladas com 1mL de ácido nítrico 1:1, mantendo o pH \cong 2, com a finalidade de preservar a amostra até o momento da análise.

A determinação analítica foi feita por espectrometria de absorção atômica, com fonte de plasma (ICP/AES), no Laboratório de Análises Minerais - LAMIN, do SBG, no Rio de Janeiro.

As concentrações de chumbo nas águas das torneiras residenciais foram muito baixas (<0,005 a 0,008mg/L), mostrando que a água consumida pela população não está contaminada por chumbo, independentemente da origem, em relação ao valor permitido para chumbo em água potável da Portaria 1469/2000, do Ministério da Saúde (Brasil, 2001).

SOLOS SUPERFICIAIS, MATERIAL DAS PILHAS DE ESCÓRIA E DE REJEITO.

Foram coletadas 21 amostras de solos superficiais (0-20cm de profundidade), numa distância de até 9,5km da Plumbum, incluindo 4 amostras de solos de hortas domésticas. Foram coletadas ainda amostras das pilhas de rejeito e da escória.

Para análise das concentrações de chumbo nos solos foi utilizada a fração granulométrica menor do que 177μ m (areia fina a argila muito fina), considerando que a contaminação de solos por este metal através de fontes atmosféricas (emissões da refinaria) tende a se dispersar como partículas finas. É nessa fração mais fina que o chumbo tende a se acumular.

Os teores de chumbo nos solos e nas amostras do rejeito e da escória foram analisados por espectrometria de absorção atômica com fonte de plasma (ICP/AES), no LAMIN, do SGB, no Rio de Janeiro.

As concentrações de chumbo nas amostras de solos variaram de 21 a 916μ g/g, sendo que os teores mais elevados ocorreram nos locais mais próximos à usina de refino Plumbum. Na escória foi encontrado 2,5% e no rejeito, 0,7% de chumbo. Esses valores são

elevadíssimos, principalmente em se tratando de lugares onde as crianças brincam diariamente.

Segundo a CETESB (2001) os solos com teores de chumbo acima de $100\mu g/g$ podem indicar alteração na qualidade em relação ao risco potencial à saúde humana. Seguindo, então essa proposição, os solos mais próximos da Plumbum podem ser considerados contaminados por chumbo.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados encontrados para PbS e nas amostras de solos indicam que as atividades decorrentes dos processos de refino dos minérios de chumbo pela Plumbum afetaram todas as populações de crianças estudadas, porém as de Vila Mota e \Capelinha foram a que apresentaram maior número de crianças com valores acima de 10μ g/dL (aproximadamente 60%) em relação às outras populações (aproximadamente 8%).

Vários fatores podem ter contribuído para esses resultados, tal como a ocupação paterna na refinaria, mas a moradia próxima à refinaria foi o mais importante, onde os solos apresentaram elevadas concentrações de chumbo. Os hábitos das crianças de levarem suas mãos e brinquedos sujos à boca possibilita a ingestão de partículas de solo, caracterizando uma via de entrada do metal no organismo infantil.

A dispersão do chumbo contido no material particulado emitido pela chaminé da refinaria e sua deposição na superfície dos solos adjacentes (contaminação residual) possibilitou que ainda hoje as crianças moradoras de Vila Mota e Capelinha continuem expostas ao chumbo, e conseqüentemente apresentem os teores de chumbo no sangue mais elevados.

REFERÊNCIAS

- Brasil. Ministério da Saúde. 2001. Portaria no 1469/GM/29 de dezembro de 2000. Norma de qualidade da água para consumo humano. http://www.saude.gov.br/portarias/2000.htm. Acesso em 25 abril 2002.
- CDC Centers of Disease Control and Prevention. U.S.Department of Health and Human Services. Preventing lead poisoning in young children. Atlanta. 1991.http://www.astdr.cdc.gov/lead5.htm. Acesso em: 03 julho 2001.
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. 2001. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo. 73p.
- Paoliello, M.M.B.; Capitani, E.M.; Cunha, F.G.; Carvalho, M.F.; Matsuo, T.; Sakuma, A.; Figueiredo, B.R. 2003. Determinants of blood lead levels in an adult population from a mining area in Brazil. J.Phys. IV France 107.
- WHO World Health Organization. 1995. Inorganic lead.
 Geneva:IPCS International Programmer on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 165. 300p.



ESTUDO DA INTERAÇÃO DE CÁDMIO NO SISTEMA SOLO-ÁGUA EM FUNÇÃO DO USO DE FERTILIZANTES, PETRÓPOLIS – RJ.

Pietzsch, R.^{1, 2}, Polivanov, H.¹, Alamino, R. C. J.^{1, c}, Silva, A. S.³ e Campos, T. M. P.⁴

1. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Depto. Geologia, CCMN, IGeo, Av. Brigadeiro Trompowsky s/n, Cidade Universitária, RJ, pietzschamora@aol.com; helena@acd.ufrj.br; r_alamino@yahoo.com.br

2. Universidade Federal Fluminense, Depto. Geoquímica Ambiental, Outeiro São João Batista s/n, Centro, Niterói, RJ.

Departamento de Recursos Minerais – RJ, Rua Marechal Deodoro 351, Centro, Niterói, RJ, 24030-060, asoares@drm.rj.gov.br
 PUC-Rio, Depto. Engenharia Civil. Rua Marques de São Vicente 205, Sl. 301L – 22451-041 – Gávea, RJ. tacio@civ.puc-rio.br

Palavras-chave: contaminação, metais pesados, fertilizantes, isotermas, ensaios de coluna

INTRODUÇÃO

A dispersão de poluentes no solo representa um sério problema ecológico e toxicológico. As fontes antropogênicas de contaminação são as mais diversas, algumas bastante evidentes, como resíduos de origem industrial, de mineração, hospitalar ou mesmo residencial. Outras, como o uso de fertilizantes em áreas agrícolas também podem resultar em contaminação, porém de modo não tão evidente como as anteriores.

O foco deste estudo consiste em avaliar a possibilidade de contaminação por cádmio contido em pequenos teores em fertilizantes superfosfato simples e NPK, aplicados na área de estudo, localizada na Fazenda Marambaia, Petrópolis, no estado do Rio de Janeiro, bem como avaliar a sua mobilidade através do solo.

Ambos os tipos de fertilizantes são considerados fontes de nutrientes. O fosfato é um nutriente primário cujo conteúdo em fertilizantes é medido pelo óxido de fósforo disponível (P_2O_5). Os fertilizantes NPK, por sua vez, também são considerados fertilizantes primários, de múltiplos nutrientes, que contêm qualquer combinação de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK, NP, NK ou PK).

O uso de fertilizantes fosfatados é uma importante forma de contribuição para a contaminação de Cd no solo, podendo conter ainda diferentes quantidades de outros metais pesados. Estes metais podem ser originários da rocha fosfática, e muitos desses elementos permanecem no fosfato durante o processo de beneficiamento (USEPA, 1999). Outros fertilizantes inorgânicos, como o NPK, também podem conter metais pesados em diferentes proporções (Nicholson *et al.*, 2003; USEPA, 1999).

Contaminantes originários de algum produto fertilizante são, segundo definição da USEPA (1999), constituintes ou componentes deste produto que não são parte da análise garantida e/ou não são macronutrientes (primário ou secundário); não são micronutrientes; não são necessários à nutrição do vegetal (e.g., cádmio, chumbo, arsênio, mercúrio, radionuclídeos, dioxinas) e; podem ser essenciais para algumas plantas (e humanos) em níveis baixos ou em um estado de oxidação, mas tóxicos em níveis mais elevados ou num diferente estado de oxidação (e.g., cromo, níquel, vanádio, cobre, zinco). Constituintes contaminantes estão naturalmente presentes em fertilizantes inorgânicos de minério e em rejeitos industriais reprocessados para fertilizantes.

METODOLOGIA

Foram estudados os horizontes A e B de quatro pontos ao longo de uma toposseqüência nessa fazenda (fig. 1).



Figura 1 - Localização dos pontos de coleta das amostras.



ð

Para a realização do trabalho, foram coletadas oito amostras indeformadas de solo nesses pontos. A etapa seguinte consistiu na realização de ensaios de coluna com essas amostras, de modo a reproduzir as condições naturais de campo em um ambiente controlado (laboratório). Foram utilizadas como percolantes soluções contendo os metais em concentrações representativas do teor desses elementos nos fertilizantes aplicados no local, com o objetivo de avaliar seus comportamentos nos diferentes horizontes. A determinação dos parâmetros físico-químicos desses solos (tabela 1), bem como a determinação da concentração de cádmio presente nos mesmos antes da aplicação dos fertilizantes, foi realizada com análises químicas específicas, que seguiram os métodos analíticos segundo o Manual de Métodos de Análise de Solos, Embrapa (1997) e os protocolos US-EPA-SW 846, respectivamente. As características físico-químicas dos solos são apresentadas na tabela 1. Não foi detectada a presença de cádmio nesses solos.

Tabela 1 – Características físico-químicas dos solos.															
Horizonte	pH*		AnH*	H+Al	Н	Al	Ca	Mg	К	Р	С	М.О.	SB	СТС	V
	KCl	H_2O	дри			(cmol/	(kg)			mg/dm ³	g/dm ³	(%)	ста	ol/kg	(%)
	Ponto 1														
А	4,39	5,07	-0,68	4,0	4,0	ALD	1,0	0,8	0,40	2,0	20,0	3,4	2,20	6,20	35,48
В	4,48	4,80	-0,32	2,8	2,6	0,2	0,2	0,1	0,13	1,0	7,0	1,2	0,43	3,23	13,31
	Ponto 2														
Α	4,03	4,77	-0,74	4,2	3,9	0,3	0,9	0,5	0,24	2,0	16,0	2,8	1,64	5,84	28,08
В	4,09	5,02	-0,93	2,5	2,4	0,1	0,5	0,2	0,09	1,0	7,0	1,2	0,79	3,29	24,01
								P	onto 3						
Α	4,34	5,04	-0,70	4,2	4,1	0,1	1,4	0,7	0,23	3,0	20,0	3,4	2,33	6,53	35,68
В	4,34	5,37	-1,03	2,4	2,4	ALD	1,0	0,3	0,08	1,0	7,0	1,2	1,38	3,78	36,51
	Ponto 4														
Α	4,32	4,98	-0,66	1,6	1,6	ALD	4,0	1,2	0,42	5,0	16,0	2,8	5,62	7,22	55,61
В	4,27	5,34	-1,07	1,7	1,7	ALD	1,4	0,5	0,23	1,0	6,0	1,0	2,13	3,83	44,30

*Fonte: Silva (1997).

EQUIPAMENTO

O equipamento para a realização dos ensaios foi desenvolvido no Laboratório de Geotecnia da Puc-Rio. É formado por dois frascos de Mariotte, os quais permitem a manutenção de uma carga constante do influente, cada um abastecendo duas colunas de acrílico com a solução contaminante (fig. 2), totalizando quatro ensaios realizados simultaneamente. Foi estabelecido, desta maneira, um gradiente uniforme baixo (i = 4) com o intuito de não proporcionar uma vazão acelerada.

Cada cilindro de acrílico contém um solo a ser analisado. Com a finalidade de distribuir melhor a profusão do líquido através das colunas, foram utilizados discos perfurados de acrílico junto com papel filtro, no topo e na base das amostras. Os cilindros de acrílico têm, em média, 6,9cm de diâmetro interno por 10cm de altura e, conseqüentemente, um volume interno de cerca de 373cm³.



Figura 2 – Esquema do equipamento para os ensaios de coluna



A SOLUÇÃO CONTAMINANTE

A concentração das soluções empregadas nos ensaios foi determinada a partir de uma aproximação da quantidade encontrada no fertilizante aplicado na área estudada. Esta porção disposta manualmente é da ordem de 137,94g de fertilizante NPK e 50,55g de fertilizante superfosfato. Este último é aplicado em proporções diferentes nas áreas referentes aos pontos 1, 2 e 3 (correspondendo ao valor anterior) e na área correspondente ao ponto 4, aqui equivalendo à metade da aplicação nas anteriores.

Para a determinação das concentrações desse metal presente nestes fertilizantes (tabela 2), foi realizada análise química total referente ao elemento estudado. Para essa análise, foi empregada a técnica de espectrofotometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-OES).

ELEMENTO	Superfosfato Simples	NPK
	(mg	/kg)
Cd	0,66	0,63

A partir destes dados e conhecendo-se a proporção de fertilizante normalmente aplicado na área investigada, foram preparadas duas soluções diferentes com concentrações distintas, de modo representativo à concentração nos fertilizantes, conforme mostra a tabela 3. As soluções foram preparadas a partir de sulfato de cádmio oito terços hidratado (CdSO₄·8/3H₂O).

Tabela 3 - Características iniciais das soluções utilizadas.

			1		
AMOSTRA	P1	P2 (m	P3 g/L)	Р4	pH das Soluções
Concentração Inicial de Cd	0,12	0,12	0,12	0,09	5,07

PROCEDIMENTOS DOS ENSAIOS

Oito corpos de prova foram submetidos ao ensaio de coluna, correspondendo aos horizontes A e B dos pontos 1, 2, 3 e 4. No início do ensaio objetivou-se estabelecer a saturação com água das amostras de solo. Para tal, induziu-se um fluxo ascendente, de maneira a expulsar o ar dos interstícios, com água destilada, preenchendo, então, todo o volume de vazios dos solos. A indicação da saturação foi obtida após se percolar através de uma coluna, diversos volumes de vazios do solo em questão, com a água destilada, até que se observou um equilíbrio nos resultados da vazão.

Prosseguindo o ensaio, após a saturação das amostras, substituiu-se a água destilada pelas soluções contaminantes e inverteu-se o sentido do fluxo, sendo agora descendente, do modo como ocorre em condições de campo. Em função principalmente do pouco tempo disponível, uma vez que este tipo de ensaio pode ser muito longo, permitiu-se que as soluções percolassem através dos solos um total de 15 vezes os seus respectivos volumes de vazios, depois do que foi encerrado o mesmo. Após cada volume de vazio percolado pelas soluções, amostras de 80mL foram acondicionadas em frascos estéreis e guardadas para análise. Ao término desta etapa, as concentrações do metal em questão, nas soluções recolhidas em cada frasco, foram determinadas por meio de espectrofotometria de absorção atômica com sistema de atomização por chama (FAAS), utilizando-se o espectrofotômetro de absorção atômica, do Departamento de Geologia-IGEO-UFRJ.

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Para avaliar o comportamento do metal, foram empregados modelos de isotermas de sorção e determinou-se, então, aquele que melhor explicava o comportamento de interação entre o solo em questão e a solução utilizada. Para este fim, os dados experimentais foram ajustados às curvas teóricas, valendo-se do método de regressão linear simples. Assim, os modelos empregados foram o linear, o de Freundlich e o de Langmuir.

As isotermas de Langmuir, de um modo geral, apresentaram os melhores ajustes. Em duas únicas situações o modelo linear prevaleceu sobre o anterior, casos em que foi adotado em detrimento deste. O modelo de Freundlich não resultou em boas aproximações aos dados experimentais, de maneira que não foi utilizado.



Para representar a concentração de cádmio na quantidade de fertilizante aplicado na área, ambas as soluções empregadas tinham concentração inferior a 1 (um) ppm de cádmio, o que poderia responder o fato de este não ter sido detectado nos horizontes A e B relativos ao ponto 2. Isso não permitiu a aplicação de qualquer

modelo para esses horizontes. Nos outros casos, o modelo de Langmuir se ajustou relativamente bem para as amostras P1 – HA, P3 – HA e não tão bem, porém melhor que os outros, para as amostras P3 – HB e P4 – HA, conforme se observa na figura 3.



Figura 3 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo linearizado de Langmuir para o Cd, nas amostras P1-HA, P3-HA, P3-HB e P4-HA.

Para as amostras P1 – HB e P4 – HB, o melhor ajuste ocorreu com o emprego do modelo de isoterma linear (figura 4), como pode eventualmente ocorrer para baixas concentrações. Nestes 2 casos, entretanto, a interpretação dos dados obtidos, assim como do gráfico apresentado, conduz à conclusão de que esses horizontes têm capacidade muito limitada de reter cádmio em comparação aos outros observados.



Figura 4 – Ajuste dos dados experimentais com o modelo de isoterma linear para o Cd, nas amostras P1-HB, P4-HB.



De qualquer forma, pode-se verificar que os horizontes A analisados demonstraram maior capacidade de reter este metal do que os respectivos horizontes B, já que contêm mais matéria orgânica do que estes últimos.

Os resultados das análises da concentração do metal nas amostras do material efluente das colunas permitem concluir que, em razão da baixa presença deste em solução, tal elemento permanece essencialmente retido nos solos estudados. Por outro lado, considerando-se que os solos têm capacidade finita de sorção, com sucessivas aplicações de fertilizantes os horizontes estudados não seriam mais capazes de reter esse elemento, favorecendo a sua dispersão através dos solos.

Por sua vez, as informações de Garcia (2005), relativas ao monitoramento da precipitação e erosão numa parcela situada na mesma área de estudos, durante os anos de 1997, 1998, 1999 e 2000 apontam perdas de solo de 32,2t/ha, 25,8t/ha, 14,6t/ha e 14,2t/ha por ano, respectivamente. Tais valores são muito altos e levam a crer que a permanência do metal nestes horizontes superficiais possibilita que ele seja carreado juntamente com os solos. Como conseqüência, há grande possibilidade de este conjunto ser captado pelos rios, contribuindo dessa forma, com o aporte desse elemento nas águas superficiais da região.

REFERÊNCIAS

- EMBRAPA CNPS. 1997. Manual de métodos de análise de solo. 2ª ed rev. atual. Rio de Janeiro, 212 p.
- Garcia, S. F. 2005. Erosão dos solos e alteração da microestrutura de um Latossolo Vermelho-Amarelo submetido a diferentes tratamentos em uma estação experimental (Petrópolis – RJ). Dissertação de Mestrado. UFRJ. PPGG. 157 p.
- Nicholson, F. A., Smith, S. R., Alloway, B. J., Carlton-Smith, C. e Chambers, B. J. 1997. An inventory of heavy metal inputs to agricultural soils in England and Wales. The Science of the Total Environment, 311. 2003. p.205-219.
- Silva, A. S. Comportamento físico e erosão dos solos em uma toposseqüência em Correias (Petrópolis-RJ). Dissertação de Mestrado, UFRJ/PPGG. 63p.
- USEPA–United States Environmental Protection Agency. 1999. Estimating risk from contaminants contained in agricultural fertilizers. Draft Report. EPA 68-W-98-0085. 159p.

.

VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DE MATÉRIA ORGÂNICA E CARBONATO EM SEDIMENTO DE FUNDO DO ESTUÁRIO DE CURIMATAÚ, RN

Garlipp, A.B.¹, Silva, C.A.R.², Amaro, V.E.¹

1. Pós-Graduação em Geodinâmica e Geofísica, Depto. Geologia, UFRN, Natal, RN, adriana@geologia.ufrn.br 2. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental, Depto. Oceanografia e Limnologia, UFRN, Natal, RN, caugusto_99@yahoo.com

Palavras-chave: Matéria Orgânica, Carbonato, Sedimento, Estuário, Metais Pesados

INTRODUÇÃO

Os estuários são receptores de substâncias naturais e de produtos provenientes das atividades do homem. O estuário de Curimataú vem sofrendo pressões constantes através das atividades da carcinicultura, canavieira, dejetos domésticos e o desmatamento das florestas de manguezal. Estas pressões representam um risco potencial à contaminação por metais pesados. As atividades mencionadas atuam como fonte de metais através do manejo dos solos, uso de fertilizantes e das alterações dos processos biogeoquímicos dos sistemas naturais (i.e., manguezais). Estudos recentes de Silva *et al.* (2003) mostraram uma variedade espacial nas concentrações de metais (Mn, Pb, Cd, Cu, Zn, Fe e Ni) nas ostras, onde as maiores concentrações foram encontradas próximas à atividade de carcinicultura.

Neste trabalho serão apresentadas as variações

espacial e sazonal referentes à matéria orgânica e ao carbonato nos sedimentos de fundo do estuário de Curimataú. Como esses compostos apresentam a capacidade de adsorver metais pesados (Jenne, 1977), sua distribuição servirá de base para a interpretação da concentração de metais pesados no sedimento de fundo do estuário, dados esses que estão em fase de obtenção.

METODOLOGIA

A área do presente estudo, o estuário de Curimataú, localiza-se na porção sul do litoral ocidental do Rio Grande do Norte (Fig. 1), apresentando uma extensa região de manguezais, com cerca de 3.300 ha (Souza, 2004). As amostras de sedimento de fundo foram coletadas em onze seções transversais ao longo do canal do estuário (Fig. 1) durante duas estações, uma seca e outra chuvosa.



Figura 1. Localização da área de estudo e dos pontos de amostragem de sedimento no estuário do rio Curimataú (RN).



A coleta consistiu de 9 amostragens por seção: 3 amostras na margem direita, denominadas "A", 3 no centro do canal - "B", e 3 na margem esquerda - "C" (Fig. 2). O sedimento de fundo foi coletado com o auxílio de uma draga pontual tipo "Van Veen", totalizando 99 amostras em cada estação. As amostras foram então acondicionadas em sacos plásticos devidamente etiquetados, sendo mantidas em *freezer* até a etapa de laboratório.



Figura 2. Seção transversal do canal do estuário mostrando os pontos de coleta das amostras de sedimento de fundo, com respectivas denominações e número de amostras coletadas em cada local entre parênteses.

Em laboratório as amostras foram secas em estufa a 45-50°C por cerca de 7 dias, desagregadas com almofariz e pistilo de porcelana, e homogeneizadas. Utilizou-se a fração <1mm para a realização das análises.

Os teores de matéria orgânica foram obtidos por calcinação de acordo com Kralik (1999). Pesou-se 1,0g de cada amostra, sendo estas colocadas em cadinhos de porcelana previamente pesados. Os frascos foram então levados à estufa a 100°C por 16h para a obtenção do peso seco. Em seguida os cadinhos foram colocados em mufla a 360°C por 2h. Após esfriarem os mesmos foram pesados (peso final) para a obtenção da quantidade de matéria orgânica, através da diferença dos pesos seco e final.

As análises de carbonato no sedimento foram feitas de acordo com Dean (1974). Após a obtenção da matéria

orgânica, os cadinhos contendo as amostras retornaram à mufla, desta vez a 1000°C por 1h. A diferença de peso entre 360 e 1000°C correspondeu à quantidade de CO_2 liberado. Para a obtenção da quantidade de carbonato perdido na amostra, utilizou-se o fator 0,44 (fração de CO_2 em CaCO₃).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios na estação seca (Fig. 3) foram muito variáveis, indo de 0,2% (1B e 3B) a 14,8% (6C). Na estação chuvosa (Fig 4) a matéria orgânica variou de 0,2% (1C) a 17,0% (6A). Os pontos 6 e 12 demonstraram acumular mais matéria orgânica do que os outros pontos nas duas épocas de coleta, provavelmente devido a suas características hidrodinâmicas (Souza, 2004), e pela presença da vegetação de mangue abundante.






Os valores médios de carbonato (%) durante a estação seca (Fig. 5) variaram de 0,9% (4B e 8B) a 27,1% (12A). Enquanto que, durante a estação chuvosa (Fig. 6) esses valores foram de 0,6% (4B) a 22% (6A).







As altas concentrações de carbonato podem ser atribuídas à presença de conchas nas amostras coletadas. Da mesma forma que a matéria orgânica, o carbonato também apresentou valores mais altos nos pontos localizados no rio Guaratuba (pontos 6 e 12 da Fig. 1). Deste modo, é de se esperar que estes pontos apresentem maiores concentrações de metais pesados, já que estes dois compostos favorecem a adsorcão de tais elementos. acumulando-os. No entanto há indícios de que isto não vem ocorrendo, pois Silva et al. (2003) detectaram maiores concentrações de metais em ostras localizadas próximas aos pontos 1 e 2 (Fig. 1), que recebem a influência de efluentes provenientes da carcinicultura. Com a concentração de metais no sedimento, análise que se encontra em andamento, será possível avaliar o comportamento dos metais neste estuário.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Marcelo Rodriques pela utilização do Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geologia da UFPE, e à CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- Dean, W.E. 1974. Determination of carbonate and organic matter in calcareous sediments and sedimentary rocks by loss on ignition: comparison with other methods. Journal of Sedimentary Petrology, 44: 242.
- Jenne, E.A. 1977. Trace element sorption by sediments and soils. In: W. Chappell and S.K. Petersen (Eds.). Sites and processes. Proc. Symp. Molybdenum in the Environment, Vol. 2. Dekker, New York, pp. 42-553.
- Kralik, M. 1999. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. Applied Geochemistry, 14: 807-816.
- Silva, C.A.R;. Rainbow, P.S.; Smith, B.D. 2003. Biomonitoring of trace metal contamination in mangrove-lined brazilian coastal systems using the oyster Crassostrea rhizophorae: comparative study of regions affected by oil, salt pond and shrimp farming activities. Hydrobiologia, 501: 199-206.
- Souza, F.E.S. 2004. Evolução morfodinâmica da região de influência estuarina do rio Curimataú/RN, com ênfase nas alterações do ambiente deposicional de manguezal e a integração de geodados em SIG. Tese de Doutorado. PPGG-UFRN, Natal (RN).

J.

GEOQUÍMICA E MINERALOGIA DOS SEDIMENTOS DE MANGUEZAIS DO ESTUÁRIO DO RIO MARAPANIM, PARÁ (COSTA NORTE DO BRASIL)

Berredo, J.F. L^{1,4}; Vilhena, M.P.S.P^{1,2}.; Costa, M.L^{1,3}.

 Grupo de Mineralogia e Geoquímica Aplicada-CG/UFPA, sprogene @.ufpa.com.br 2.Bolsista PG/CAPES
 Pesquisador-Bolsista PQ/CNPq, mlc@ufpa.br 4. Museu Paraense Emílio Goeldi

Palavras-chave: Sedimentologia, Estuário, Manguezal, Pará, Rio Marapanim

INTRODUÇÃO

Os manguezais do estuário do rio Marapanim (NE do Estado do Pará), fazem parte da extensa faixa de manguezais da costa norte brasileira inteiramente

preservada da ação antrópica. Trata-se de um setor costeiro da Amazônia paraense, a leste do rio Amazonas, limitado pelas coordenadas 00°32'30"S/00°52'30"S e 47°28'45"W/47°45'00"W (Fig. 1).



Figura 1: Localização da área de estudo na costa

Sob a ação do clima tropical chuvoso (até 3.000 mm anuais) quente (média de 27°C), úmido (80-85%) e macromarés semidiurnas (até 5m), os sedimentos da área fonte são erodidos, transportados e depositados, formando barras lamosas de maré sobre as quais instalam-se os manguezais (Martorano *et al.*, 2003; Silva, 1988). Esses manguezais são importante fonte de subsistência do ponto de vista nutricional e econômico para a população local, que dele extraem principalmente o caranguejo e pequenos moluscos.

Para a caracterização geoquímica das diversas unidades morfosedimentares do estuário do rio Marapanim, estudos vêm sendo desenvolvidos os quais privilegiam, dentre outros, o conhecimento da geoquímica das águas superficiais e intersticiais e da natureza química e mineralógica dos sedimentos lamosos, além do comportamento ecológico de metais traço. Nesse contexto, o presente trabalho descreve a geoquímica e a composição mineralógica dos sedimentos de manguezais, apoiados em análises químicas e físico-químicas de águas intersticiais.

CARACTERISTICAS DA ÁREA

A área situa-se em uma costa de "rias", formada por vales parcialmente submersos no Holoceno, característica marcante do litoral paraense. Situa-se no centro de grandes sistemas de circulação atmosférica e oceânica tropical, influenciada pela Zona Intertropical de Convergência, que determina o regime pluviométrico (Prost, 1997).

O estuário apresenta morfologia estuarina em forma de funil e águas extremamente bem misturadas. A maré salinia penetra cerca de 62km estuário adentro. As principais espécies de vegetação de manguezais são representadas por *Rhizophora mangle, Avicennia germinans* e *Laguncularia racemosa* (Costa *et al.*, 1977).



No estuário, identificam-se quatro domínios geomorfológicos: Planalto Costeiro, Planície Costeira, Planície Estuarina e Planície Aluvial (Silva, 1998). Os depósitos sedimentares do Planalto Costeiro estão representados pelas falésias e solos lateríticos (pleistocênicos), derivados da Formação Barreiras (Terciário), principal área fonte das frações areias, siltes e argila, constituídos de quartzo, argilo-minerais (caulinita e illita), além de óxidos de ferro, e minerais pesados acessórios como zircão, turmalina e ilmenita e sedimentos recentes (holocênicos) que constituem os manguezais. A planície estuarina abriga os principais depósitos (arenosos e lamosos), sobre os quais instalamse os manguezais (Silva, 1998).

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de sedimento foram coletadas na foz do rio Marapanim e a montante, no final do período das chuvas e da estiagem e submetidas a medições in situ de pH, Eh (mV) e salinidade intersticial. As coletas foram realizadas com testemunhador metálico semicilíndrico, na profundidade máxima de 200 cm. Para a análise granulométrica, as amostras foram secas em estufa, pulverizadas e separadas as frações silte-argila e areia nos intervalos de 0-10, 10-20, 20-40, 40-60, 60-80 e 80-120cm; o silte foi separado da argila por centrifugação. Essas amostras foram analisadas quimicamente para SiO₂ (gravimetria), Al₂O₃ (complexação por EDTA), TiO₂ Fe total (como Fe₂O₃) e P₂O₅ por espectrofotometria, Perda ao Fogo (1000°C), Na₂O, MgO, CaO, K₂O e elementos traço por espectrofotometria de chama-AA e ICP-MS. Outras amostras destinaram-se às análises mineralógicas (raios-X e microscopia eletrônica de varredura) e granulométricas.

As amostras de água intersticial foram coletadas próximo da foz do estuário, extraídas em atmosfera inerte de N₂ por centrifugação e analisadas para alcalinidade total, H₄SiO₄, SO₄⁼, Σ H₂S, NH₄⁺, Cl⁻, PO₄³⁻, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ e ferro total dissolvido, incluindo medições de pH, salinidade e condutividade elétrica (Carmouze, 1994).

As análises foram realizadas no laboratório de raios-X do Centro de Geociências da UFPA, utilizando um difratômetro Philips PW 3710 equipado com anodo de cobre (Cuk α 1 = 1,54060Å), com monocromador e gerador de tensão e corrente ajustados para 45KV, 40mA, respectivamente. Os registros foram obtidos nos intervalo de 5° a 65°, com leituras de 20 para a análise de amostras totais pulverizadas e, no intervalo 3° a 36° para amostras de argilominerais. A identificação dos minerais foi realizada com auxílio do *software* APD (PHILIPS) e o Minerva, com banco de dados do ICDD - International Center for Diffraction Data. Aspectos morfológicos dos minerais foram observados em um microscópio eletrônico de varredura do Museu Paraense Emílio Goeldi.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os sedimentos do manguezal são sílticos argilosos (>90%), orgânicos (3 a 6%), com abundantes diatomáceas. São constituídos por quartzo, caulinita e ilita, minerais herdados da área fonte e minerais autigênicos: esmectita, feldspato potássico, pirita, halita, jarosita e óxidos-hidróxidos de ferro (Fig. 2).



Figura 2: Difratogramas de raios-x em amostra total e na fração argila dos sedimentos de manguezal

ð

Concordando com a mineralogia detrítica, os sedimentos possuem teores elevados em Fe_2O_3 , SiO_2 e Al_2O_3 , apresentando quartzo e caulinita como minerais principais. As concentrações de SiO_2 , Al_2O_3 , F_2O_3 e TiO_2 indicam a influência dos solos lateríticos da região.

Os metais traço: Sc, V, Cr, Ni, As, Y, Zr, Mo, Ga, Cs, Hf, Th e U, são enriquecidos, nos manguezais, em relação aos valores da crosta terrestre superior (Talylor & Mclennan, 1985), com destaque para Y, Zr, Hf e U, associados aos zircões, freqüentes nos sedimentos da área fonte, originária de rochas félsicas. A discriminação da proveniência dos sedimentos dos manguezais em relação a área-fonte é satisfatória quando são usadas as razões Th/Co, La/Th, La/Sc, La/Co e Zr/Sc (Cullers, 1994), devido às características félsicas das rochas que deram origem aos sedimentos da área fonte, abundantes em La e Th e pobres em Sc e Co. Os Elementos Terras Raras corroboram a afirmativa, a partir da característica de anomalia do Eu e as altas razões La/Yb, (La/Yb)c e La/Lu devidas ao enriquecimento em Elementos Terras Raras Leves e o empobrecimento nos Elementos Terras Raras Pesados, sugerindo sua derivação de rochas félsicas.

Dentre os minerais autigênicos, a halita forma-se por evapotranspiração das águas intersticiais salinas; o gipso e a jarosita formam-se pela oxidação da pirita. Os processos de óxido-redução liberam ferro próximo da superfície dos sedimentos que é precipitado formando películas ao redor de grãos de quartzo, ou disponibilizado para outras fases minerais. A presença freqüente dos óxidos de ferro e da jarosita é testemunho da intensidade dos processos de oxidação ao longo do estuário. Desta forma, os minerais autigênicos, refletem o ambiente de sedimentação, rico em Fe, S e C (Na, K, Ca e Mg provêm da água do mar) e a ação do clima.

A autigênese da esmectita e dos eldspatos potássicos é explicada a partir da sílica biogênica (diatomáceas) em contato com fases degradadas de caulinita de baixa cristalinidade. Outras evidências são constatadas através da distribuição de H₄SiO₄, Al, Mg e K, dissolvidos na água intersticial quando das observações microscópicas e difratométricas, além do próprio ambiente, rico em sílica biogênica.

CONCLUSÃO

Os sedimentos que constituem os manguezais do estuário do rio Marapanim derivam da Fm. Barreiras e solos originários do intemperismo tropical, fontes de mi-

neralogia detrítica rica em quartzo, caulinita e minerais acessórios tipo zircões e uma composição química constituída por elevados teores em Fe_2O_3 , $SiO_2 e Al_2O_3$, com fortes associações geoquímicas com os elementos traço. Os sedimentos dos manguezais apresentam fases minerais autigênicas constituídas por pirita, halita, jarosita e óxidos-hidróxidos de ferro, formadas nas novas condições, que refletem o ambiente de sedimentação, rico em Fe, S e C (Na, K, Ca e Mg provêm da água do mar), a intensidade da variabilidade climática, os fatores hidrodinâmicos e morfológicos.

A formação de aluminossilicatos, tipo esmectita e feldspato potássico, a partir do contato das diatomáceas com fases aluminossilicatadas de baixa cristalinidade chama a atenção para os processos de biomineralização que podem estar controlando o balanço da sílica no ambiente estuarino, a exemplo do que ocorre em ambientes oceânicos e outros ambientes costeiros.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelo financiamento do Projeto, Universidade Federal do Pará e Museu Paraense Emílio Goeldi pelo suporte no uso de laboratórios de análises químicas difratométricas e micromorfológicas.

REFERÊNCIAS

- Carmouze, J.-P. 1994. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos. Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. Edgard Blucher Ltda e FAPESP. Eds. 253p.
- Costa, J.L. *et al.* 1977. Projeto Gurupi; Relatório Final. Belém, v.1, 258p.
- Cullers, R.L. 1994. The controls on the major-and traceelement variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediments in Kansas, USA.Geochim. Cosmochim. Acta 58, 4955-4972.
- Martorano, L.G. *et al.* 1993. Estudos climáticos do estado do Pará, classificação climática (Knoppen) e deficiência hídrica (Thornthwhite, Mather). Belém, SUDAM/EMBRAPA, SNLCS, 53p.
- Prost, M.T. 1997. Evolução atual e Holocênica do litoral do nordeste do Estado do Pará (Relatório Final de Projeto de Pesquisa MPEG/CNPq, não publ.).
- Silva, C.A. da. 1998. Análise morfoestratigráfica do estuário do rio Marapanim-NE do Pará. Belém, UFPA. Centro de Geociências, 133p. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, UFPA, 1998.
- Taylor S.R. & McLennan S.M. 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. 312p. Blackwell Cambridge, Mass.



CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGANO-FOSFATADOS OBTIDOS PELO PROCESSO HUMIFERT – RESULTADOS PRELIMINARES

Silverol, A. C.¹; Toledo, M.C.M.¹; Benedito, D. da S.² e Prochnow, L.I.²

 Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica, Instituto de Geociências, USP, alinesilverol@igc.usp.br; mcristol@usp.br
 Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, ESALQ "Luiz de Queiroz", USP, danielab@esalq.usp.br; liprochn@esalq.usp.br

Palavras Chave: Apatita, Fertilizante, Angico dos Dias, Processo Humifert, Compostos Organo-Fosfatados.

INTRODUÇÃO

Os solos brasileiros, de maneira geral, possuem grandes restrições com relação à agricultura, já que são intensamente lixiviados em virtude da predominância do clima tropical em sua formação. Assim, para a viabilidade da produção agrícola em grande escala, é necessária a aplicação maciça de fertilizantes para suprir o solo de macro e micronutrientes indispensáveis ao desenvolvimento das plantas.

O fósforo, um dos macronutrientes, é liberado naturalmente nos solos pela alteração intempérica do mineral apatita, pouco abundante na crosta terrestre. O comportamento do fósforo nos solos é bastante complexo, após sua liberação pelo intemperismo, na forma PO₄³⁻, já que se associa tanto às frações minerais às frações orgânicas. Quando como aplicado artificialmente no solo em formas mais solúveis do que a apatita natural, como é o caso da maioria dos fertilizantes fosfatados, o fósforo liberado pelos fertilizantes é em grande parte indisponibilizado para aproveitamento das plantas, pois sofre adsorção nos minerais de ocorrência natural nos solos tropicais (caolinita e oxihidróxidos de ferro e alumínio, principalmente), além de reagir com os íons cálcio presentes no solo, adicionados na forma de CaCO₃, para a correção da acidez.

Os fertilizantes fosfatados tradicionais, por serem mais solúveis que os minerais fosfáticos naturais, disponibilizam nos solos mais P do que as plantas aproveitam, e os solos passam a ter excesso de fosfato adsorvido em seus minerais, indisponível para culturas posteriores, obrigando a novas aplicações de fertilizantes, quando o ciclo se repete: o fertilizante é dissolvido, parte pequena do P liberado é aproveitado pelas culturas (P lábil), parte importante é adsorvida pelos minerais dos solos (P não lábil), e o excesso de P no meio termina por ser lixiviado para as águas superficiais e subterrâneas, provocando ou acelerando processos de eutrofização de corpos d'água. Segundo Barros (1997), apenas 8% do P fornecido aos solos através da aplicação de fertilizantes é efetivamente utilizado pelas plantas.

A fabricação de fertilizantes fosfatados no Brasil utiliza matéria prima (apatita) proveniente de duas situações geológicas: corpos ígneos carbonatíticos, que respondem pela maior parte da produção (Catalão I - GO, Tapira e Araxá - MG, Jacupiranga e Juquiá - SP, principalmente) e formações sedimentares (Patos de Minas - MG, Irecê - BA, Olinda - PE). A produção de fertilizantes fosfatados a partir destes minérios gera muitos rejeitos, em todas as suas etapas, desde a lavra e beneficiamento, passando pelos processos industriais de produção de fertilizantes e sua aplicação nos solos. Entre os rejeitos estão materiais ainda ricos em P mas cujo aproveitamento não é possível pelos atuais métodos industriais, representando, portanto, um bem mineral não utilizado e um passivo ambiental preocupante, vistos os grandes volumes envolvidos.

Entre as possibilidades alternativas à fertilização tradicional, o processo Humifert produz compostos organo-fosfatados com liberação mais lenta do P neles contido, para serem utilizados como opção aos fertilizantes químicos convencionais, em certas situações específicas, valorizando os minérios fosfáticos de baixo teor ou de difícil aproveitamento ou mesmo os rejeitos de minas e de usinas de beneficiamento. A possibilidade de aproveitamento daqueles materiais fosfatados não considerados como minério viável significaria aumento nas reservas e na vida útil das jazidas e a explotação mais racional do bem mineral, causando redução dos custos de produção, tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

O PROCESSO HUMIFERT

O processo Humifert (Sternicha, 1988) de produção de fertilizante organo-fosfatado baseia-se no ataque do fosfato natural por ácido nítrico nascente e na utilização de amônia como fonte primária do reagente ácido.

O equipamento, patenteado na França, opera através da passagem de um fluxo de ar com óxidos de nitrogênio por uma mistura de rocha fosfática moída e matéria orgânica com umidade adequada. Após combustão do amoníaco, através da oxidação com oxigênio do ar sobre um catalisador constituído de telas metálicas de platina, em temperaturas entre 650°C e 800°C, são produzidos óxidos nítricos que, em contato com a umidade da mistura fosfato + matéria orgânica, transformam-se em ácido nítrico na própria superfície das partículas fosfáticas, que sofrem reação ácida, formando compostos do tipo Ca(H₂PO₄)₂ ou CaHPO₄, além de nitratos e hidróxidos de Ca e, eventualmente, outros compostos.

A reação do ácido nítrico com o fosfato é variável. Conforme indicam as reações a seguir, um ataque total produziria o ácido fosfórico, um ataque intermediário produziria um fosfato monocálcico (solúvel em água) e um ataque parcial produziria um fosfato bicálcico (solúvel em ácido cítrico a 2%), sendo impossível

ð

orientar a reação para formação de um ou outro composto.

- ataque total:

 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 18HNO_3 = 6H_3PO_4 + 9Ca(NO_3)_2 + CaF_2$

- ataque intermediário:

 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2+12HNO_3 = 3Ca(H_2PO_4)_2+6Ca(NO_3)_2+CaF_2$ - ataque parcial:

 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2+6HNO_3 = 6CaHPO_4+3Ca(NO_3)_2+CaF_2$

O resultado é uma mistura de sais, incluindo fosfatos solúveis, de ácido fosfórico e de apatita não atacada residual, além de compostos orgânicos modificados também pelo ataque Humifert. Na fase de maturação do produto, as reações podem continuar a ocorrer, como entre o ácido fosfórico e a apatita ou o fosfato bicálcico: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2+4H_3PO_4 = 10CaHPO_4+2H_2O$

 $CaHPO_4 + H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2$

Finalmente, após maturação, o material obtido constituído por complexos fósforo-húmicos, tem características físico-químicas que determinam uma menor reação com o solo, aumentando o aproveitamento pelas culturas.

Resultados obtidos em pesquisa anterior (Oba, 2000), realizada em um equipamento micropiloto instalado na de Universidade Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse, França, já demonstraram a viabilidade de produção em escala de laboratório e da aplicação destes compostos em pequenos ensaios conclusões estimularam agronômicos. Suas а continuidade do projeto, visando à melhor compreensão dos compostos obtidos pelo processo Humifert através da utilização de várias técnicas analíticas, ensaios de

solubilidade do P e experimentos em casa de vegetação. Assim, os produtos obtidos por Oba (2000) foram caracterizados (Passos *et al.*, 2004 e Passos, 2005) e foi montado um equipamento no Brasil para continuidade das pesquisas, incluindo a produção de novos compostos, utilizando diferentes materiais fosfáticos e orgânicos, para aplicação em ensaios agronômicos em condições brasileiras.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é apresentar os resultados preliminares da produção dos compostos Humifert, inaugurando esta linha de pesquisa no Brasil, e da caracterização mineralógica, por DRX, e análise química parcial, com os ensaios de solubilidade do fósforo, dos primeiros compostos organo-fosfatados obtidos pelo equipamento brasileiro, a partir do minério de Angico dos Dias (BA) e lodo de esgoto.

MATERIAIS E MÉTODO

Os compostos foram produzidos em um equipamento micropiloto em escala de bancada (foto 1), construído conforme projeto original cedido pelo INPT (França), pela empresa Tecnal, com auxílio financeiro da FAPESP, instalado no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. Foi utilizado material representativo do minério fosfático de Angico dos Dias - BA, jazida cuja operação foi recentemente iniciada, com teor médio em P_2O_5 de cerca de 18%, misturado a um material orgânico proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico.



Foto 1. Equipamento micro-piloto Humifert instalado no Instituto de Geociências, USP.



RESULTADOS E DISCUSSÕES

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A comparação entre os difratogramas da rocha fosfática inicial, da mistura sem ataque e da mistura processada no equipamento Humifert em diferentes tempos (Fig. 1) indicaram diminuição na intensidade dos picos referentes aos minerais presentes na rocha fosfática, o que corresponde tanto à diluição dos minerais na mistura com matéria orgânica como à sua destruição parcial pelo ataque Humifert. Há, nas curvas de DRX, evidências de compostos neoformados; são os picos de 2,274 e 1,817Å (Fig. 1), que podem ser associados aos compostos fosfato bicálcico e ácido fosfórico (fichas PDF-ICDD 9-80, 9-390 e 25-378), possibilidade também aventada por Passos (2005), em sua caracterização dos materiais produzidos no equipamento original Humifert, na França. No entanto, os dados ainda não são suficientes para que a presença destes compostos seja afirmada categoricamente.



Figura 1. Curvas de difração de raios-X da mistura natural (ADL) e das misturas processadas no Humifert em 2h, 4h, 6h, 8h, 10h e 12h, mostrando os picos dos minerais principais e os possíveis picos dos neoformados durante o processo.

SOLUBILIDADE EM ÁGUA, EM CNA E EM ÁCIDO CÍTRICO 2%

O objetivo das análises de solubilidade do P foi avaliar o potencial de disponibilização do fósforo nos compostos produzidos e saber em qual tempo de processamento o material tem melhor desempenho, para utilização nos ensaios agronômicos em casa de vegetação na ESALQ - USP. Além disso, os dados também foram utilizados para calcular a quantidade de composto que será adicionado em cada vaso, de modo que seja fornecida quantidade suficiente de P para desenvolvimento das plantas e posterior avaliação da eficiência agronômica.

Os resultados preliminares (Fig. 2) mostraram que o ataque de 12h foi o mais efetivo, solubilizando mais de 50% do P_2O_5 , indicando que o ataque realizado pelo processo Humifert é capaz de liberar uma boa quantidade de fósforo; com os resultados dos ensaios agronômicos em andamento, será possível avaliar se a quantidade liberada é suficiente para um bom desenvolvimento das plantas





Figura 2. Gráfico mostrando os resultados obtidos de solubilidade de acordo com o tempo de exposição.

Nota-se que a solubilidade em água, que representa o P prontamente disponível para as plantas, é mais baixa para todas as amostras (tanto material não processado como processados em tempos diferentes), seguida da solubilidade em ácido cítrico, que mostrou valores intermediários para todos, e, finalmente, da solubilidade em CNA, que, não só é muito maior que a solubilidade em ácido cítrico, mas aumenta com taxa mais elevada, conforme aumenta o tempo de ataque no reator Humifert. Os valores obtidos foram considerados normais, já que se trata de fosfatos naturais que não passaram por processos industriais que visam solubilização total (ou mesmo parcial) do material.

Com relação à comparação entre a solubilidade em CNA e em ácido cítrico 2%, eram esperados resultados inversos aos encontrados, já que a apatita é mais solúvel em ambiente ácido, e não alcalino. Isso pode indicar que estão sendo formados compostos que são mais solúveis em CNA, ou seja, em meio alcalino, do que em condições ácidas, situação mais comum em solos tropicais. A tendência de aumento de solubilidade dos compostos com o tempo de exposição ao processo Humifert mostra que, mesmo em 12h de processamento, não foi atingido o máximo de transformação na mistura, de forma que, no futuro, deve-se proceder a ataques com maior duração.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados preliminares obtidos mostraram que o equipamento montado no Brasil está funcionando como o original, ou seja, que o material foi realmente atacado pelos óxidos nitrosos e conseqüentemente pelo ácido nítrico nascente, conforme as análises difratométricas e químicas parciais indicaram. Além disso, mostraram a possibilidade do aparecimento de novos compostos, a serem confirmados.

Os ensaios de solubilidade demonstraram que o ataque promovido pelo processo é capaz de transformar a fase portadora de P para aplicação como fertilizante, cuja eficiência agronômica será determinada nos ensaios em andamento na ESALQ.

O processo Humifert é uma das alternativas pesquisadas na busca por novos materiais que possam substituir ou diminuir o uso de fertilizantes tradicionais por produtos de solubilidade mais baixa, com liberação gradual de fósforo para as plantas, além de diminuição da quantidade desse elemento no solo, tanto fixado como liberado para as águas, diminuindo, assim, a contribuição da fertilização dos solos ao processo de eutrofização. Entre as vantagens da utilização do processo, está o aproveitamento de certos rejeitos de mineração, ricos em P₂O₅ mas inviáveis para a produção normal de fertilizantes, o que significaria a diminuição dos gastos e dos problemas ambientais com a sua disposição. Além disso, outro fator positivo é a possibilidade de aproveitamento de material orgânico de várias origens na fabricação do composto organo-fosfatado, diminuindo a necessidade de estocagem.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, CAPES, ao COFECUB e CNPq pelos auxílios na forma de bolsas e auxílios à pesquisa, bem como à empresa Galvani S.A. e ao CETEM/MCT pelo acesso à área e obtenção do minério fosfático de Angico dos Dias.

REFERÊNCIAS

- Andrade, C.A. 2004. Fração orgânica de biossólidos e efeito de estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto. Tese de Doutorado, ESALQ, USP, 95p.
- Brasil, Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Portaria 01 de 04/83; Portaria 03 de 12/06/86. 1982. Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à agricultura; legislação e fiscalização. Brasília. 88p.
- Oba, C.A.I. 2000. Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organo-fosfatados. Tese (Doutorado) EP, USP, 173p.
- Passos, C.M.; Toledo, M.C.M.de; Oba, C.A.I. 2004. Caracterização da fase fosfática de compostos organofosfatados produzidos pelo processo Humifert. In: Cong. Brasileiro de Geologia, 23. Anais. Araxá: CBG, 2004.



- Passos, C. M. 2005. Caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert. Dissertação (Mestrado) IGc, USP, 145p.
- Santos, C. N. 2001. Micromorfologia, geoquímica e aspectos tecnológicos da apatita da associação alcalino-carbonatítica pré-cambriana de Angico dos Dias, BA. Dissertação (Mestrado) IGc, USP, 131p.
- Silva, A. B., Liberal, G. S., Grossi-Sad, J. H., Issa Filho, A., Rodrigues, C.S.; Riffel, B.F. 1988. Geologia e petrologia do Complexo Angico dos Dias (BA), uma associação carbonatítica precambriana. Geochimica Brasiliensis, 2(1): 81-108.
- Sternicha, F. 1988. Matière organique accroissant la proportion de phosphore assimilable dans les engrais chimiques classiques et dans les phosphates naturels. Brevet n^2 87 13177, França

ð

METAIS PESADOS E ELEMENTOS ASSOCIADOS DO LODO DE ESGOTO DA ETE BARUERI – RMSP DIANTE DO FATOR SAZONALIDADE.

Pinheiro, C.H.R., Sígolo, J.B.

Instituto de Geociências, USP, Rua do Lago, 562, chhrpin@usp.br; jbsigolo@usp.br

Palavras-chave: Lodo de Esgoto, Metais Pesados

INTRODUÇÃO

O aumento da produção de lodo decorrente do crescimento do número de estações de tratamento de esgotos no Brasil tem exigido a busca de alternativas para a sua disposição final. A utilização agrícola tem se apresentado viável uma vez que o lodo é rico em matéria orgânica, macronutrientes (N, P, S, Ca e Mg) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn, Zn, B, Mo, Co, Se, B, Na e Cl), muito úteis à fertilidade dos solos, porém, deve-se também levar em consideração a disponibilidade e acúmulo de quaisquer substâncias ou elemento tóxicos no solo.

No Brasil ainda são insuficientes os dados de pesquisa de campo necessários à caracterização dos lodos de esgoto e à determinação de teores normativos. Não há no Brasil, norma delimitadoras de concentração para metais pesados que regulamente sua aplicação para fins agrícolas. Dynia e Boeira (2000) reconhecem que um aspecto importante, ainda pouco investigado em solos tropicais, refere-se à possibilidade de contaminação das águas subterrâneas e cursos d'água. A preocupação desses autores está mais relacionada ao nitrogênio, mas também pode ser estendida aos diferentes elementos tóxicos inorgânicos e orgânicos existentes nos lodos de esgoto.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente -CONAMA, através do Grupo de Trabalho Lodo de Esgoto, tem realizado esforço para definir critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados para todo o território brasileiro. Contribuem para a elaboração da proposta, pesquisadores de diversos estados dentre eles, São Paulo e Paraná (já possuem norma própria para a disposição de lodo de esgoto). A norma paulista data de 1999 e está em fase de revisão porque o órgão ambiental estadual, CETESB, tem observado a inadequação dos parâmetros inerentes aos solos, biota e clima recomendados pela EPA -Environmental Protection Agency norte-americana para metais pesados (USEPA – 40 CFR Part 503) à realidade brasileira. McBride (2003) tece críticas a USEPA por subestimar os riscos e não publicar resultados de pesquisas suficientes para fundamentar as recomendações da 40 CFR Part 503. O autor enfatiza que não se deve generalizar a sua utilização uma vez que depende do metal, do tipo de esgoto, das propriedades do solo em

função da sua pedogênese, teores de metais naturalmente presentes, pH, CEC, capacidade de tamponamento, conteúdo de matéria orgânica, argilominerais e da cultura agrícola de interesse. Solos com pequena capacidade de tamponamento e adsorção de metais não são fortes candidatos a aplicação de lodo de esgoto. Devem-se acrescentar ainda as diferenças climáticas, os fenômenos fisiológicos básicos do sistema lodo de esgoto - solo espécie vegetal, bem como os riscos à população e aos animais. Estudos específicos para cada conjunto de variáveis são fundamentais à utilização segura do lodo de esgoto na agricultura.

A ETE de Barueri alterou no ano de 2000 os produtos químicos para o condicionamento do lodo de esgoto, mantendo o cloreto férrico mas passando a utilizar, ao invés de cal, um polímero orgânico catiônico sintético a base de acrilamida. Em ambos os casos o lodo resulta do tratamento anaeróbio e do desaguamento feito por filtro prensa de placas. A alteração resultou num menor percentual de sólidos do lodo final, passando de 38 para 33%, porém, não parece ter alterado muito as concentrações de todos os metais pesados existentes no lodo de esgoto.

Para a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) a presença de metais pesados é um dos principais aspectos poluidores dos lodos de esgoto. A sua presença depende da proporção de lançamentos industriais *versus* vazão coletada de origem doméstica, ou seja, quanto maior as vazões de origem doméstica menores serão as concentrações de metais pesados nos lodos de esgoto.

As diferenças entre as concentrações dos metais podem ser o reflexo dos fatores sazonalidade e ocorrência de descargas industriais momentâneas. Essas mesmas diferenças foram observadas por outros estudos, em lodos de outros países, como é o caso de El-Naim et al. (2004).

Este trabalho apresenta e analisa os resultados parciais para metais pesados em amostras de lodo de esgoto da Estação de Tratamento de Esgotos de Barueri (ETE), RMSP, com o propósito de contribuir para o melhor entendimento e caracterização desse resíduo como produto desta ETE.

Os resultados exibidos neste, partem da premissa de que as variações sazonais das concentrações dos diferentes elementos químicos, principalmente dos metais pesados, representam um dos fatores limitantes para a utilização agrícola dos lodos de esgoto.



MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de lodo de esgoto foram obtidas semanalmente na Estação de Tratamento de Esgoto de Barueri, RMSP, em dois períodos distintos: 16 no período aqui denominado chuvoso (entre os dias 29/11/02 a 25/03/03), e 14 no período de seca, (entre 17/06/03 a 12/10/03). Em cada uma das coletas foi obtida amostra representativa da pilha existente no pátio da ETE no dia. Essa amostra era composta por pelo menos 20 subamostras.

Devido ao risco de contaminação principalmente por organismos patogênicos, essas coletas foram realizadas com cuidados especiais com o uso de vestimentas exclusivas para as coletas. As amostras, coletadas com espátula e armazenadas em sacos plásticos de polietileno, foram congeladas até seu encaminhamento para caracterização química.

TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Para a sua manipulação segura as amostras foram esterilizadas. O método disponível foi a autoclavagem, realizada pela EMBRAPA- Meio Ambiente/ Jaguariúna, parceiro desse projeto, com as amostras acondicionadas em sacos plásticos de polipropileno, a temperatura de 120°C, à pressão de 1atm, pelo período de 1 hora, por duas vezes.

SUBAMOSTRAGEM

Após a autoclavagem as amostras, em estado pastoso, foram homogeneizadas e separadas em 2 subamostras. Uma delas voltou a serem congeladas para ensaios laboratoriais posteriores, e a outra recebeu o tratamento aqui descrito.

SECAGEM DAS AMOSTRAS

As amostras foram pesadas úmidas e colocadas para secar ao ar em local para o qual não oferecesse risco de contaminação de outras amostras. A pesagem das amostras depois de secas permitiu a determinação do percentual de umidade.

MOAGEM

As amostras formaram agregados de difícil moagem. Depois de desagregadas em almofariz e pistilo de ágata, foram colocadas em moinho de anéis, também de ágata, por 15 min. O pó fino resultante da moagem foi utilizado nas análises químicas totais para caracterização do material.

PASTILHAS PRENSADAS

O processo denominado micronização, também foi necessário à preparação de pastilhas prensadas para determinação de elementos traços por fluorescência de raios-X. Nesse caso, a amostra foi submetida a moagem com pequenos cilindros de ágata existentes no interior de um frasco de polietileno, em meio álcool etílico. A solução resultante foi colocada para secar em estufa à 60°C. Após a secagem das amostras de lodo de esgoto foram observados pequenos cristais aciculares (Fig. 1). Esses cristais foram selecionados e submetidos à investigação por microscopia eletrônica de varredura - MEV. Os teores dos elementos maiores e menores foram obtidos por ICP – AES, com fusão alcalina da amostra.



Figura 1 - Cristais aciculares em amostras de lodo de esgoto ETE Barueri micronizadas para FRX.

RESULTADOS E ANÁLISES PARCIAIS

Os resultados a seguir visam a caracterização do lodo de esgoto gerado na ETE Barueri - RMSP,

principalmente no que diz respeito aos aspectos relacionados a sazonalidade, ou seja, a interferência das chuvas nas suas características.



Pode-se, numa primeira análise da tabela 1, verificar que os elementos (Si, Al, Ti, Ba, La) associados aos minerais clásticos (quartzo, zircão, barita, ilmenita, monazita) aparecem em concentrações maiores no período chuvoso enquanto que os elementos Ni e principalmente o Zn têm suas concentrações reduzidas pelo efeito de diluição. As concentrações do Co no período chuvoso também são superiores ao seco, talvez em decorrência do arraste pluvial de particulados atmosféricos originários em grande parte da queima de combustíveis fósseis.

Os efeitos da sazonalidade apresentaram-se significativos principalmente para os elementos químicos Si, Al, Ca, Ti, Ba, Co, La, S e Zn. As variações podem

ocorrer também num mesmo período como pode ser verificado, por exemplo, para cobre, zinco e lantânio que oscilaram entre 40% e 50% suas concentrações nos dois períodos. O mesmo ocorreu para o cromo e cobalto, porém somente para o período seco e para o Ba no chuvoso. Ainda para o cobalto (Co) a concentração máxima no período chuvoso foi o triplo da mínima.

As concentrações de enxofre encontradas nas amostras, embora bastante elevadas, em ambos os períodos, foram superiores ao período seco. Mais uma vez, considerando-se os teores máximo e mínimo deste período houve cerca de 40% de diferença de uma para outra.

 Tabela 1 - Comparação entre as médias, medianas, desvio padrão, valores máximos e mínimos das concentrações dos elementos químicos maiores e traços em lodo de esgoto - período chuvoso e seco

	%	SiO ₂	%A	l_2O_3	%Fe	e_2O_3	%T	iO ₂ .	%N	a_2O	%M	gO
períodos	chuvo	so seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco
Média	17,	74 15,4	8 9,01	7,32	6,17	5,87	0,76	0,67	0,15	0,13	0,83	0,88
Mediana	17,	73 14,02	2 9,04	7,47	6,08	5,85	0,76	0,68	0,15	0,13	0,82	0,88
Desvio padrão	1,	03 3,45	5 0,36	0,44	0,42	0,32	0,03	0,04	0,02	0,02	0,06	0,07
Mínimo	16,	02 13,34	4 8,44	6,14	5,66	5,07	0,71	0,55	0,13	0,10	0,75	0,75
Máximo	19,	46 26,74	4 9,78	7,75	6,82	6,35	0,80	0,71	0,19	0,15	0,96	0,99
	%	K ₂ O	%F	P_2O_5	%N	InO	Ba (1	opm)	Co (1	opm)	%Ca	i 0
períodos	chuvo	so seco	o chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco
Média	0,58	0,52	4,23	4,33	0,04	0,04	882,94	695,77	16,18	9,67	2,98	3,49
Mediana	0,58	0,52	4,27	4,34	0,04	0,04	874,50	697,50	15,00	9,35	2,90	3,52
Desvio padrão	0,02	0,05	0,26	0,37	0,00	0,00	71,93	22,75	5,43	1,13	0,28	0,29
Mínimo	0,54	0,44	3,68	3,28	0,04	0,03	783,00	650,00	9,00	7,80	2,72	2,74
Máximo	0,61	0,64	4,57	4,85	0,04	0,04	1025,00	720,90	27,00	12,00	3,63	3,83
	Rb	(ppm)	La (j	ppm)	F (p	pm)	Cr (j	opm)	Cu (1	ppm)	Ni (pj	om)
	chuvo	so seco	o chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco	chuvoso	seco
Média	25,4	1 20,60	0 60,91	40,59	886,50	969,28	900,82	938,95	910,79	889,36	301,71	382,91
Mediana	25,50	20,00	0 60,00	41,30	943,00	1006,00	886,00	946,65	909,00	880,50	298,50	385,00
Desvio padrão	1,11	1,28	9,85	5,84	199,40	206,49	58,76	104,53	95,26	76,30	34,51	17,37
Mínimo	24,00) 19,0	0 46,00	29,00	581,00	531,00	809,00	667,00	764,00	708,00	255,00	344,00
Máximo	27,90	24,00	0 80,00	50,00	1150,00	1267,00	990,00	1079,00	1058,00	1001,50	383,00	405,30
		Cl (p	pm)	Zn	(ppm)	Z	Zr (ppm)	I	Pb (ppm)	:	S (ppm)	
períodos	s ch	uvoso	seco	chuvos	o sec	o chuv	oso sec	o chuv	oso sec	o chuv	oso sec	0
Média	17	07,63	2310,72	2687,24	4 3213,	14 183,	10 182,0	67 166,	49 171,7	71 23188	3,31 25670),94
Mediana	1 7	34,00	2166,10	2684,90) 3298,	50 179,	10 169,0	00 164,	00 170,0	00 23178	3,50 25898	3,88
Desvio pad	rão 32	25,30	433,50	193,94	311,0	50 24,8	30 32,3	1 7,4	0 9,47	7 1043	,77 1926,	,52
Mínimo	95	57,00	1781,50	2375,00) 2452,	00 157,	00 142,4	40 155,	80 159,0	00 21413	3,00 21068	3,00
Mávimo	21	92.00	3211.40	3076.00	3550	00 252	00 237.4	40 182	00 189.4	40 25222	00 29124	.00



ð

A figura 2 exibe a variação das concentrações médias mensais de alguns metais pesados e a curva pluviométrica do mesmo período. Nota-se que a curva de variação da concentração média mensal para o Cu tem uma assinatura semelhante à da precipitação média no período de novembro/2002 a março/2003, período chuvoso, enquanto que Cr e o Ni comportam-se de forma contrária, porém similar entre si. Nos meses de junho e julho de 2003, a precipitação variou entre 8 e 12mm mensais e os teores dos metais pesados Cr, Cu e Ni mantiveram-se praticamente constantes e mais elevados que no mês de março, final do período de chuva. Em agosto ocorreu diminuição dos teores de Cr, enquanto do Ni e do Cu permaneceram praticamente constantes. Essa elevação dos teores do níquel e do cobre de março para junho a outubro provavelmente deve-se ao fato da baixa precipitação do período resultar no aumento da sua concentração no esgoto que chegou a ETE. No período das chuvas, ocorre o efeito inverso, ou seja, a diluição dos compostos nos quais esses elementos se encontram presentes. O pico de concentração observado para o cobre nos meses de janeiro e fevereiro pode estar relacionada a descarga industrial, que mesmo a precipitação de 373mm não conseguiu dar conta de diluir. Quanto ao chumbo Pb, sua concentração não sofreu variações significativas no período estudado.



Figura 2 - Variação das concentrações médias de Cr Cu Ni e Pb em lodo de esgoto ETE Barueri e precipitação acumulada mensal - nov/2002 a out/2003

Essas variáveis, tanto climáticas, quanto da prática de descartes industriais, ainda existentes mesmo sob o controle da agência ambiental comprometem a qualidade do lodo de esgoto. Adiciona-se a isto que as oscilações observadas nas concentrações dos diversos elementos analisados vem corroborar com uma inadequada qualidade do lodo produzido para sua utilização como produto agrícola sem que seja feito um prévio tratamento.



Os cristais presentes nas amostras de lodo micronizadas, foram observados ao MEV (Fig. 3) e apresentam falhas na cristalização e zonas de dissolução com crescimento de minerais secundários mais bem formados que os primários. Análises por EDS – *Energie Dispersive Scan* realizadas em diversos cristais resultaram numa composição química basicamente de enxofre (Fig. 4). Na tabela 1, as concentrações desse elemento já haviam chamado a atenção por serem

elevadas, variando entre 21000 e 29000ppm. É possível que a origem desse enxofre esteja no tratamento das águas de abastecimento que utilizam sulfato de alumínio como floculante. O ambiente altamente redutor das águas do rio Tietê aliado ao tratamento anaeróbio na ETE podem ter propiciado a formação de enxofre elementar que foi extraído pelo álcool etílico utilizado no processo de micronização, cristalizando-se durante a secagem da amostra em estufa.



Figura 3 - Imagem obtida em MEV de cristais presentes em amostras de lodo micronizadas.



Figura 4 - Espectro EDS-MEV - cristais amostras de lodo micronizadas.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Formação de Pesquisador de Doutorado. Processo 140998/2004-7

REFERÊNCIAS

- Dynia, J. F.; Boeira, R. C., 2000. Implicações do uso de lodo de esgoto como fertilizante em culturas anuais: nitrato no solo. Comunicado Técnico EMBRAPA Meio Ambiente. Nº4, novembro/2000. ISSN 1516-8638.
- El-Naim MA, El-Housseini M, Naeem MH., 2004. Safety use of sewage sludge as soil conditioner. Journal of Environmental Science and Health Part A – Toxic/ Hazardous Substances and Environmental Engineering 39 (2): 435-444.
- McBride, M. B., 2003. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? Elselvier Science Ltd Advances in Environmental Research 8: 5-19.



PB ISOTOPE EVIDENCE FOR MULTIPLE ANTHROPOGENIC SOURCES OF SEDIMENTS FROM GUANABARA BAY, SE BRAZIL

M.C. Geraldes1, A.H Paula1, J.M. Godoy2 and C. M. Valeriano1

(1) LAGIR- Laboratório de Geologia de Isótopos Radiogênicos, Faculdade de Geologia,

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), Rua São Francisco Xavier 524, 20559-900 Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

(E-mail: geraldes@uerj.br) +55 21 2587 7601 (tel) and +55 21 2254 6675 (fax).

(2) Instituto de Química, Pontifícia Universidade Católica-RJ (PUC-Rio). Rua Marquês de São Vicente 225, 22453-900, Rio de Janeiro-RJ, Brazil.

Keywords: Pb isotopes; sediments; Guanabara Bay.

INTRODUCTION

Over the last 6,000 years, anthropogenic Pb has been introduced into the global environment through atmospheric transport (Niagru, 1989). Prior to the industrial revolution, anthropogenic lead was emitted solely as a by-product of mining and smelting of lead, silver, and copper ores. By the mid-18th century, combustion of Pb-containing coal had become the primary source of industrial lead emissions into the atmosphere (Marcantonio *et al.*, 2002). Since the 1920s, automobile exhaust, with Pb additives (alkyl lead), has exceeded all other sources of anthropogenic Pb emitted into the environment. Nowadays, more than 95% of lead deposited in the environment is of anthropogenic origin (Alfonso *et al.*, 2001).

Total Pb concentrations alone may be insufficient for separating pollution from natural background because Pb concentration is often highly variable due to natural processes (Helland et al., 2002). Pb isotopic analysis has been used with great success to trace the source of elements in recent sediments, to distinguish different sources, to trace elements from source to burial, and to assess the effect of remedial actions to reduce atmospheric emissions from a specific polluter (Véron et al., 1999; Rosman et al., 2000). In addition, establishing reference sites is a critical factor in determining the baseline of contaminant background and the remediation of impacted landscapes (Niagru 1989; Monna et al., 2000). This contribution aims to present preliminary results of Pb isotope in sediments from Guanabara Bay (Figure 1), Rio de Janeiro-Brazil to constrain the signature of Pb sources in the region and pollutant transport.

METHODS

Guanabara Bay is an estuary of 380 km² between the cities of Rio de Janeiro, Niterói, Duque de Caxias, Magé, Guapimirin, Itaboraí e São Gonçalo, with a population about 11 million. Industries, oil refineries, shipyards and domestic sewage represent the principal sources of pollution of surface sediments (Rego et al., 1993).

The studied samples have been chosen in the NE sector of the Bay (Figure 1), including the Surui (samples SU-06, SU-07, SU-08, SU-09 and SU-10) and Iriri rivers (IR-13, IR-14 and IR-15); bay area (GB-11 and GB-12) and Paquetá Island (PQ-01, PQ-02, PQ-03, PQ-04 and PQ-05). Sample preparation included: (a) drying and granulometric separations; (b) weighting and oxidation of

organic material; (c) sequential extraction procedure using nitric acid at 0,1 N, 0,2 N, 1,0 N e 2,0 N obtaining respectively the leaching solutions L1, L2, L3 e L4; (d) leaching solution analysis for Pb concentration (Atomic Absorption) and Pb isotope compositions (ICP-MS).

RESULTS

Anomalous Pb concentrations were found in part of the samples. Pb values in sediments vary from 12 ppm to 340 ppm and are consistent with data reported in the literature (40-117 ppm according to Rego et al., 1993).

The Pb isotopic compositions were carried out only in the L3 leaching of the finest fraction (<0.12 mm) of each sample because these solutions presented the highest Pb concentration from all leaching. The Pb isotope ratios 207Pb/206Pb and 208Pb/206Pb show a variation from 0.851 to0.915 and from 2.079 to 2.143, respectively. When plotted in the 207Pb/206Pb versus 208Pb/206Pb diagram, the data define a linear trend interpreted as a mixture of different sources of Pb (Figure 2).

The four sites of sampling define different Pb signatures. In the case of the Surui and Iriri rivers, Pb isotope values indicate different signatures and may beinterpreted as a contamination by two different pollutant sources and samples SU-10 and IR-14 define possible end members. Without these points, the two rivers show similar Pb signature and may be interpreted as result of a unique anthropogenic source. In addition, the Pb signature of the sediments collected in the Paquetá Island are similar to the signature of the sediments of the Guanabara Bay, but high values of Pb concentration may suggest a third source within the island bay bottom (GB-11 and GB-12) present a coincident area in the plot of the diagram (Figure 2).

If we take into account samples SU-10 and IR-14, the samples GB-11 and GB-12 may represent the result of the mixing environment represented by the waters of Guanabara Bay where Iriri and Surui river get together. Corroborating this hypothesis, the Pb signature of the samples collected in the Guanabara Bay coincides with the signature of the Surui and Iriri sediments with tidal influence. The 206Pb/207Pb values ranging from 1.092 to 1.151 presented here can be compared to the anthropogenic signatures reported in other investigations in Brazil (Fig. 3). Two studies using Pb isotope signatures of aerosols have been reported: The first study (Bollhöfer and Rosman, 1991) reported aerosols.

Pb signatures from Brazil (9 samples), Argentina (3 samples) and Chile (9 samples) and show 206Pb/207Pb values from 1.147 to 1.177. Studies on the Pb isotope composition of the São Paulo city atmosphere (Ayli, 2001), collected daily during fourteen months (August, 1999-September, 2000), indicated 206Pb/207Pb values from 1.142 to 1.273.

The values are related to contribution of Pb additives and industrial activities. In addition, investigations on Pb isotopes analysis in mining waste (galena massive vein hosted in Neoproterozoic carbonates), and river channel sediments in a transect downstream from the mine dump, identified the mines as a highly pollutant (Moraes, 1997). Pb isotope studies in sediments are reported also in Brasilia (DF) and Belém (PA) where 206Pb/207Pb values range respectively between 1.1526 and 12028 (Gioia et al., 2003) and between 1.1622 and 1.2031 (Moura *et al.*, 2004) and characterize anthropogenic sources interpreted as sewage and industrial polluters.

The 206Pb/207Pb values ranging from 1.092 to 1.151 presented here can be compared to the anthropogenic signatures reported in other investigations in Brazil (Figure 3). Two studies using Pb isotope signatures of aerosols have been reported: The first study (Bollhöfer and Rosman, 1991) reported aerosols Pb signatures from Brazil (9 samples), Argentina (3 samples) and Chile (9 samples) and show 206Pb/207Pb values from 1.147 to 1.177. Studies on the Pb isotope composition of the São Paulo city atmosphere (Ayli, 2001), collected daily during fourteen months (August, 1999-September, 2000), indicated 206Pb/207Pb values from 1.142 to 1.273.

The values are related to contribution of Pb additives and industrial activities. In addition, investigations on Pb isotopes analysis in mining waste (galena massive vein hosted in Neoproterozoic carbonates), and river channel sediments in a transect downstream from the mine dump, identified the mines as a highly pollutant (Moraes, 1997). b isotope studies in sediments are reported also in Brasilia (DF) and Belém (PA) where 206Pb/207Pb values range respectively between 1.1526 and 12028 (Gioia et al., 2003) and between 1.1622 and 1.2031 (Moura et al., 2004) and characterize anthropogenic sources interpreted as sewage and industrial polluters.

CONCLUSION

The Pb isotope data obtained from sediments collected in Guanabara Bay area here reported are coherent with a hydrodynamic model where two active Pb pollutants (represented in the sediments of Surui and Iriri rivers) are transported along the fluvial waters and are mixed within the waters of the Guanabara Bay. In addition, the Pb signature of the sediments collected in the Paquetá Island are similar to the signature of the sediments of the Guanabara Bay, but high values of Pb concentration may suggest a third source present within the island or reconcentration process associated to mineralogical variations, local hydrodynamic or The 206Pb/207Pb sedimentologic processes. values presented here range from 1.092 to 1.151 and are similar to galena deposits suggesting brazilian ore origin.

REFERENCES

- Aily, C. 2002 Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. Master Dissertation. Instituto de Geociências, USP São Paulo. 76p.
- Alfonso, S., Grousset, F., Massé, L. and Tastet, J-P. 2001
 A European lead isotope signal recorded from 6000
 to 300 years BP in coastal marshes (SW France).
 Atmospheric Environment 35:3595-3605.
- Bollhöfer, A., Chisholm, W. and Rosman, K.J.R. 1999 Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale. Analytical Chimica 390:227-235.
- Gioia, S.M.C.L., Pimentel, M.M., Guimarães, E.M., Campos, J.E.L., Dantas, E.L. and Maruoka, M.T.S. 2003 Atmospheric deposition and sources of anthropogenic lead in sediments from a recent lake in Brasilia, Central Brazil. IV South American Symposium on Isotope Geology. Short Papers, Vol. 1:434-437.
- Hong, S., Candelone, J.P. and Boutrons, C.F. 1994 Greenland ice evidence of hemisphere scale pollution for lead two millennia ago by Greek and Roman civilizations. Science, 265:1841-1843.
- Luck, J.M. and Othman, D.B. 2002 Trace elements and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. Chemical Geology 182:443-460.
- Marcantonio, F., Zimmerman, A., Xu, Y. and Canuel, E.2002 A Pb isotope record of mid-Atlantic US atmosphere Pb emissions in Chesapeake Bay sediments. Marine Chemistry 77:123-132.
- Monna, F., Clauer, N., Toulkeridis, T. and Lancelot, J.R. 2000 Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution. Applied Chemistry 15(9):1291-1305.
- Moraes, R.P., Figueiredo, B.R. and Lafon, J.M. 2004 Pbisotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, southeastern Brazil. Terrae 1(1):A19-A26.
- Niagru, J.O 1989 A global assessment of natural sources of atmospheric trace metal. Nature 338:47-49.
- Rego, V.S. Pfeiffer, W.C., Barcellos, C.C., Rezende, C.E., Malm, O. and Souza, C.M.M. 1993 Heavy metal transport in the Acari-São João do Meriti river system, Brazil. Environmental Technology 14:167-174.
- Rosman, R.J.R., Ly, C., Van de Veld, K. and Boutron, C.F. 2000 A two century record of lead isotopes in high altitude Alpine snow and ice. Earth and Planetary Sciences Letters 176:413-424.
- Verón, A., Flament, P., Bertho, M.L., Alleman, L., Flegal, R. and Hamelin, B. 1999 Isotopic evidence of pollutant lead sources in northwestern France. Atmospheric Environment 33(20):3377-3388







Figure 1. Location map of the Guanabara Bay and cities of Rio de Janeiro and Niteroi, SE Brazil. Area A: NE sector of the Guanabara Bay. Area B: Paquetá island.



Figure 3. 206Pb/207 ratios obtained in this study and from the literature (Aily, 2002; Bullhofer *et al.*, 1999; Moraes *et al.*, (2004).



Figure 2- ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb versus ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb diagram of the samples: GB=Guanabara Bay; IR=Iriri river; SU=Surui river, and PQ=Paquetá island.





AVALIAÇÃO DE RISCO ECOLÓGICO E DE PARÂMETROS CITOGENÉTICOS EM DIVERSAS ESPÉCIES DE PEIXES DA BAÍA DA RIBEIRA, ANGRA DOS REIS, RJ - BRASIL

Ramos, A. S.¹; Rodrigues, A. P.C.²; Muniz, K. P. M. S.¹; Pedroso, L. R.¹; Maciel, P. O.³; Calvancati, L. C. P. S.³; Gonçalves, M.V.C⁴; Longo, M. M⁴; Meurer, B.C.⁴; Absolon, B.A⁴; Manzano, F.⁴; Teixeira, D. E⁴; Freret, N. V⁴; Almosny, N.³; Andreata, J. V.⁴; Bidone, E. D.²; Castilhos, Z. C.¹

Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT. Av. Ipê, 900, Ilha da Cid. Universitária, Rio de Janeiro, RJ. aramos@cetem.gov.br
 Depart.Geoquímica, UFF, Outeiro de São João Batista, s/n - Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ, tantufaz17@gmail.com
 Laboratório de Hematologia da Faculdade de Veterinária, UFF, Vital Brasil - Niterói, RJ.
 Departamento de Ictiologia da Universidade Santa Úrsula, Laranjeiras - Rio de Janeiro, RJ.

Palavras - chave: mercúrio, peixes, Baía da Ribeira, micronúcleo.

INTRODUÇÃO

O mercúrio é um metal pesado que além do seu estado elementar, se apresenta nos estados $Hg^{+1} e Hg^{+2}$. Pode ser proveniente de fontes naturais e de fontes antropogênicas, incluindo a agricultura, a extração mineral e as atividades industriais. Em um ecossistema aquático, o mercúrio participa de múltiplas reações, uma delas é a metilação, que é a transformação de Hg^{+2} em metilmercúrio (MeHg), entrando dessa forma na cadeia alimentar.

Na cadeia trófica, o MeHg apresenta biomagnificação, caracterizado pela transferência de MeHg acumulado no primeiro nível trófico (os produtores) para os consumidores, sendo que quanto mais longa for a cadeia, maior será a concentração acumulada pelo consumidor final (Cabana *et al.*, 1994). Desta forma, os maiores teores de MeHg são encontrados em peixes que estão no topo da cadeia trófica, como os peixes carnívoros. Além disso, a ingestão de peixes é a principal via de exposição de MeHg ao seres humanos, sendo este um reconhecido agente neurotóxico, em especial, sobre o sistema nervoso central de fetos humanos (ação teratogênica). O MeHg possui afinidade por músculo e pelas hemácias dos peixes, onde ele representa cerca de 90% do mercúrio total.

Atualmente há uma grande dificuldade de se encontrar áreas não contaminadas por efluentes industriais e domésticos. Estudos em áreas livres ou parcialmente livres desses tipos de fontes são necessários para estabelecer valores referenciais de qualidade ambiental e de parâmetros fisiológicos e bioquímicos dos organismos vivos que neles habitam.

No Estado do Rio de Janeiro, a Baía da Ribeira pode ser considerada como área de referência, devido aos baixos níveis de metais pesados encontrados em sedimentos, tais como Ni, Cu, Cr, Mn, Zn e Hg (Cardoso *et al.*, 2001; Lacerda *et al.*, 1981 e 1984), caracterizandona como uma área não contaminada por fontes antropogênicas desses metais. A região recebe aporte de águas fluviais provenientes da Serra do Mar, formando estuários e manguezais. Apesar da presença da Central Nuclear do Brasil e do estaleiro Velrome, sedimentos coletados na Baía da Ribeira apresentaram teores médios de HgT de $28\eta g.g.-1$ (Cardoso *et al.*, 2001), estando abaixo dos teores considerados de base na Baía de Guanabara, de $50\eta g.g.-1$ (Wasserman *et al.*, 1999) e ordens de grandeza abaixo dos maiores teores de HgT em sedimentos deste estuário. Segundo Andreata *et al.* (2002), na região da Baía da Ribeira foram encontradas 52 famílias de peixes, dentre elas Ariidae, Haemulidae e Sciaenidae.

Os bagres marinhos da família Ariidae são peixes de importância comercial relativamente alta e tem como habitat em vida adulta, as águas salinas. As espécies *Genidens genidens* (Valenciennes, 1840), *Cathorops spixii* (Agassiz, 1829) e *Sciadeichtys luniscutis* (Valenciennes, 1840) apresentam hábito alimentar variado, ingerindo desde moluscos a pequenos peixes (Santos, 1982).

Dos Scianidae, *Micropogonias furnieri*, vulgarmente conhecida como "corvina", é umas das espécies mais empregadas na dieta alimentar das populações costeiras (Kehrig, 1992). É representante dos peixes carnívoros, alimentando-se de pequenos peixes e crustáceos, não realizando migrações sazonais, quando jovens, permanecendo no estuário (Szpilman, 1995).

Haemulon steindachneri, conhecida vulgarmente como cocoroca, pertence à família Haemulidae. É um peixe carnívoro, alimentando-se de vermes, moluscos, crustáceos e peixes pequenos (www.fishbase.org).

Para avaliação de risco ecológico é necessário considerar a saúde dos peixes coletados. Alguns exemplos são a utilização de hemogramas e a visualização de células sanguíneas para a análise de deformações nucleares. Essas deformações podem ser ou não transmitidas para outras gerações. Uma das alterações em células nucleadas de mais fácil investigação é a presença de micronúcleos. Estes são corpúsculos formados por cromossomos que se encontram dispersos no citoplasma por não terem sido ligados ao fuso durante a divisão celular (Rodrigues & Castilhos, 2003), sendo chamados de micronúcleos. Pode haver também a formação de núcleos bilobados, que indicam um início de alterações no metabolismo celular.



OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral identificar e avaliar o risco ecológico na região da Baía da Ribeira tendo como objetivos específicos:

 I – Avaliar a contaminação mercurial nas matrizes sangue e músculo de diversas espécies de peixes e com diversos hábitos alimentares;

II – Investigar as possíveis correlações entre o teor médio de HgT no músculo e o teor médio de HgT no sangue, buscando uma nova metodologia para avaliar contaminação, que evite o sacrifício do animal;

III – Avaliar efeitos genotóxicos através do teste de micronúcleo e núcleo bilobado em hemácias, comparando com resultados anteriores em espécimes de *Netuma barba* da Baía de Guanabara.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Baía da Ribeira está localizada entre as latitudes 22°55'e 23°02'S e longitudes 44°18' a 44°26'W, na porção oeste da Baía de Ilha Grande, no município de Angra dos Reis. Em 8 coletas de campo, realizadas entre os meses de Setembro de 2003 e Março de 2005 foram coletados 92 peixes de 5 espécies: 27 espécimes de Genidens genidens, 7 espécimes de Cathorops spixii, 20 espécimes de Sciadeichtys luniscutis, 12 espécimes de Haemulon steindachneri 26 espécimes e de Micropogonias furnieri provenientes de 5 estações. A estação 1 localiza-se na Enseada da Japuíba, a nordeste da Baía de Ribeira, possuindo um extenso manguezal; a estação 2 localiza-se na Enseada do Ariró e Imbu, a estação 3 está a oeste, na Enseada do Bracuí, próximo ao Rio Bracuí, onde se encontra o porto de Bracuí, e conta com a presença de manguezal; a estação 4, Saco Piraquara de Fora, a sudoeste da Baía da Ribeira e a estação 5, ao sul, no canal de entrada da baía, com profundidade média de 20m.

As amostras foram retiradas por punção venosa caudal ou por punção cardíaca, utilizando-se seringas de 1 ou 3 mL contendo EDTA (anticoagulante). Após a punção, as amostras foram acondicionadas em *eppendorfs* e refrigeradas. Para cada amostra foram preparados 3 esfregaços em lâmina lisa com sangue ainda fresco.

A metodologia para determinação de Hg total em peixes foi descrita em detalhes em Castilhos (2001) e será brevemente apresentada. Foram pesados aproximadamente 0,5g de amostra em um balão volumétrico de 50 mL, sendo adicionados 2ml de NHO₃-HClO₄ (1:1), 5ml de H₂SO₄ e 1ml de H₂O. Essa mistura foi aquecida em placa quente a 230° a 250°C por 20m. Depois de resfriada, a solução foi avolumada para 50ml com água destilada. Uma alíquota de 5ml desta amostra foi introduzida no Automatical Mercury Analyzer Hg 3500, que consiste em um espectrofotômetro de absorção

atômica acoplado com um acessório de geração de vapor frio. Amostras certificadas (DORM 1) asseguraram acuracidade acima de 90% e a precisão aceita foi acima de 90%. Para as análises de mercúrio total nas hemácias e no plasma, o sangue foi centrifugado a uma rotação de 6000 rpm por 20 minutos, onde se verificou uma melhor separação plasma/hemácias.

Para o teste de micronúcleo e núcleo bilobado foram feitos esfregaços de sangue fresco em lâminas lisas durante as coletas. As lâminas foram fixadas em metanol e coradas em Giemsa para a visualização no microscópio óptico. Foram contadas 1000 células por amostra. Para a análise estatística dos dados alométricos e de HgT nas diferentes matrizes foi utilizado o programa SPSS. Foram investigadas correlações entre os dados utilizando o teste de Spearman. O nível de significância aceito no presente trabalho foi de p < 0,05.

Para a análise de eventos raros foi utilizado o teste estatístico para citogenética proposto por Pereira et al (1991). A fórmula utilizada para o teste está descrita abaixo:

onde:

 $n_1 e n_2 = n$ úmero de células contadas em cada área n = número total de células contadas nas duas áreas ($n_1 + n_2$)

 $(n_1/n)_1^x (n_2/n)_2^x$

 $x_1 e x_2 = n$ úmero de eventos encontrados em cada área

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 estão apresentados os valores médios encontrados para os parâmetros alométricos e concentrações de mercúrio no músculo e no sangue de todas as espécies estudadas.

Dentre as espécies estudadas, as maiores concentrações de mercúrio foram encontradas na espécie H. steindachneri, que apresentou concentração média (403,4±226,2ng/g) próxima ao limite estabelecido pela OMS (Organização Mundial de Saúde) para consumo de peixe (500ng/g). Apesar de terem o mesmo hábito alimentar (carnívoro), as espécies H. steindachneri e Micropogonias furnieri apresentaram concentrações de HgT no músculo distintas. Tal diferença pode ser existir devido a: idade dos espécimes coletados, diferenças no metabolismo de cada espécie; e, presença de comportamento migratório. As espécies de bagres (C. spixii, G. genidens e S. luniscutis) apresentaram concentrações médias de HgT no músculo entre 100ng/g a 200ng/g. Todas as espécies de bagres estudadas apresentam o mesmo hábito alimentar (omnívoro).

Não foi realizado teste estatístico para verificar diferenças entre os pontos de coleta, devido ao baixo número de espécimes coletados em algumas estações.



Espécies	Tam	Peso	HgM	HgSt	HgHe	HgPl
	(mm)	(g)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)	(ng/g)
C. spixii	181,2 ±87,9 (6)	92,7 ±74,8 (6)	124,8 ±37,1 (5)	22,4 ±9,1 (6)	75,5 (1)	-
G.	161,6	46,7	106,0	24,4	46,2	14,8
genilens	±63,3 (27)	±62,0 (27)	±111,9 (26)	±17,1 (7)	±30,1 (7)	±9,8 (7)
S.	244,5	179,7	177,0	34,9	93,2	11,3
Iuniscutis	±58,0 (19)	±104,6 (19)	±75,4 (12)	±17,7 (18)	±87,9 (4)	±7,4 (4)
M. furnieri	221,8 ±66,4 (26)	129,3 ±160,1 (26)	86,6 ±104,8 (25)	15,3 (1)	-	-
H steindachneri	202,3 ±36,1 (12)	107,4 ±38,1 (12)	403,9 ±226,2 (10)	28,4 ±8,3 (2)	-	-

 Tabela 1. Valores Médios e desvio padrão dos parâmetros alométricos e de Hg total no músculo (HgM), no sangue total (HgSt), nas hemácias (HgHe) e no plasma (HgPl) das espécies estudadas.

(n) = número de espécimes coletados.

Foi realizado o teste de Spearman para verificar as possíveis correlações entre os dados alométricos, o HgT no sangue e no músculo. Para corvinas e cocorocas foram encontradas correlações positivas e significativas entre os dados alométricos e o HgT no músculo, seguindo a tendência do acúmulo do HgT com o aumento do tamanho e do peso. Porém, não foi encontrada nenhuma correlação entre HgT no sangue e HgT no músculo ou dados alométricos, provavelmente pelo baixo número de análises de sangue realizadas (n<5). Para a espécie de bagre Catharops spixii foram encontradas correlações positivas e significativas entre o HgT no sangue e os dados alométricos (0,83; p<0,05 e n = 6). Para a espécie de bagre Genidens genidens foram encontradas correlações entre o HgT no músculo e o HgT nas hemácias (p<0,0001 e n = 7) e HgT no músculo com dados alométricos. Para a espécie de bagre *Sciadeichthys luniscutis*, foram encontradas correlações entre dados alométricos e HgT no sangue e HgT no sangue com HgT no músculo (p<0,05 e n = 10). A forte correlação positiva e significativa entre a concentração de HgT no músculo e a concentração de HgT no sangue abre a possibilidade da utilização do sangue de peixes como matriz para a avaliação de contaminação por mercúrio no músculo, o que evitaria o sacrifício dos exemplares coletados. O estudo de regressão linear com esses dois parâmetros está apresentado na figura 1.

Assim, a partir da equação da reta apresentada na figura 1, possível estimar a concentração de HgT no músculo do peixe pela através da concentração do HgT no sangue.



Figura 1. Relação entre HgT no músculo e HgT no sangue de Sciadeichthys luniscutis, Baía da Ribeira.



Para verificação dos efeitos genotóxicos, foram realizados testes de micronúcleo e do núcleo bilobado nos espécimes de bagre coletados na Baía da Ribeira para comparação com resultados obtidos em Rodrigues & Castilhos (2003) em outra espécie de bagre, *Netuma barba*. Os resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Freqüência de micronúcleo e núcleo bilobado em bagres da família Ariidae de distintas áreas -	Baía de
Guanabara e Baía da Ribeira – e os níveis de mercúrio total em músculo e sangue dos mesmos.	

Área/ ano	Células contadas	Micronúcleo	Núcleo Bilobado	HgM (ng/g)	HgSt (ng/g)
Baía de				124,0	32,4
Guanabara	11000	9	11	±41,0	±30,5
2003				(13)	(13)
Baía da				191,7	31,1
Ribeira	32000	19	11	±96,5	±17,4
2004/2005				(21)	(32)

(n) = número de espécimes analisados.

Utilizando o teste estatístico para comparação de problemas em citogenética, foi verificado que tanto a freqüência de micronúcleo (p<0,05) quanto a de núcleo bilobado (p<0,0001) são estatisticamente diferentes nas duas áreas, sugerindo que os peixes da Baía de Guanabara apresentaram uma freqüência maior de efeitos citogenéticos por estarem expostos a diversos tipos de contaminantes, inclusive o mercúrio.

CONCLUSÕES

Pode-se concluir que a Baía da Ribeira continua sendo uma área de referência para concentrações de mercúrio em peixes devido as baixas médias de HgT encontradas no músculo dos espécimes coletados, apesar dos níveis encontrados na espécie *H. steindachneri* serem próximos ao limite estabelecido pela OMS.

A correlação encontrada entre HgT no sangue e HgT no músculo na espécie *S. luniscutis* possibilitou a delimitação da equação da reta para que esta seja utilizada na determinação de HgT no músculo a partir do HgT no sangue.

Os bagres da Baía da Ribeira apresentaram uma freqüência significativamente menor de micronúcleos e núcleos bilobados do que os coletados na Baía de Guanabara, sugerindo que os peixes da Baía da Ribeira apresentam uma freqüência menor de efeitos citogenéticos e possivelmente estão menos expostos a diversos tipos de contaminantes, como o mercúrio.

REFERÊNCIAS

Andreata, J. V.; Meurer, B. C.; Baptista, M. G. S.; Manzano, F. V.; Teixeira, D. E.; Longo, M. M.; Freret, N. V. 2002. Composição da assembléia de peixes da Baía da Ribeira, Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil. Revista Brasileira de Zoologia, v.19 (4), p. 1139-1146.

- Cabana, G.; Tremblay, A.; Kaff, J.; Rasmussen, J. B. 1994. Pelagic food hain Structure in Ontario Lakes: A determinant of mercury levels in lake trout (*Salvelinus namaycush*). *Can J Fish Aquat Sc*, (51) 381-389.
- Cardoso, A. G. A.; Boaventura, G. R.; Silva Filho, E. V.; Broad, J. 2001. Metal Distribution in Sediments from the Ribeira Bay, Rio de Janeiro-Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.12 nov/dez.
- Castilhos, Z. C.; Bidone, E. D.; Hartz, S. M. (2001) Bioaccumulation of Mercury by Tucunaré (*Cichla ocellaris*) from Tapajós River Region, Brazilian Amazon: A Field Dose-Response Approach. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 66:631-637.
- Kehrig, H. A. 1992. Estudo Comparativo dos Níveis de Comcentração de Mercúrio Total em Corvinas (*Micropogonias furnieri*) de Quatro Estuários Brasileiros. Dissertação de Mestrado-PUC-RJ.
- Lacerda, L.D; Pfeiffer, W.C.; Fiszman, M. 1981. Níveis Naturais de Metais Pesados em Sedimentos Marinhos da Baía da Ribeira, Angra dos Reis. *Ciência e Cultura*, 34(7): 921-924.
- Lacerda, L.D; Souza, C.M., Pestana M.H. 1984. Geoquímica de Metais Pesados em Sedimentos não Contaminados no Estuário do Frade, Angra dos Reis.
- Pereira, C.A.B. 1991. Teste estatístico para comparar proporções em problemas de citogenética In: Rabelo-Gay, N. Rodrigues, M.A. & Monteleone-Neto, R. (ed.) Mutagênese, Teratogênese e Carcinogênese.: SBG., p: 113-21.
- Rodrigues, A. P. C. & Castilhos, Z. C. (2003) Avaliação de Risco Ecológico em Ecossistemas Aquáticos Contaminados por Mercúrio. Estudo de caso: Ilha das Enxadas, Baía de Guanabara, RJ. JIC-CETEM.
- Santos, E. 1982 Zoologia Brasílica Nossos Peixes Marinhos. Volume 1. Ed. Villa Rica, Belo Horizonte, MG.
- Szpilman, M. Peixes Marinhos. 1995. Guia Prático de Identificação,.
- Wasserman, J.C.; Freitas-Pinto, A. A. P.; Amouroux, D. 1999 Mercury concentrations in Sediments Profiles of Degraded Tropical Coastal Environmental. Revista Environmental Technology, (21) 297-305.

٠

ANÁLISE DE RISCO AMBIENTAL BASEADO EM AI, Pb e Zn NOS SEDIMENTOS DE FUNDO DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JACU/RN

Araújo, R. M.¹, Lima, R.F.S.² e Cunha de Souza, L.³

UFRN/CCET, Departamento de Geologia, Campus Universitário, 59072–970, Natal/RN, reubensmariz@yahoo.com.br
 UFRN/CCET, Departamento de Geologia, Campus Universitário, 59072–970, Natal/RN, raquel@geologia.ufrn.br
 UFRN/CCET, Departamento de Geologia, Campus Universitário, 59072–970, Natal/RN, laecio@geologia.ufrn.br

Palavras-chave: Igeo, Poluição, Rio Jacu, Risco Ambiental, Sedimentos de Fundo

INTRODUÇÃO

Esteves (1988) destaca que a capacidade do sedimento em acumular íons, faz deste compartimento um dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos. Os compostos indicadores de contaminação ambiental, encontrados no sedimento, podem ser orgânicos, como inseticidas e herbicidas, ou inorgânicos.

Nesse contexto, o estudo da qualidade dos sedimentos de fundo da bacia hidrográfica do Rio Jacu, torna-se fundamental para o conhecimento das condições atuais do meio (análise do risco ambiental).

A bacia hidrográfica do Rio Jacu abrange parte dos Estados do Rio Grande do Norte e Paraíba, estando situada entre os paralelos 9320000 e 9266000 UTM de latitude sul e os meridianos 268000 e 812000 UTM de longitude oeste. É uma bacia Federal que ocupa 1.805 km², com vazão média de 1,26m³/s, servindo uma região com população de cerca de 117.000 habitantes.

O sistema de drenagem é constituído pelo Rio Jacu, como o principal, e uma série de afluentes, com regime intermitente, que alimentam a laguna Guaraíra. O trecho estudado encontra-se desde a nascente no município de Cuité/PB até a laguna Guaraíra (Fig. 1).



Fig. 1: Mapa de localização da área de estudo e situação das estações de coleta.



METODOLOGIA

Os elementos escolhidos para análise foram Al, Pb e Zn para cada uma das 19 estações de coleta enumeradas em ordem crescente da nascente a foz da bacia hidrográfica do Rio Jacu. Os ataques ácido forte e fraco são descritos a seguir:

I) Ataque ácido forte: Da fração fina (-0,063mm) para cada uma das 19 amostras foram pesadas 0,5g em béquer de 50ml, adicionados 3ml de água régia, deixando reagir a frio por 30minutos. A seguir utilizou-se placa aquecedora a 80°C por 150 minutos. Após esfriar e decantar foi transferida a parte sobrenadante para provetas de 10ml e completou-se o volume com HCl 7,2%, sendo posteriormente transferidos para frascos de polietileno de 100ml e refrigeradas até o momento da leitura no Espectrômetro de Absorção Atômica.

II) *Ataque ácido fraco:* Da fração fina (-0,063mm) para cada uma das 19 amostras foram pesadas 0,5 g em béquer de 50ml, adicionados 5ml de HCl 0,5mol/l agitando-se 150

minutos. Após esperar decantar foi transferida a parte sobrenadante para provetas de 10ml e completou-se o volume com HCl 0,5mol/l, sendo posteriormente transferidos para frascos de polietileno de 100ml e refrigeradas até o momento da leitura no Espectrômetro de Absorção Atômica.

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS RESULTADOS ANALÍTICOS DOS ATAQUES ÁCIDOS FORTE E FRACO

Os gráficos das concentrações de Al, Pb e Zn mediante ataque ácido forte e fraco em amostras de sedimento são apresentados na figura 2 (Rio Jacu, afluentes e laguna Guaraíra).

O eixo das abscissas representa as estações de coleta, ordenadas da nascente a foz para o Rio Jacu e afluentes (P-01 a P-16) até a laguna Guaraíra (P-17 a P-19). O eixo das ordenadas representa as concentrações em $\mu g/g$ medidas para cada ponto.



Fig. 2: Gráficos das concentrações (μg/g) em sedimentos do Rio Jacu (P-01 a P-16) e laguna Guaraíra (P-17 a P-19), referentes ao ataque ácido forte (linha preta) e ataque ácido fraco (linha cinza).



ANÁLISE DO NÍVEL DE POLUIÇÃO

As análises dos níveis de poluição e riscos ambientais foram baseadas na metodologia aplicada por Robaina *et al.* (2002).

A princípio, foi determinado o Nível de Referência (NR) ou limiar para a bacia hidrográfica do Rio Jacu, baseado nos teores médios do ataque ácido forte de seis amostras (P-01 a P-06), escolhidas de acordo com análise do uso, ocupação do solo e geologia da área, objetivando abranger regiões com o menor grau possível de interferências antrópicas. Os limites para o nível de referência das amostras de sedimento são determinados pela média aritmética das seis amostras mais duas vezes o desvio padrão. Os elementos são apresentados na tabela 1 com seus respectivos níveis de referência estabelecidos neste trabalho.

Tabela 1: Relação dos níveis de referência estabelecidos neste trabalho.

Elementos Químicos	Nível de Referência (µg/g)
Al	13.171
Pb	58
Zn	60

Na análise do nível de poluição (NP), utilizaram-se comparações entre as concentrações medidas nos sedimentos, mediante ataque ácido forte e fraco com os valores estabelecidos como naturais ou não impactados, obtendo, portanto três relações definidas a seguir:

I – Relação entre a concentração do ataque ácido forte nas amostras de sedimento e o nível de referência estabelecido neste trabalho, conforme a fórmula:

$$NP = \frac{C_{Forte}}{\mu + 2 \cdot s}$$
, onde

NP = nível de poluição,

 C_{Forte} = concentração da espécie química sob ataque ácido forte,

 μ = média aritmética (P-01 a P-06), S = desvio padrão,

 μ +2.*s* = Nível de Referência (NR).

II – Relação entre a concentração do ataque ácido fraco nas amostras de sedimento e o nível de referência estabelecido neste trabalho, usando-se a seguinte fórmula:

$$NP = \frac{C_{Fraco}}{\mu + 2 \cdot s}$$
, onde

NP = nível de poluição

 C_{Fraco} = concentração da espécie química sob ataque ácido fraco

 μ = média aritmética (P-01 a P-06 do ataque ácido forte) S = desvio padrão

 μ +2.*s* = Nível de Referência (NR)

III – Determinação do Índice de Geoacumulação (Müller apud Singh et al., 1997), que representa o logaritmo na base 2 da concentração do ataque ácido forte, dividido pela média do valor dos folhelhos multiplicado por 1,5 através da equação:

$$Igeo = \log_2\left(\frac{C_{Forte}}{1,5.B_n}\right)$$
, onde

 $Igeo = \acute{e}$ o Índice de Geoacumulação que quantifica a espécie química no sedimento;

 C_{Forte} = é a concentração medida da espécie química no ataque ácido forte;

 $B_n = \acute{e}$ o valor do *background* (média do folhelho); e

1,5 = fator de correção do *background*.

A fração disponível (ataque ácido fraco) representa o principal risco ambiental, devido à mobilidade potencial. Diversos estudos têm demonstrado que, em sedimentos não poluídos ou com baixa contribuição antrópica, a concentração da espécie química no ataque ácido fraco é inferior a 50% da concentração no ataque ácido forte, de acordo com Pestana (1989), Förstner e Wittman (1983) *in* Robaina *et al.* (2002). Sendo assim, foi estabelecido esse valor como índice para as análises comparativas.

Nessa relação, para estabelecerem-se os níveis de poluição, compara-se a concentração do elemento sob ataque ácido forte com o nível de referência. Ainda nesta relação avalia-se a razão entre a concentração dos elementos sob ataque ácido forte e fraco, se >50% ou <50%.



As relações I, II, III foram expressas em 7 valores que indicam as classes de poluição. Os resultados obtidos nas relações determinam as classes, de 0 (não poluído) a 6 (extremamente poluído), para cada elemento nas estações

de coleta do sedimento. A tabela 2 (Relações I e II) e a tabela 3 (Relação III) apresentam os índices estabelecidos para as 7 classes.

Relação I	Relação II	Classes	Qualidade do sedimento
<1,0	C _{Forte} <nr c<sub="" e="">Fraco< 70% do NR</nr>	0	Não poluído
1,0-1,5	C _{Forte} >NR; C _{Forte} /C _{Fraco} < 0,5; C _{Fraco} < 70% do NR	1	não poluído/moderado
1,5 – 3,0	C _{Forte} < ou >NR; C _{Forte} /C _{Fraco} <0,5; C _{Fraco} >70% do NR	2	moderadamente poluído
3,0-5,0	C _{Forte} >NR; C _{Forte} /C _{Fraco} >0,5; C _{Fraco} /NR de 0,5 - 1,0	3	moderadamente poluído/forte
5,0-7,0	C _{Forte} >NR; C _{Forte} /C _{Fraco} >0,5; C _{Fraco} /NR de 1,0-1,5	4	fortemente poluído
7,0-9,0	C _{Forte} >NR; C _{Forte} /C _{Fraco} >0,5; C _{Fraco} /NR de 1,5 - 2,0	5	fortemente poluído/extremo
>9,0	C _{Forte} >NR; C _{Forte} /C _{Fraco} >0,5; C _{Fraco} /NR > 2,0	6	extremamente poluído

Tabela	Tabela 5. Indices e classes para Relação III						
Relação III	Classes	Qualidade do sedimento					
0	0	Não poluído					
0 - 1	1	não poluído/moderado					
1 - 2	2	moderadamente poluído					
2 - 3	3	moderadamente poluído/forte					
3 - 4	4	fortemente poluído					
4 - 5	5	fortemente poluído/extremo					
5 - 10	6	extremamente poluído					

 Tabela 3: Índices e classes para Relação III

A Tabela 4 mostra os teores médios utilizados no Igeo. O fator 1,5 é introduzido para incluir qualquer possível variação dos valores de background devido à variação litológica. Finalmente, caracteriza-se a razão entre a concentração do elemento sob ataque ácido fraco e o nível de referência (Tabela 2).

Tabela 4: Teores médios para filitos de baixo grau metamórfico da Formação Seridó utilizados no Igeo.

Elementos Químicos	Média (µg/g)
Al	79.375
Pb	20
Zn	105

Fonte: Cunha de Souza (1996).

ANÁLISE DO RISCO AMBIENTAL PELA POLUIÇÃO DE Al, Pb e Zn

A análise do risco ambiental utilizou o somatório das classes estabelecidas nas três relações estudadas, que variam de não poluído, indicado por 0, ao extremo poluído, indicado por 6. Sendo assim, o índice máximo é representado por 18 e o mínimo por 0, com a seguinte divisão: muito baixo (1 - 3), baixo (4 - 7), moderado (8 - 11), alto (12 - 15) e extremo (16 - 18). A análise numérica

dos níveis de poluição é dada pelo somatório das classes obtidas em cada estação de coleta.

Na tabela 5 são apresentados os valores em cada estação para as 3 espécies químicas estudadas no Rio Jacu e laguna Guaraíra. O Al tem os valores mais elevados na laguna Guaraíra (P-17 e P-18). O Pb atinge o valor máximo no Riacho do Prego (P-07), no Rio Jacu (P-09, P-12 e P-14) e no córrego exultório da Lagoa do Níquim (P-13). O Zn apresenta os maiores valores no Rio Jacu (P-15) e laguna Guaraíra (P-18 e P-19).

 Tabela 5: Somatório das classes definidas nas relações de análise do nível de poluição para o Rio Jacu e laguna

 Guaraíra (máximo 18 e mínimo 0).

Drenagem	Amostras	Al	Pb	Zn	Drenagem	Am	ostras	ostras Al
Riacho do Prego	P-07	0	2	0	Rio Jacu	P-1	4	4 0
Riacho da Várzea	P-08	2	0	0	Rio Jacu	P-15		0
Rio Jacu	P-09	0	2	0	Rio Jacu	P-16		0
Rio Jacu	P-10	0	1	0	Laguna Guaraíra	P-17		3
Rio Jacu	P-11	0	0	0	Laguna Guaraíra	P-18		3
Rio Jacu	P-12	0	2	0	Laguna Guaraíra	P-19		2
Córrego L.Niguim	P-13	0	2	0				



O Al apresenta condições de risco muito baixo na estação de coleta P-08 (Riacho da Várzea), na laguna Guaraíra (P-17, P-18 e P-19) para o Rio Jacu.

O Pb no Rio Jacu tem risco ambiental muito baixo nas estações de Espírito Santo (P-09), Goianinha (P-10, P-12, P-14, P-15 e P-16) e no córrego exultório da Lagoa do Níquim (P-13).

Os teores de Zn marcam condições de risco ambiental muito baixo na estação P-17 da laguna. Risco ambiental baixo é encontrado na estação P-15 do Rio Jacu e nas estações P-18 e P-19 da laguna Guaraíra.

As estações de coletas citadas acima representam, portanto, as prioridades para trabalhos de fiscalização, controle e recuperação em qualquer tentativa de minimizar a poluição da região.

CONCLUSÕES

O Rio Jacu e a laguna Guaraíra apresentam risco ambiental para as espécies químicas do Al, Pb e Zn.

O ambiente estuarino favorável para a formação de precipitados, simultaneamente à floculação de carga suspensa, contribuem para o aumento das concentrações das espécies químicas do Al, Pb e Zn nos sedimentos da laguna Guaraíra.

Os sedimentos de fundo da bacia hidrográfica do Rio Jacu mostraram ter características de um rio com baixa poluição, mesmo com quantidades significativas de água servida doméstica e esgotos *in natura* (lançados diretamente na rede de drenagem), além das atividades de carcinicultura nas regiões de mangue e adjacências da laguna.

Os resultados apesar de não mostrarem significativa degradação, alertam para risco ambiental muito baixo (Al e Pb) e risco ambiental de muito baixo a baixo para Zn, muito provavelmente associados à atividade antropogênica.

REFERÊNCIAS

- Cunha de Souza, L. 1996. Zoneographie metamorphique, chimie des minéraux, pétrochimie, géocronologie 40Ar/39Ar et historie P-T-t des micaschistes englobant le massif gabrogranitique d'Acari (Brasiliano), ceinture mobile du Seridó (NE du Bresil). Laboratorie de Géologie et Minéralogie, Université Catholique de Louvain, Belgique, Tese de Doutorado, 345 p.
- Esteves, F.A.1988. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro, Interciência, 575 p.
- Robaina, L.E.; Formoso, M.L.L.; Pires, C.A.F. 2002. Metais pesados nos sedimentos de corrente, como indicadores de risco ambietal – Vale do Rio dos Sinos, RS. Revista do Instituto Geológico, SP, 23(2): 35-47.
- Singh, M.; Ansari, A.A.; Müller, G.; Singh, I.B. 1997. Heavy metal in freshly deposited sediments of the Gomati River (a tributary of the Ganga River): effects of human activities. Environmental Geology, 29(3/4): 246-252.



DISTRIBUIÇÃO GEOQUÍMICA DE K-U-Th, GEOFÍSICA E MAPEAMENTO GEOLÓGICO APLICADOS AO ZONEAMENTO DE ÁREAS COM RADIAÇÃO NATURAL ANÔMALA: EXEMPLO DO DEPÓSITO DE U-ETR DE SÃO JOSÉ DE ESPINHARAS (PB)

Christianne Torres de Paiva Barbosa¹ e João Adauto de Souza Neto²

Doutoranda, Pós-Graduação em Geociências, UFPE, Av. Ac. Hélio Ramos, s/n, CDU, Recife, PE, christiann12etorres@gmail.com
 Departamento de Geologia, UFPE, Av. Ac. Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife (PE), adauto@ufpe.br

Palavras-chave: Radiação Natural, Dose Anual de Radiação, Geoquímica Ambiental, Geologia Médica.

INTRODUÇÃO

Devido à presença de radionuclídeos naturais ou artificiais no sistema geosfera-hidrosfera-atmosfera, o ser humano está constantemente exposto às radiações ionizantes. Na crosta terrestre, a maior parte da radiação encontrada provém de radionuclídeos naturais gerados pelo decaimento radioativo do ²³⁸U, ²³⁵U e ²³²Th e, em menor proporção, do ⁴⁰K, ⁸⁷Rb, ¹³⁷Lu e ¹⁴⁷Sm. Desta forma, a radioatividade natural é a principal fonte de radiação que afeta o ser humano, uma vez que é responsável por 70% da dose total recebida pelo mesmo (Pascholati *et al.*, 1997); a dose máxima de radiação anual permitida para exposição humana é de 1mSv/ano (1.000µSv/ano) de acordo com o IAEA-ICRP.

Pesquisas recentes têm chamado a atenção para possíveis riscos à saúde humana provocados pela exposição à radiação natural (Pascholati *et al.*, 1997; IRD-CNEN, 2000) e aos produtos de decaimento radioativo de elementos como U e Th. Dentre esses produtos destaca-se o ²²²Rn (gás) produzido pelo decaimento radioativo do ²²⁶Ra. Esse gás emana de solos

e rochas e pode ficar dissolvido em águas subterrâneas devido a pressão de confinamento, relativamente mais elevada, ou difundir-se na atmosfera, sendo considerado, portanto, um contaminante ambiental que apresenta sérias implicações para a saúde humana devido ao seu estado físico de ocorrência, que torna eficiente sua absorção no organismo (Aieta *et al.*, 1987; Wanty *et al.*, 1991).

De maneira geral, os radionuclídeos gerados pelo decaimento radioativo dos elementos U e Th podem ser encontrados em rochas, solos e sedimentos em concentrações variadas (Pereira & Neves, 2003). Algumas rochas como folhelhos (ricos em matéria orgânica), rochas fosfáticas e granitóides possuem concentrações relativamente elevadas dos elementos radioativos U, Th e K (Tab. 1). Em rochas granitóides, os elementos U e Th estão distribuídos em diferentes fases minerais, principalmente, em minerais acessórios como zircão, monazita e titanita. Em geral, minerais acessórios de algumas rochas podem conter mais de 85% de todo o teor de U da mesma (Rebelo *et al.*, 2003).

 Tabela 1. Concentrações (em ppm) médias de U, Th e K em algumas rochas da crosta terrestre. Fonte: Mason & Moore (1982), Govett (1983) e Fisher (1998).

Rocha	U	Th	⁴⁰ K
Folhelhos orgânicos	3 a 250	1,4 a 28	26.600
Rochas Fosfatadas	245	3,9	-
Rochas Granitóides	0,003 a 8	0,01 a 56	-
Rochas sedimentares	1,0	5 a 12	-
Basalto	0,9	4,2	0,75

As concentrações dos radionuclídeos no meio ambiente dependem da fonte, do tempo de meia-vida e das condições físico-químicas (e.g. pH, Eh) dos mesmos. Estas últimas condições, por sua vez, afetam a dissolução da rocha-fonte, a solubilidade e a adsorção dos radionuclídeos no sistema solo-sedimento (Aieta *et al.*, 1987). Por outro lado, é possível calcular-se a dose anual de radiação emitida em determinada área a partir de dados radiométricos ou geoquímicos. Assim, o estudo geológico-geofísico-geoquímico da área constitui uma importante ferramenta para o diagnóstico e a delimitação de áreas com riscos potenciais para a saúde humana devido às doses anuais de radiação que emitem.

Neste contexto, este trabalho mostra dados preliminares obtidos na área do depósito de U-ETR de São José de Espinharas (PB), cujos objetivos são usar dados geológicos, geofísicos e geoquímicos como ferramentas para delimitação de áreas com doses anuais de radiação anômalas e fornecer subsídios para uso e ocupação racionais destas áreas.

METODOLOGIA

Pretende-se obter dados geoquímicos (K, U e Th) em amostras de rocha e solo da área, para se gerar um banco de dados integrado em ambiente SIG. Este SIG será usado para produzir, entre outros, mapas temáticos da área (e.g. relacionando teores de U, Th, Ra, Rn em rocha e solo; dose anual de radiação natural, e casos de câncer notificados na área). Com base nestes dados, pretende-se gerar mapas aplicados para uso e ocupação da área em questão. A base cartográfica conterá elementos oriundos do mapeamento realizado por Souza (2004), do Projeto Aerogeofísica do Seridó (DNPM/CNEM/CPRM, 1973) e geofísicos terrestres obtidos pelo CNEN.

RESULTADOS

A partir da análise geoquímica de 11 amostras de rocha representativas da área estudada, foi calculado o valor da Dose Anual de Radiação (DAR) para cada amostra. Para tal cálculo foi utilizada a equação abaixo, proposta por Grasty *et al.*, (1994) e Pascholati *et al.*, (1997). Na Tabela 2, encontram-se os teores de K, U e Th das amostras investigadas, além da Dose Anual de Radiação calculada para cada amostra.

DAR (µSv/ano) = 320 + 52,56x [K(%) x 1,505+ U(ppm) x 0,625 + Th(ppm) x 0,310]

Tabela 2. Dados geoquímicos de K, U e Th de amostras representativas da área do Depósito de São José de Espinharas(PB) e respectivos valores da Dose Anual de Radiação (DAR).

AMOSTRA	K	U	Th	DAR
	(%)	(ppm)	(ppm)	(µSv/ano)
RAE 13/3	0,054	5,7	10	674
RAE 14/2	2,399	3,6	14	856
RAE 100	0,108	1,4	4	440
RAE 112	2,050	1,9	12	740
RAE 07	1,971	1,9	9	685
RAE 08	0,017	808	710	38.433
RAE 11	0,083	77,5	99	4.485
RAE 14/3	3,242	9,1	14	1.103
RAE 42/2	1,759	3,1	8	691
RAE 13/1	2,757	10	11	1.046
RAE 24	0,170	1,6	1	402

CONCLUSÕES PRELIMINARES

Considerando a dose máxima de radiação recomendada para o ser humano (1.000 μ Sv/ano, conforme o IAEA-ICRP), os valores da Dose Anual de Radiação obtidos para as amostras RAE08, RAE11, RAE14/3 e RAE13/1, correspondentes às rochas Albitito Poroso, Albitito Poroso, Gnaisse Granodiorítico e Rocha Cálcio-Silicática, respectivamente, excederam esta dose, sendo que as duas primeiras amostras forneceram valores 38 e 4 vezes superior a dose máxima, respectivamente (Tabela 2). Estas duas amostras correspondem à zona mineralizada em U, exatamente sobre a qual está o instalado o núcleo urbano do município de São José de Espinharas (PB).

Até o momento, este trabalho permite delimitar a magnitude e a distribuição espacial, preliminar, da Dose Anual de Radiação (natural) esperada para o depósito de U-ETR estudado, o que pode ser considerado um bom exemplo de doses relativamente altas a serem detectadas em rocha-solo. Dando prosseguimento ao estudo, será feito uma amostragem para análises geoquímicas mais detalhadas em perfis rocha-solo, estrategicamente selecionados, levando-se em conta o mapa geológico de detalhe e os dados geoquímicos obtidos até o momento. Paralelamente, serão tratados os dados geofísicos existentes para ajudar na caracterização e escolha dos locais mais indicados para esta amostragem.

A montagem e disponibilidade de um banco de dados similar ao pretendido com este estudo é de fundamental importância para o gerenciamento das áreas habitacionais, bem como para a implantação de políticas públicas (inclusive de saúde) por órgãos responsáveis pelas mesmas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aieta, E.M., Singley, J.E., Trussel, A.R., Thorbjamarson, K.W., Mcguire, M.J. 1987. Radionuclides in drinking water: an overview. Journ. Amer. Water Works Assoc., 79: 44-152.

- DNPM/CNEN/CPRM. 1973. Projeto Seridó Levantamento Aerogeofísico (Magnetometria e Cintilometria com Discriminação de Energia). Relatório final, texto e anexos, Rio de Janeiro.
- Fisher, R.S. 1998. Geologic and Geochemical Controls on Naturally Occurring 'Radioactive Materials (NORM) in Produced Water form Oil, Gas and Geothermal Operations. Environmental Geociences, 5 (3): 139-150.
- Govett, G.J.S. 1983. Handbook of Exploration Geochemistry. Vol. 3, Rock Geochemistry in Mineral Exploration. Amsterdan, Elsevier Scientific Plublishing Company. 461p.
- Grasty, R.L., Carson, J.M., Charbonneau, B.W. & Holman, P.B. 1984. Natural background radiation in Canada.Geol. Survey Canada Bull. (360), 39p.
- IRD (Instituto de Radioproteção e Dosimetria) CNEN (Comissão Nacional de Energia Nuclear). 2000.Radioatividade natural: tecnologia humana aumenta risco de exposição.Ciência Hoje,p.36-41
- Mason, B. & Moore, C.B. 1982. Principles of Geochemistry. Fourth Edition. New York, John Wiley & Sons. 344p.
- Pascholati, E.M., Amaral, G., Osako, L.S. 1997. Environmental radiation patterns of the Lagoa Real Uranium District, Bahia, Brasil. In: V Cong. Intern. Soc. Bras. Geofísica, p. 406-407.
- Pereira, A., Neves, L. 2003. Geologia e radioactividade natural na região das Beiras. In : XXII Curso de actualização de professores de Geociências. Coimbra: Associação Portuguesa de Geólogos, 6 p.
- Rebelo, A.M.A., Bittencourt, A.V.L., Mantovani, L.E., Rossi, T.B. 2003. Pedogeochemical models on prognosis and control of radon fluxes from humid tropical landscapes over granite. Environmental Geology, 44:158-168.
- Souza, S.R.C. 2004. Mapeamento geológico na Área da Mineralização de U-ETR de São José de Espinharas (PB). Recife, DGEO/UFPE. Relatório final de graduação, mapas e anexos. 107 p.
- Wanty, R.B., Johnson, S.L. & Briggs, P.H. 1991. Radon-222 and its parent radionuclides in groundwater from two study areas in New Jersey and Maryland, USA. Applied Geochemistry, 6: 305-318.





REDUÇÃO DA SOLUBILIDADE DE CHUMBO EM SOLO E REJEITOS DE BENEFICIAMENTO DE MINÉRIO APÓS TRATAMENTO COM FOSFATO

Bosso, S.T. e Enzweiler, J.

UNICAMP, Instituto de Geociências, Depto. Geologia e Recursos Naturais, bosso@ige.unicamp.br, jacinta@ige.unicamp.br

Palavras-chave: Chumbo, Fosfatos, Imobilização, Bioacessibilidade, Solos

INTRODUÇÃO

A toxicidade do Pb, quando presente em solos, depende não só da sua concentração total, mas também da sua biodisponibilidade em função das formas químicas e/ou minerais nas quais ele ocorre associado. A ingestão acidental de solos ou a inalação de poeiras em áreas onde a concentração de Pb alcança níveis sistematicamente anômalos é a fonte mais provável de intoxicação de seres humanos (Brown *et al.*, 1999). A biodisponibilidade e a mobilidade do Pb devem ser determinadas em qualquer tipo de avaliação de risco e também para possíveis ações de remediação e recuperação de locais contaminados (Ruby *et al.*, 1994, Brown *et al.*, 1999).

Entre todas as técnicas de recuperação de solos contaminados mais usadas atualmente (e.g. estabilização *off site* e cobertura sintética), as de imobilização *in situ* são vistas como as mais promissoras e de melhor custo/benefício, se comparadas as demais (Hettiarachi & Piezynski 2004).

A imobilização *in situ* de Pb em solos usando fases de fosfato solúveis tem sido muito estudada para a avaliação da redução da solubilidade e da biodisponibilidade desse metal (Ma *et al.*, 1993, Zhang *et al.*, 1998, Brown *et al.*, 2004). A imobilização consiste na adição ao solo *in natura* de fosfatos solúveis ou de rochas fosfáticas ricas em apatita [Ca(PO₄)3X, onde X=Cl,F,OH - Hettiarachi & Piezynski, 2004]. As características principais deste método são: simplicidade, alta eficiência de imobilização, baixo custo de operação e todos os produtos formados são ambientalmente limpos não interferindo nem na biomassa do solo nem na flora/fauna.

Os mecanismos das reações de imobilização do Pb podem ser descritas como uma solubilização e posterior precipitação química de fosfato de chumbo (Porter *et al.*, 2004). Na presença de hidroxiapatita em solução [Ca(PO₄)³OH], Ma *et al.* (1993) e Porter *et al.* (2004) mostraram que o Pb reage com o fosfato e forma fases estáveis de Pb com estrutura semelhante a da piromorfita [Pb₅(PO₄)3X; X=Cl,OH,F,Br], reconhecidamente o mais estável mineral de Pb (Ruby *et al.*, 2004).

O objetivo desse estudo é determinar a solubilidade do Pb presente no solo e rejeitos de beneficiamento de uma área comprovadamente contaminada (Bosso & Enzweiler, 2003) após o tratamento dos mesmos com fosfato solúvel. Estudos anteriores mostraram que a solubilidade do Pb nestas amostras é bastante elevada (Bosso *et al.*, 2004). A solubilidade do Pb é avaliada com testes de bioacessibilidade *in vitro* (Hamel *et al.*, 1998; Oomen *et al.*, 2002), os quais simulam as condições digestivas humanas e permitem inferir um possível risco de absorção pelo trato gastro-intestinal e, portanto, um risco potencial de contaminação.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram coletadas na porção NE do Estado do Paraná, na divisa com o Estado de São Paulo, na cidade de Adrianópolis. Esta região teve, no passado, intensa atividade de mineração e refino de Pb. Grandes quantidades de rejeito e escória ainda hoje estão dispostas a céu aberto e são fontes constantes de partículas ricas em metais pesados (Pb, Ba, Zn e As). Uma amostra composta de solo, 2 de rejeitos de mineração e 1 de escória foram usadas nos experimentos. Para a coleta, foi escolhida a fração mais superficial (0-3cm de profundidade). As amostras de rejeitos e escória foram coletadas em diversos pontos das respectivas pilhas.

Os testes de imobilização foram baseados em Ruby *et al.* (1994) e Scheckel *et al.* (2003), e feitos em 2 etapas. Na primeira, 10g de cada amostra, seca a temperatura ambiente, foi misturada com 6g de Na₂HPO₄, 0,1g de NaCl e 30ml de H₂O. A mistura foi acondicio-nada em frascos de polietileno com tampa, agitada manualmente e deixada em repouso por 1 mês. Na segunda, o mesmo procedimento visou avaliar a eficiência de imobilização em função do tempo de contato entre as fases. Sete frascos foram preparados, em duplicata, para cada amostra, totalizando 7 meses de tratamento.

Testes de bioacessibilidades in vitro foram realizados antes e depois do tratamento com P2O5 para determinar a solubilidade do Pb presente. Estes testes consistem em tratar a amostra em meio ácido, que simula o estômago humano, seguido de neutralização para simular o pH duodenal. Na simulação gástrica 0,5g de amostra foi posta em frascos de Teflon® com solução 0,4mol.l⁻¹ de glicina, acidificada com HCl até pH 1,5 e agitada em banho metabólico termostatizado (37°C) por 1h. Em seguida o pH do meio é elevado para 6,9 com 30ml de solução de NaHCO3 0,2mol.1⁻¹ e a agitada por 2h em banho termostatizado (37°C). A concentração de Pb na fase líquida foi medida por espectrofotometria de absorção atômica (AAS) e os resultados comparados com a concentração total de Pb nas amostras, determinada por espectrometria de fluorescência de raios X. Reagentes de grau analítico foram usados e todos os testes realizados em duplicata. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura, com espectrômetro de energia dispersiva acoplado (SEM-EDS).



RESULTADOS

As concentrações totais de Pb nas amostras e as respectivas quantidades (em massa e em porcentagem), dissolvidas nas condições que simulam o trato gastrointestinal completo, antes e após o tratamento com fosfato, encontram-se na tabela 1. O Pb solubilizado nessas condições representa aproximadamente 20% do chumbo total nas amostras, enquanto após o tratamento com fosfato a quantidade solubilizada é menor que 1% em todas as amostras consideradas.

Tabela 1: Concentração total de Pb e quantidade (%) solúvel nas amostras antes e após o tratamento com P_2O_5 .**PhTPb nréPb nós**

	PDI	Po pre	ro pos
Solo	40000	9200 (23)	80 (0,2)
Rejeito 1	17000	4400 (26)	51 (0,3)
Rejeito 2	150000	27000 (18)	750 (0,5)
Escória	33000	5600 (17)	160 (0,5)

Quando somente o meio ácido é considerado (equivalente às condições estomacais) e redução na solubilidade (Fig. 1) não é tão pronunciada, mas é significativa comparada a elevada solubilidade do Pb nestas amostras em meio ácido (~70-100%).



Figura 1: Solubilidade relativa do Pb em meio ácida (~ pH do estômago humano), antes e depois do tratamento das amostras com fosfato.

Na Fig. 2, encontram-se comparadas as solubilidades relativas de Pb nas amostras, antes e após o tratamento com fosfato, após a neutralização, isto é, a segunda etapa do teste de bioacessibilidade, o que nas condições gastrointestinais equivale ao duodeno. O papel do pH na redução da solubilidade é muito evidente.



Figura 2: Solubilidade relativa do Pb em meio neutro (~ pH do duodeno humano), antes e depois do tratamento das amostras do com fosfato.



O tempo de contato entre o Pb e o fosfato, avaliado até sete meses, praticamente não afeta os resultados de solubilidade obtidos no primeiro mês, o que indica que a transformação de fases é relativamente rápida.

Após o tratamento com fosfato, as amostras apresentaram fases com Ca e P (provavelmente apatita $Ca_5(PO_4)_3$, observadas por EDS-MEV, uma evidência de que as condições utilizadas nos experimentos foram favoráveis à formação de fases estáveis de fosfato.

Não foi possível identificar fases com Pb-P por DRX nos produtos do tratamento das amostras com fosfato, o que pode ser explicado pelos limites de detecção relativamente altos desta técnica (~5%) ou também pelo fato das fases neoformadas ainda não serem cristalinas. Mas em espectros EDS obtidos por microscopia eletrônica de varredura, foi observado que todos os grãos que continham Pb, tinham também P e Ca na composição, sugerindo a formação de uma fase estável, talvez não cristalina.

DISCUSSÃO

A solubilidade do Pb nos solos e rejeitos depende da forma química do chumbo e do pH do meio (Ma *et al.*, 1993, Ruby *et al.*, 1994). Nos rejeitos predominam óxidos de chumbo, apesar de haver, em menor proporção, outras fases com Pb. Nos solos não foram identificadas fases contendo Pb, porém, é possível que grande parte da contaminação nesse meio seja proveniente de partículas ricas em Pb das pilhas de rejeito, uma vez que a deposição atmosférica de contaminante, pelas chaminés da usina de beneficiamento, cessou em 1995. Essas partículas ricas podem ter sido transformadas nos solos, tornando-se novas fases, mais ou menos estáveis, dependendo de sua forma química.

Nos testes *in vitro* em meio ácido, cerca de 35% do Pb (cerca de 14000 µg.g-1 do solo) permanece insolúvel mesmo nas condições de baixo pH, antes do tratamento com fosfato. Esta fração estável pode estar encapsulada por partículas do solo ou na forma de fases insolúveis, ou ainda fases estáveis de Pb, formadas por intemperismo (Ruby *et al.*, 1999). Em relação à solubilidade total, aproximadamente 98% do Pb inicialmente solúvel foi imobilizado tanto nos solos quanto nos rejeitos e escória, conforme os resultados da simulação gastro-intestinal.

A reação entre o Pb solúvel e as fases fosfato é rapidamente iniciada após o contato entre as fases em solução aquosa (Porter *et al*, 2004). A etapa determinante é dada pela dissolução do P no meio, seguida da formação da cloro-piromorfita (1):

$$5Pb_2^+ + CI + 3PO_4^{3-} = Pb, (PO_4)^3C1 + 6H^+$$
 (1)

A cloro-piromorfita será formada na ausência de íons cálcio, ou se a relação fosfato para cálcio na mistura for 3:5. A redução da solubilidade do Pb em condições ácidas e a identificação positiva de cristais de apatita bem formados como sub-produto, tanto por SEM-EDS como por DRX, indica que a relação fosfato:cálcio no tratamento foi superior a necessária (3/5).

O Ca²⁺ também pode entrar na composição do produto final da reação de imobilização, na forma de uma solução sólida entre os íons Pb-Ca-P. Essas soluções sólidas, já descritas como mais estáveis (pK*sp* > 100) até que a piromorfita (pK*sp* 84 – Davis *et al.*, 1993) podem ser espécies intermediárias no processo de formação da piromorfita, porém são pouco cristalinas e sua estrutura pode ser descrita como [Ca(10-x)Pbx(PO₄)6(X)2 – Mavropoulos *et al* 2004). Nos espectros EDS foram identificadas fases com Pb-Ca-P, descritas e identificadas também por outros autores (Brown *et al.*, 2004, Geysen *et al.*, 2004, Scheckel *et al.*, 2004).

CONCLUSÃO

O tratamento realizado com fosfato solúvel reduz drasticamente a solubilidade de chumbo em condições similares às do trato gastro-intestinal humano. Este efeito ocorre em tempo relativamente curto (<1 mês) e o mesmo tipo de resultado pode ser esperado caso o tratamento seja efetuado com superfosfato, um tipo de fertilizante rico em fosfatos e muito solúvel, e com rochas fosfáticas ricas em apatita, o que será objeto de avaliação.

REFERÊNCIAS

- Basta, N.T. & McGowen, S.L. 2004. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil. Environmental Pollution 127: 73-82.
- Bosso, S.T. & Enzweiler, J. 2003. Avaliação da bioacessibilidade *in vitro* de Pb em solos, poeiras, rejeitos e minerais de minério do Alto Vale do Ribeira (Adrianópolis-PR). In: Anais...IX Cong. Brás. Geoquímica. Belém/PA – Brasil, vol 1. 1238 p.
- Bosso, S.T., Cardoso, D.B., Enzweiler, J. 2004. In vitro bioaccessibility results of lead in soil dust, solid wastes, sediments and pb minerals from Adrianópolis-PR, Ribeira river basin. In: Annals of the 8th International Congress in Applied Mineralogy, vol 1 - Ore Mineralogy & Mineral Exploration, 540 p.
- Brown, G.E., Foster, A.L., Ostergren, E. 1999. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. Proceedings of the National Academy of Science 96: 3388–3395.
- Brown, S., Chaney, R., Hallfrisch, J., Ryan, J., Berti, W. 2004. In situ soil treatment to reduce phyto- and bioavailability of lead, zinc and cadmium. Journal of Environmental Quality 33: 522-531.
- Davis A., Drexler, J.W., Ruby, M.V., Nicholsont J. 1993. Micromineralogy of Mine Wastes in Relation to Lead Bioavailability, Butte, Montana. Environmental Science & Technology, 27: 1415-1425.
- Hamel, S.C., Buckley, B., Lioy, P.J. 1998. Bioaccessibility of metals in soil for different liquid to solid ratios in synthetic fluid. Environmental Science & Technology 32: 358-362.
- Hetiarachchi, G.M. & Pierzynski, G.M. 2004. Soil Lead bioavailability and in situ remediation of lead-contaminated soisls: A Review. Environmental Progress 23 (1): 78-92.
- Laperche, V., Logan, T.J., Pranitha, G., Traina, S.J. 1997. Effects of apatite amendments on plant uptake of lead from contaminated soil. Environmental Science & Technology 31: 2745-2753.
- Ma, Q.I.Y, Traina, S.J., Logan, T.J. 1993. In-situ lead immobilization by apatite. Environmental Science & Technology 27: 1803-1810.



- Mavropoulos E., Rocha, N.C.C., Moreira, J.C., Rossi, A, Soares, G.A. 2004. Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxiapatite. Materials Characterization 53: 71-78.
- Porter, S.K., Scheckel, K.G., Impelliterri, C.A., Ryan, J.A. Ryan. 2004. Toxic Metals in the Environment: Thermodinamic considerations for possible immobilization strategies for Pb, Cd, As and Hg. Critical Reviews in Environmental Science & Technology 24: 495-604.
- Ruby, M.V., Davis, A., Nicholson, A. 1994. In-situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. Environmental Science & Technology 28 : 646-654.
- Ruby M. V., Schoof R., Brattin W., M. Goldade M., Post G., Harnois M., Mosby D. E., Casteel S. W., Berti W., Carpenter M., Edwards D., Cragin D., And W. Chappell W. 1999. Advances In Evaluating the Oral Bioavailability of Inorganics in Soil for Use in Human Health Risk Assessment. Environ.. Science & Techn. 33: 3697-3705.
- Scheckel, K.G & Ryan, J.A. 2004. Spectroscopic speciation aon quantification of lead in phosphate-amended soils. Journal of Environmental Quality 33: 1288-1295.
- Zhang, P.C, Ryan, J.A., Yang, J. 1998. In vitro soil Pb solubility in the presence of hydroxyapatite. Environmental Science & Technology 36: 2763-2768.



GERENCIAMENTO DE AÇÕES DE SAUDE PÚBLICA RELACIONADAS A QUALIDADE DAS ÁGUAS NA REGIÃO DE NATAL (RN)

Reinaldo a. Petta, ludmagna P. Araújo, Raquel F. S. Lima, Cynthia R. Duarte

Depto de Geologia UFRN - Pós-Graduação em Geociências, Campus Universitário - Natal, RN, 59072-970, petta@geologia.ufrn.br

Palavras-chave: Sistema de Informações Geográficas, Recursos Hídricos, Saúde Pública, Gestão Ambiental

INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta as avaliações das relações entre a qualidade da água no município de Natal e as principais doenças transmitidas por meio hídrico. Para gerenciamento dos dados gerados foi usado um "Sistema de Gerenciamento da Qualidade da Água" ("Water Management System" - WMS) que possibilitou a integração dos dados de águas subterrâneas e de superfície com as diferentes fontes de poluentes da área de Natal, permitindo uma analise de sua distribuição espacial.

A partir de dados coletados em agências públicas e em avaliações diretas de campo, foi elaborado um banco de dados (BD) com várias informações referentes aos pontos amostrados que foram, por sua vez, associados a diversos mapas temáticos, perfis geológicos e dados de poços. Os dados epidemiológicos foram cruzados com dados de qualidade da água e com outros dados ambientais, possibilitando uma análise do contexto atual do sistema hídrico, permitindo uma ampla visão do seu estado atual, bem como a gestão e monitoramento futuro, inclusive com a administração da qualidade de água em Natal. As principais doenças estudadas e relacionadas à ingestão de água contaminada foram o câncer estomacal e intestinal, cólera, disenteria amebiana, disenteria bacilar, febre tifóide e paratifóide, gastroenterite, giardise, hepatite infecciosa, leptospirose, paralisia infantil e salmonelose. Outras doenças adquiridas por contato com água contaminada, como a escabiose (sarna), tracoma, verminose e esquistossomose, e por meio de insetos que se desenvolvem na água, dengue, febre amarela, filariose e malária, foram levantadas, mas não estão tratadas neste trabalho.

Nos últimos 15 anos, o município de Natal tem sido assolado por um processo de crescimento desordenado. sendo que de todo o esgoto produzido na cidade (somente 17% saneada) a maioria é lançado em natura no Rio Potengi, ou então armazenado em fossas sépticas e "sumidouros" dos quintais das casas, afetando por percolação diretamente o lençol freático, de onde são retirados mais de 70% da água que abastece a cidade. A impermeabilização do solo e a cobertura asfáltica que faz com que boa parte da água da chuva que serviria para recarga do aqüífero seja escoada para o mar, agravam ainda mais este problema. Não se tem controle sobre o número de fossas e poços clandestinos existentes na cidade, porém a estimativa é de que, a cada ano, apenas a capital do Rio Grande do Norte jogue cerca de 42 milhões de metros cúbicos de esgoto nesse imenso filtro

natural, denominado Aqüífero Dunas/Barreiras, porém esse número pode ser bem maior.

A conseqüência direta desse comportamento, que faz com que o lençol freático receba mais esgoto e menos água a cada ano, pode ser percebida nos diversos estudos realizados pela UFRN, ONGs e até mesmo pela Companhia de Águas e Esgotos do Rio Grande do Norte (CAERN). Hoje, o Sistema Aqüífero Dunas/Barreiras (lençol freático) está quase totalmente poluído. Em alguns pontos de captação, a quantidade de nitrato (um subproduto da contaminação por coliformes fecais) é superior a 100ppm, ou seja, está bem acima dos 45 ppm considerados aceitáveis pela OMS.

O aplicativo elaborado demonstra o uso de um Sistema de Informações Geográficas – SIG, como uma ferramenta de apoio, que possibilite complementar a ação dos programas de monitoramento e gerenciamento da qualidade da água e suas conseqüências a saúde pública, permitindo que as informações sejam analisadas de forma georreferenciada no espaço geográfico, com um grau de precisão quase sempre satisfatório, tornando-o uma alternativa viável, fácil de implementar e barata para levantamentos envolvendo eventos deste tipo.

A elaboração do "Sistema de Gerenciamento das Águas" - SGA, permitiu identificar e caracterizar as diferentes fontes de poluição (industrial e doméstica) que influenciam direta ou indiretamente na qualidade das águas subterrâneas e de superfície (lagoas) na região de Natal, possibilitando realizar o monitoramento e a gestão da qualidade da água. Esse SGA permitiu identificar os principais focos de contaminação dos mananciais de águas superficiais e subterrâneas na região de Natal. São eles: (i) As fossas e sumidouros (conseqüências da falta de saneamento básico em toda a cidade); (ii) Lagoas de infiltração (decorrentes das ligações clandestinas de esgoto na rede de águas pluviais); (iii) Antigos cacimbões transformados em fossas (contaminam diretamente os lençóis de água subterrânea); (iv) Poços mal construídos (elaborados sem critérios técnicos adequados); (v) Lixões (construídos sobre as dunas, que são terrenos muito permeáveis); (vi) Esgotos industriais (transferidos para lagoas de infiltração ou despejados diretamente nos rios Potengi, Jiqui e Jundiaí); (vii) Postos de gasolina (vazamentos de combustível dos tanques enterrados no terreno e não-tratamento das águas servidas); (viii) Criações de animais (bovinos, suínos e aves) nas margens dos rios e lagoas e (ix) desmatamentos das matas ciliares e ocupação indiscriminada das áreas de recarga do aqüífero.



O SGA oferece, dessa forma, a oportunidade de se modelar integralmente em uma só plataforma, os principais problemas causadores de poluição do aqüífero que integra a bacia de Natal e o gerenciamento relacional/espacial das doenças de veiculação hídrica citadas, uma vez que as metodologias usadas para a análise dos possíveis riscos à saúde estão associadas ao consumo por bairros. Este sistema (Fig.1) está composto por camadas de informações sobre a contaminação hídrica e visa considerar as questões relacionadas à vigilância e controle da qualidade da água.



Figura 1 – O Sistema de Gerenciamento das Águas está composto por cinco temas principais: os quais abrangem (1.1) dados do IBGE; (1.2) Sistema de Abastecimento Público e Particular; (1.3) dos Cemitérios e Lixões, (1.4) Distritos Industriais, Lagoas, Alagados; (1.5) da Qualidade da água; (1.6) Dados da Secretaria Municipal de Saúde.


METODOLOGIA

O objetivo principal foi de levantar a localização e a distribuição espacial das principais fontes poluentes, elaborando mapas temáticos de diversos enfoques e relacionados a banco de dados que permitissem avaliar e quantificar as suas diversas influências na qualidade da água desta área. Este trabalho foi estruturado em cinco etapas (Fig 02).



Figura 2 – Fluxograma metodológico.

Com base nos dados levantados, foram gerados os seguintes mapas temáticos: (i) RECURSOS NATURAIS: composto do mapa das quadras e lotes de Natal na escala de 1:2.000 que também registra os rios, riachos, açudes, lagoas, barragens, poços, públicos e particulares. Neste tema foram registrados dados geológico, geomorfológico, de uso e ocupação do solo, meio físico, zonas de proteção ambiental, e topográfico. (ii) SETORES CENSITÁRIOS E DISTRITOS SANITÁRIOS: com base nos dados do IBGE, em plantas na escala de 1:10.000 e 1:2.000. Foram associados dados sobre saneamento, e abastecimento. Os layers do esgotamento sanitário foram classificados por domicílios particulares permanentes, pela rede geral de esgoto ou pluvial, fossa séptica, por fossa rudimentar, valas, rio, lago ou mar, ou outro tipo de escoadouro, também se tinha ou não banheiro nem sanitário. As formas de abastecimento de água foram classificadas de acordo com os domicílios particulares permanentes sob o total dos usuários da rede geral; poço ou nascente; outra forma de abastecimento e não canalizada; (iii) SISTEMA PÚBLICO E PARTICULAR DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA: Este tema foi implementado a partir de cartas digitais na escala 1:2.000, obedecendo ao mapa cedido pela CAERN, envolvendo a identificação dos escritórios, dos reservatórios, poços públicos e particulares, estações de tratamento, elevatórias e seus respectivos dados

alfanuméricos, assim como fotografias do referido ponto, locado pelo GPS e visualização dos perfis, no caso dos poços, escanerizados. Foram, também, incorporadas informações de análises nas concentrações de nitrato e a camada em 3D do não-saturado; (iv) DISTRITOS INDUSTRIAIS, DOS CEMITÉRIOS PÚBLICOS e PARTICULARES, DOS LIXÕES: A rotina usada foi à mesma que a anterior e a mesma escala; os pontos foram obtidos em campo através de GPS. As imagens, por meio de fotografias e os dados alfanuméricos implementados são referentes a ponto e informações complementares do mesmo; (v) DADOS DO SISTEMA ÚNICO DE SAÚDE: Nesta camada foram inseridos dados sobre a incidência de doenças vinculadas ao saneamento nos bairros de Natal, expondo a situação existente para cruzamento desses dados com os de recursos hídricos, distritos industriais, cemitérios e lixões. Estão dispostos no tema de várias formas, todos referentes aos anos de 1998 a 2001, (vi) TEMA DE QUALIDADE DA ÁGUA: Foram associados dados sobre o padrão admissível de acordo com os padrões a OMS, CONAMA, CAERN e SERHID, no sentido que cada ponto tenha seu posicionamento espacial localizado e plotado como ponto permanente de monitoramento, em cartas com escala 1:2.000 fornecido pela CAERN.



ANÁLISE DOS RESULTADOS

A analise espacial da distribuição das fontes poluentes e suas relações com a saúde pública, teve como objetivo principal identificar áreas e populações submetidas a risco utilizando-se os critérios ambientais e sóciodemográficos, sendo de vital importância para apoiar o processo de análise utilizando-se o sistema elaborado. A tabela 1 identifica exemplos de possíveis populações e áreas submetidas a risco segundo os critérios citados. Os dados foram tabulados a partir dos dados do censo 2.000 e da CAERN, OMS e CONAMA, e as áreas de cada região foram calculadas diretamente no SGA. O último censo identifica uma população de 712.317 habitantes para Natal.

Tabela 1 – Localização, população residente e área de risco, de acordo com os critérios de qualidade da água.

	Critério de risco	Pop. nº de residentes	Área (km ²)	Localização
1.	Uso de fontes alternativas de H ₂ O	1.272	11,35	Zona Norte – Nsa Sra da Apresentação seguida por Felipe Camarão, Zona Oeste com 593 residências.
2.	Uso poços ou nascentes	247.440	70,01	Zona Sul – Ponta Negra, Capim Macio, Candelária e Lagoa Nova. Zona Norte – Pajussara, Lagoa Azul e Nsa Sra da Apresentação. Em seguida Redinha e Potengi – Zona Norte, Petrópolis, Alecrim e Tirol – Zona Leste, Felipe Camarão – Zona Oeste, Nova Descoberta, Extremoz e Neópolis – Zona Sul.
3	Contaminação da água (Nitrato)	6.434	4,19	Zona Sul – Neópolis e, Zona Leste – Praia do Meio. Seguido de Lagoa Azul e Igapó – Zona Norte, Alecrim – Zona Leste e Sul – Lagoa Nova, Nova Descoberta e Pitimbu.
4	Incidência de casos em morbidade	236.707	105	Zona Norte e Oeste. Entorno do Rio Potengi, Complexo do Rio Doce, Lagoa de Extremoz e periféricas.

Para facilitar melhor a identificação das diversas informações, as variáveis foram agrupadas em classes, que variaram de 4 a 6 a depender do caso. As áreas de ocorrência dos fatos foram classificadas respectivamente, da maior para a menor categoria. De acordo com o critério e a ordem classificatória, as maiores foram consideradas avermelhada, azulada, rosada, amarela, mostarda e verde respectivamente. As respectivas figuras referentes a cada um dos temas explorados e analisados através do sistema, se encontram nos anexos.

Áreas de maior número de residentes, segundo o censo de 2.000, que declararam não ser supridos por rede geral de abastecimento de água (Fig. 3).



Figura 3 – Áreas de acordo com número de residentes não supridos pela rede geral de abastecimento de água, segundo o censo de 2.000. Maior concentração foi identificada em hachuras escuras.



Áreas de maior concentração em fossas sépticas e/ou rudimentares e maior número de poços. Devido a crescente população destes bairros é possível que haja contaminação do aqüífero. Estes foram identificados de acordo com a base de dados do setor censitário que respondiam a este critério (Fig. 4).



Figura 4 – Áreas de maior concentração em fossas sépticas e/ou rudimentares e maior número de poços. Estes foram identificados de acordo com a base de dados do setor censitário que respondiam a este critério. As hachuras avermelhadas mostram os bairros sob risco em relação à qualidade da água.

Áreas de concentração do íon Nitrato, superior ao índice aceitável pelo CONAMA e OMS entorno dos poços que apresentam teores acima de 40 mg/l. Os teores foram localizados por meio de buffers de 0,5 km entorno dos arcos que representam toda a rede de abastecimento (Fig. 5).



Figura 5 – Contaminação por nitrato nos poços públicos e particulares em Natal. A análise espacial utilizou a técnica de buffers em um raio de 500 m a partir dos postos com teores de nitrato acima dos níveis admissíveis pelos órgãos CONAMA/OMS. Esses dados foram cruzados com os dados de mortalidade em cânceres estomacal e intestinal.

Áreas de maior incidência, para todos os casos de morbidade, em hachuras avermelhadas. Neste caso

associou-se a malha hídrica provável. As áreas foram identificadas por meio da base de dados da SMS (Fig. 6).



Figura 6 – Áreas de maior incidência dos casos de morbidade, para todos os casos estudados, em hachuras avermelhadas. Neste caso associou-se a malha hídrica provável.

A tabela 1 apresenta os critérios que foram usados a fim de permitir a identificação de grupos sócio-espaciais sujeitos a riscos à saúde associados aos recursos de abastecimento e de saneamento. O uso de fontes alternativas de abastecimento de água por meio de pequenos mananciais locais (critério 1, fig. 3), ou o uso poços ou nascentes em áreas de maior concentração em fossas sépticas e/ou rudimentares (critério 2, fig 3), podem apresentar riscos para parcelas significativas da população (~35%), situadas nas regiões norte e sul de Natal das mais diversas classes econômicas. Os teores nas concentrações de nitrato encontram-se distribuídos por todo o município, como mostra as manchas obtidas a partir dos poços (Fig. 5). Esses foram associados aos teores (critério 3) para os casos de mortalidade em câncer estomacal e intestinal e pode-se observar que a população sob risco (<2%), concentra-se na zona Sul e Leste.

A localização da população residente na área de risco para as incidências dos casos de morbidade (critério 4, fig.6) segundo dados obtidos Secretaria Municipal de Saúde, abrange grande parte da população, representando mais de 30% do total residente no município. As áreas de incidências dos casos de morbidade estão concentradas no entorno do Rio Potengi, do Complexo do Rio Doce, Lagoa de Extremoz e periféricas da Zona Norte e Oeste, as quais mostram malha hídrica diversificada.

CONCLUSÕES

Buscou-se com esse trabalho implementar uma base hidro-cartográfica digital na região de Natal com dados analíticos confiáveis e que resgatasse o maior número de informações possíveis, pois somente o monitoramento extenso e sistemático, estabelecendo-se técnicas de comtrole das fontes poluidoras e a identificação dos riscos à saúde humana relacionados ao não atendimento do padrão de potabilidade da água, permitirá que se tomem precauções e se estabeleçam políticas de controle dos padrões da qualidade das águas. Desta forma, o SGA dá oportunidade de se modelar integralmente, em uma só plataforma, os principais problemas causadores de poluição do aqüífero Dunas/Barreiras, com enfoque aos problemas do binômio "água & saúde", como também criar simulações visando identificar áreas de risco, assim como avaliar as relações de qualidade da água com a saúde pública e gerar de novos mapas temáticos identificadores de áreas problemáticas com focos epidemiológicos, indicando problemas relacionados à má qualidade da água. Neste ponto pode-se avaliar que a região de Natal carece de um gerenciamento intensivo em muitas áreas, principalmente naquelas localizadas em zona de recarga do aqüífero assim como, com urgência, um saneamento adequado para evitar a poluição do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barcellos, C. e Pina, M. de F. 1998. Análise de risco em saúde utilizando GIS: o caso do abastecimento de água no Rio de Janeiro. Revista FatorGis, São Paulo e no site URL: http://www.procc.fiocruz.br/~barcello/
- Carvalho Jr. E. R. 2001. Contaminação das águas subterrâneas por nitrato e sua relação com a estrutura hidrogeológica nos bairros de Pirangi e Ponta Negra, Natal/RN. Dept^o Geologia, UFRN, Natal, Dissertação de Mestrado, 170p.
- Ministério da Saúde RIPSA, 2000. Conceitos básicos de sistemas de informação geográfica e cartografia aplicados à saúde. Ed. Org. Panamericana da Saúde – Representação no Brasil. Brasília – DF, p. 124, ilus. www.fiocruz.br.





RELAÇÃO ENTRE *ACID-VOLATILE SULFIDES* (AVS) E METAIS-TRAÇO EM SEDIMENTOS SUPERFICIAIS DE UM AMBIENTE COSTEIRO EUTROFIZADO (BAÍA DE GUANABARA, ESTADO RIO DE JANEIRO)

Carvalho, M.F.¹, Machado, W.² e Santelli, R.E.²

1. PETROBRAS/ CENPES/ Biotecnologia e Tratamentos Ambientais, Rio de Janeiro, RJ, 21949-900, fatc@petrobras.com.br 2. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24020-007

Palavras-chave: Metais-traço, Acid-volatile sulfides (AVS), contaminação, Baía de Guanabara.

INTRODUÇÃO

A formação de sulfetos metálicos insolúveis têm sido reconhecida como um processo-chave para а determinação do comportamento e da toxicidade de metais-traço em ambientes sedimentares costeiros onde ocorrem condições anaeróbicas. Esta função dos sulfetos está particularmente relacionada à incorporação dos metais disponíveis na fase dissolvida pela fase sólida dos sedimentos através da formação de monosulfetos metálicos (ou da adsorção dos metais aos mesmos), que são incluídos na fase mineral operacionalmente definida como acid-volatile sulfides (AVS) (Chapman et al., 1998). A influência da incorporação de metais pesados de interesse ambiental na forma de AVS sobre a distribuição dos mesmos no ambiente sedimentar tem sido demonstrada em diversas regiões (Cooper & Morse, 1998; Teasdale et al., 2003), como pode ser também observado num estuário da Baía de Guanabara, no sudeste do Brasil (Carvalho et al., 2004; Machado et al., 2004).

A Baía de Guanabara é um corpo d'água parcialmente eutrofizado, que recebe o aporte de esgotos e efluentes industriais da área metropolitana do Rio de Janeiro. Neste estudo, características sedimentares potencialmente envolvidas na retenção de metais de interesse ambiental (Cu, Ni, Pb e Zn) em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara foram investigadas, como parte do Programa de Monitoramento Ambiental da Baía de Guanabara, realizado por um convênio entre a PETROBRAS e o IEAPM/Marinha do Brasil, no qual a distribuição de AVS e metais em sedimentos de 35 estações de coleta ao longo de toda a área da baía foi determinada (Fig. 1).

MATERIAIS E MÉTODOS

Em março de 2002, os sedimentos foram coletados e as concentrações de AVS e SEM (*simultaneously extractec metals*), no caso Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn, foram determinadas de acordo com o método descrito por Allen *et al.* (1991), com algumas modificações (Machado *et al.*, 2004).

O AVS foi extraído por ataque ácido, sendo suas concentrações determinadas por espectrofotometria com injeção em fluxo (FIA), conforme descrito por Cassella *et al.* (1999). As suspensões ácidas geradas foram filtradas e usadas para a determinação das concentrações dos metais (Allen *et al.*, 1991), por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma. (ICP OES).



Figura 1. Localização das estações de amostragem ao longo da área da Baía de Guanabara.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para a campanha de março de 2002, resumidos na tabela 1, demonstraram que, ao menos na estação chuvosa (considerando-se que a coleta foi realizada em março), os sedimentos superficiais da Baía de Guanabara foram capazes de acumular níveis detectáveis de AVS, com a exceção das estações 10 e 31,

que se encontram no canal central da baía, onde as condições hidrodinâmicas favorecem a deposição de sedimentos arenosos (Kjerfve *et al.*, 1997). Porém, geralmente encontrou-se níveis de AVS elevados, o que sugere uma potencial importância desta fase mineral como fator de influência sobre a acumulação de metais.

Tabela 1. Concentrações e AVS e SEM (μmol/g), somatório das concentrações de SEM (∑SEM) e razões ∑SEM/AVS observadas em sedimentos superficiais da Baía de Guanabara (março de 2002).

	AVS	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn	Pb	∑SEM	∑SEM /AVS
Mínimo	1,3	17	0,24	0,004	0,007	0,020	0,004	0,035	0,01
Máximo	289	709	20,6	0,61	3,01	13,8	0,47	17,9	1,13
Média	71,5	236,7	3,0	0,10	0,60	2,68	0,12	3,5	0,12
Mediana	55,4	202,3	2,3	0,09	0,30	1,96	0,10	2,66	0,06

Nota: as concentrações de AVS e as razões \sum SEM/AVS das estações 10 e 31 não foram contabilizadas, pois os níveis de sulfetos foram abaixo do limite de detecção do método analítico utilizado (0,05 µmol/g).

Este potencial papel dos sulfetos é melhor indicado pelo fato de que, geralmente, os sedimentos apresentaram níveis de AVS acima do necessário para reter as concentrações simultaneamente extraídas de Cu, Ni, Pb e Zn (isto é, acima do \sum SEM). Sedimentos que apresentem esta situação têm sido considerados como capazes de reter os metais formadores de sulfetos (como Cu, Ni, Pb e Zn) na fase sólida, limitando a disponibilidade destes elementos para a incorporação biológica (Chapman *et al.*, 1998). Da mesma forma, pode-se esperar que esta acumulação de AVS seja suficiente para contribuir para determinar a capacidade de retenção destes metais pelos sedimentos estudados, no período de amostragem.

Esta possível associação entre metais e sulfetos na fase sólida dos sedimentos foi avaliada através de correlações lineares simples, como mostrado na tabela 2,

em relação à totalidade das amostras estudadas. Estes resultados demonstram uma forte correlação significativa entre os quatro metais de interesse ambiental considerados, que pode significar uma origem comum para estes elementos, uma influência coincidente de fatores físicos (como, por exemplo, a variabilidade granulométrica entre áreas de maior e menor energia hidrodinâmica e distúrbios físicos) e/ou uma influência de associações químicas em comum com as diferentes fases sedimentares. Esta última possibilidade é sustentada pelos resultados da tabela 2, que mostram correlações significativas entre AVS e os quatro metais de interesse ambiental, sugerindo uma ocorrência comum destes metais na forma de sulfetos metálicos, ou associados aos mesmos. Estas correlações estão ilustradas na figura 2.

	AVS	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn
Fe	0,28					
Mn	0,10	0,19				
Ni	0,77	0,24	0,09			
Cu	0,82	0,10	0,03	0,73		
Zn	0,94	0,28	0,04	0,85	0,86	
Pb	0,90	0,18	0,03	0,79	0,83	0,94

Tabela 2. Correlações entre as distribuições de AVS e metais em todas as estações de coleta (n = 35). Os resultados significativos (p <0,05) estão em negrito.





Figura 2. Relação das concentrações de metais de interesse ambiental com as de AVS. As setas indicam a concentração de AVS (40μmol/g) abaixo da qual não ocorre correlação significativa entre AVS e estes metais.

Esta associação foi previamente observada na área de estudo, em algumas amostras de sedimentos coletadas no estuário do Rio Iguaçu, na região noroeste da Baía de Guanabara (Carvalho *et al.*, 2004; Machado *et al.*, 2004).

Entretanto, foi também possível notar que estas correlações entre metais e AVS não foram observadas ao se considerar as amostras com valores baixos a moderados de AVS (destacado na figura 1 como aqueles abaixo de 40 µmol/g), como pode ser observado na tabela

3. Os resultados desta tabela demonstram que nas estações de amostragem onde não ocorre uma alta acumulação de sulfetos (incluindo 1, 6, 7, 10, 12, 15, 23 a 28 e 31a 34), embora também se observe geralmente uma correlação significativa entre os metais de interesse ambiental, não ocorreu correlação significativa destes elementos com o AVS. Por outro lado, correlações entre estes metais e Fe (no caso do Pb) e Mn (nos casos do Ni, Zn e Pb) foram significativas.

Tabela 3. Correlações entre as distribuições de AVS e metais nas estações com concentrações de AVS de até 40μmol/g (n = 16). Os resultados significativos (p <0,05) estão em negrito.

	AVS	Fe	Mn	Ni	Cu	Zn
Fe	-0,16					
Mn	0,06	0,76				
Ni	0,17	0,46	0,60			
Cu	0,08	0,16	0,30	0,64		
Zn	0,19	0,50	0,66	0,77	0,84	
Pb	-0,04	0,63	0,73	0,58	0,72	0,91

As correlações significativas de metais de interesse ambiental com Fe e Mn nas 16 amostras referidas acima, que incluem principalmente áreas distantes das desembocaduras dos principais rios e do canal central da baía, estão ilustradas na figura 3. Estes resultados indicam que, quando uma associação a sulfetos não foi favorecida nos sedimentos, houve uma associação a compostos de Fe e Mn, que foram também

correlacionados entre si (Tabela 3). Estas tendências podem ser explicadas pela associação dos metais a fases oxidadas de Fe e Mn nos sedimentos superficiais, sugerindo uma mudança no fracionamento geoquímico dos metais entre áreas sob menor ou maior influência fluvial (isto é, submetidas ou não à eutrofização e a condições sedimentares mais redutoras).



Figura 3. Relação das concentrações de Fe e Mn com metais de interesse ambiental.

CONCLUSÕES

Esta avaliação da relação entre metais de interesse ambiental e AVS em sedimentos superficiais ao longo da área da Baía de Guanabara demonstra que esta relação pode ser de extrema importância para a acumulação dos metais, particularmente na estação chuvosa, quando pode ser esperado um aumento na produção de sulfetos. Os resultados sugerem um forte gradiente de crescente importância da acumulação de AVS nas áreas sob maior eutrofização (próximas às desembocaduras dos principais rios), nas quais esta fase sedimentar torna-se um forte fator de influência sobre a distribuição dos metais.

REFERÊNCIAS

- Allen, H. E.; Fu, G.; Boothman, W.; Di Toro, D.; Mahony, J. D. 1991. Determination of acid volatile sulfides and selected simultaneously extractable metals in sediment. U.S. Environ. Protection Agency Report 821/12-91/100, Washington, DC.
- Carvalho, M. F.; Machado, W.; Santelli, R. E.; Maddock, J. E. L. 2004. Relationship of metal contaminants with acid volatile sulfides (AVS) in tropical estuarine sediments: potential influence on metal distribution and bioavailability. In: L.D. Lacerda; R.E. Santelli; E. Duursma; J.J. Abrão. Environmental Geochemistry in Tropical and Subtropical Environ.. Berlin, Springer Verlag, p. 223-233.

- Cassella, R. J.; de Oliveira, L. G.; Santelli, R. E. 1999. On line dissolution of ZnS for sulfide determination in stabilized water samples with zinc acetate using spectrophotometry by methylene blue method. Spectroscopy Letters 32: 469-484.
- Chapman, P. M.; Wang, F.; Janssen, C.; Persoone, G.; Allen, H. E. 1998. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavilability, risk assessment, and remediation. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 55, p. 2221-2243.
- Cooper, D. C. & Morse, J. W. 1998. Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. Environmental Science and Technology 32, p. 327-330.
- Kjerfve, B.; Ribeiro, C.H.A.; Dias, G.T.M.; Filippo, A.M.; Quaresma, V.S. 1998. Oceonographic characteristics of na impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. Continental Shelf Research 17, p. 1609-1643.
- Machado, W.; Carvalho, M.F.; Santelli, R.E.; Maddock, J.E.L. 2004. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in southeast Brazil. Marine Pollution Bulletin 49, p. 89-92.
- Teasdale, P.R.; Apte, S.C.; Ford, P.W.; Batley, G.E.; Koehnken, L. 2003. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania. Estuarine, Coastal and Shelf Science 57, p. 475-487.



A INFLUÊNCIA GEOQUÍMICA NA FORMAÇÃO DOS SOLOS NO MUNICÍPIO DE MACAU (RN, BRASIL).

Costa, F.H.S. ⁽¹⁾, Petta, R.A. ⁽²⁾, Lima, R.F.S. ⁽²⁾ & Myer, M. ⁽³⁾

⁽¹⁾ Instituto de Geociências, Depto. Geologia e Recursos Naturais, UNICAMP, R. João Pandiá Calógeras, 51, 13083-970, Campinas, SP, Brasil, fabianehsc@hotmail.com

⁽²⁾ Centro de Ciências Exatas e da Terra, Depto. Geologia, UFRN, Campus Universitário s/n, Lagoa Nova, 59072-970, Natal, RN, Brasil, petta@geologia.ufrn.br e raquel@geologia.ufrn.br

⁽³⁾Geology Institute (RWTH) Aachen, Germany - Wüllnerstraße 2 Bergbaugebäude 52062 Aachen, m.meyer@rwth-aachen.de

Palavras-chave: Geoquímica, Solos, Elementos Traço, Rochas.

INTRODUÇÃO

O Governo do Estado do Rio Grande do Norte pretende implantar nos próximos anos, no município de Macau (centro norte do Estado), um pólo químicoindustrial denominado de Pólo Gás/Sal do Rio Grande do Norte (PGS/RN). Neste tipo de empreendimento, os efluentes líquidos e emissões atmosféricas constituem as formas potenciais de contaminação do meio ambiente. Este trabalho apresenta os resultados da caracterização dos solos da área do empreendimento sob uma análise de definição de padrões de base, ao mesmo tempo em que disponibiliza informações geoquímicas que podem servir como referência no futuro monitoramento ambiental desta área.

A área de estudo (Fig. 1) situa-se na porção setentrional do Estado do Rio Grande do Norte (Brasil), sendo limitada pelas coordenadas 9.425.550 - 9.424.800 norte e 776.300 - 771.200 leste com dimensão aproximada de 38km^2 Encontra-se próxima aos municípios de Macau e Macauzinho.



Figura 1: Localização área estudo.

Os trabalhos de campo foram realizados em duas etapas. A primeira etapa ocorreu no mês de outubro de 2001 (período seco) e a segunda foi feita mês de março de 2002 (período de chuva) num total de 116 amostras. As amostras foram retiradas do horizonte superficial do solo, atingindo um máximo de 20 cm de profundidade e pesando aproximadamente 2kg. A retirada do solo foi realizada com o auxílio de um trado manual e depois com a ajuda de equipamentos de polipropileno (espátula, pá, cortador e rastelo), que foram utilizados para evitar contaminação de metais. As amostras foram colocadas em sacos plásticos, descartando-se a porção aderida à pá, de modo a evitar a contaminação da amostra com metais originários da ferramenta.



As análises químicas (Tabela 1 e 2) de metais foram realizadas em 50 amostras (Fig. 2) na Universidade de AACHEN – Alemanha, e os seguintes metais foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios X: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn.

Tabela 1: Limites estabelecidos pela legislação, concentrações dos elementos traço (mg/kg) na crosta, rochas e emtodos os 50 pontos amostrados na área do projeto.

Elementos	Referência	Crosta**	Calcários**	Pelitos**	Área do Projeto		Média Pts	Desvio
Liementos	CETESB [*]	CIUSta	Calcarios	1 01105	Mínimo	Máximo	Amostrados	Padrão
As	3,5	1,5	1	3,2 - 18	0	23	6,5	5,13
Ba	75	425	56 - 160	220 - 510	0	819	217,2	181,19
Cd	<0,5	0,1 - 0,2	0,028 - 0,09	0,22 – 0,3	0	5	0,296	1,03
Со	13	20 - 25	0,1	19 - 20	0	83	14,82	13,89
Cr	40	100	11	39 - 100	31	511	172,52	155,48
Cu	35	50 - 55	4 - 5,5	39 – 57	0	59	8,74	15,34
Мо	<25	1,5	0,16	0,7 – 2,6	0	4	1,34	1,38
Ni	13	75 - 80	7 - 20	68 – 95	0	206	45,48	46,91
Pb	17	13 – 14	5,7 - 9	20 - 23	0	31	11,94	7,53
Sb	<0,5	0,2	0,3	0,1 – 3	0	5	0,24	0,77
Se	0,25	0,05	0,03	0,1 - 0,7	0	3	1,22	1,02
V	275	160	45	9,8 - 260	28	265	88,87	66,74
Zn	60	70 - 75	20	80 - 120	0	126	38,06	22,93

*CETESB, 2001; **Modificado de Alloway e Ayres, 1993.

Tabela 2: Limites estabelecidos pela legislação, concentrações dos elementos traço (mg/kg) na crosta, r	ochas e
excluindo 15 pontos que foram amostrados próximos a linha férrea na área do projeto.	

Elementos	Referência	Crosta	Calcários	Pelitos	Área d	o Projeto	Média Pts	Desvio
	CETESB	Crosta	Curcuitios	I CHUOS	Mínimo	Máximo	Amostrados	Padrão
As	3,5	1,5	1	3,2 - 18	0	23	6,64	4,6
Ba	75	425	56 - 160	220 - 510	0	819	222,39	163,43
Cd	<0,5	0,1 – 0,2	0,028 - 0,09	0,22 – 0,3	0	5	0,36	1,34
Со	13	20 - 25	0,1	19 - 20	0	83	13,73	14,47
Cr	40	100	11	39 - 100	31	511	158,13	161,61
Cu	35	50 - 55	4 - 5,5	39 – 57	0	59	8	16,18
Мо	<25	1,5	0,16	0,7 – 2,6	0	4	1,21	1,47
Ni	13	75 - 80	7 - 20	68 – 95	0	206	43,15	50,2
Pb	17	13 – 14	5,7 – 9	20 - 23	0	31	14,03	7,47
Sb	<0,5	0,2	0,3	0,1 – 3	0	5	0,27	0,92
Se	0,25	0,05	0,03	0,1 - 0,7	0	3	1,17	1,03
V	275	160	45	9,8 - 260	28	265	80,17	69,88
Zn	60	70 – 75	20	80 - 120	0	126	36,57	24,01

*CETESB, 2001; **Modificado de Alloway e Ayres, 1993.





Figura 2: Mapa de localização das amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os solos da área se apresentam muito argilosos e homogêneos, com pequenas diferenças na coloração. Os tipos de solo que predominam ao redor da área de estudo são do tipo latossolos amarelo, argissolos vermelho amarelo e neossolos quartzarênico. Estes solos são relacionados as litologias que afloram na região e que são os calcários da Formação Jandaíra e os pelitos da Formação Barreiras.

As tabelas 1 e 2 mostram uma comparação dos resultados máximos, mínimos, médias e desvio padrão, com os valores de referência estabelecidos pela CETESB (2001) e os valores de referência da composição da crosta, calcários e pelitos (Alloway e Avres, 1993), que são as litologias predominantes na área. A primeira tabela apresenta os dados de todos os pontos amostrados durante o trabalho, no qual o objetivo principal era verificar os valores geoquímicos de referência para os solos da área de implantação do Pólo Gás/Sal. Detectou-se a presença de anomalias, provavelmente em função da existência de uma antiga estrada de ferro que cruza a área (Costa, 2003). Os dados disponibilizados nesta tabela poderão ser usados como base de referência para futuros monitoramentos das atividades ali instaladas. A segunda tabela apresenta os dados (excluindo os pontos 1, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23, 25, 27, 29, 31, 33, 61, 110) cujos

resultados foram considerados anômalos, quando comparados aos de referência da CETESB, crosta e composição de pelitos e calcários, para evidenciar as similaridades e diferenças entre esses valores.

De uma maneira geral, a comparação dos valores da área de estudo com os valores médios da crosta (segundo dados de Alloway e Ayres, 1993), mostra que a média dos teores obtidos o presete trabalho é maior que a média da crosta para os elementos As, Cd, Cr e Se, similar a média da crosta para os elementos Mo e Sb, e inferior à média da crosta para os elementos Ba, Co, Cu, Pb, V e Zn.

Entretanto, a comparação dos valores da área de estudo com os valores médios de pelitos e calcários (segundo dados de Alloway e Ayres, 1993), evidencia que a média dos teores ora obtidos encontram-se dentro da faixa citada para pelitos no caso dos elementos As, Ba, Cd, Co, Mo, Ni, Sb, V e Ni, e apresentando valores maiores que os citados para calcários e pelitos para os elementos químicos Cr e Se.

Em relação aos valores de referência utilizados para solos no Estado de São Paulo (CETESB), a média dos valores da área de estudo é maior que a dos teores da CETESB para os elementos As, Ba, Cr, Ni e Se, similar aos valores da CETESB para Cd, Co, Mo, Pb e Sb, e menor que os valores da CETESB para os elementos Cr, V e Zn.



Em síntese, dentre as três comparações efetuadas (solos da área x valores médios da crosta; solos da área x valores médios de pelitos e calcários; solos da área x valores da CETESB), uma maior consistência é observada entre os resultados analíticos obtidos no presente trabalho e os valores médios de pelitos e calcários.

Os solos em geral possuem uma grande capacidade de retenção de metais pesados, porém, se essa capacidade for ultrapassada, os metais em disponibilidade no meio penetram na cadeia alimentar dos organismos vivos ou são lixiviados (Pascual, 2000). A co-precipitação de metais traços em carbonatos é muito importante em solos semi-áridos e em solos formados sobre calcários, o que é o caso da área estudada, justificando, portanto a realização de monitoramentos periódicos quando do início das atividades do Pólo.

A mobilidade dos contaminantes no ambiente supergênico deve ocorrer na forma de íons livres, em solução e complexos, adsorvidos em sólidos finos (óxidos, argilominerias, matéria orgânica) ou em colóides, ou então adsorvidos neles (Lenzi & Costa, 2001).

A concentração natural de metais no solo é diretamente relacionada ao tipo de rocha que compõem o seu substrato. Como as diferentes rochas apresentam composições químicas típicas, elas devem influenciar na concentração dos metais no solo.

Os resultados obtidos neste trabalho denotam que a área ainda se encontra, de certa forma, isenta de contaminantes, o que irá facilitar o controle futuro dos efluentes descartados pelos empreendimentos que vierem se estabelecer no local. Ao mesmo tempo confirmam a relação da composição dos solos e das rochas regionais, estabelecendo também padrões regionais de composições de referência para solos do semi-árido, que serão de suma importância no estabelecimento de valores de referência locais ou regionais para fins de análises de risco ambiental.

REFERÊNCIAS

- Alloway, B.J., Ayres, D.C., 1993. Chemical Principles of Environmental Pollution. 4^a ed., 291 p.
- CETESB, 2001. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 246 p.
- Costa, F.H.S, 2003. Monitoramento Ambiental e Definição de Padrões Geoquímicos Referenciais de Fundo (*background*) a Área de Implantação do Pólo Gás-Sal, Município de Macau (RN). Universidade Federal do Rio Grade do Norte, RN, Dissertação de Mestrado. 136 p.
- Lenzi, E. & Costa, A.C.S., 2001. Utilização de Modelos Físico_Químicos de Adsorção no Estudo do Comportamento do Cobre em Solos Argilosos. Quim. Nova, Vol. 24, Nº. 3, p. 324-330.
- Pascual, A., 2000. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em Solos, Plantas e Cabelos Humanos. Energia na Agricultura, (15): 46-58.



A EXTRAÇÃO SEQÜENCIAL COMO MEIO DE ESTIMAR A CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE METAIS EM SEDIMENTOS CONTAMINADOS PELA MINERAÇÃO DE OURO

Adivane Terezinha Costa¹, Hermínio Arias Nalini Jr², Pereira, J.C.³, Kurt Friese⁴.

1,2,3 Departamento de Geologia, EM, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG, Brasil, adivane@degeo.ufop.br 4 UFZ-Centre for Environmental Research, Lake Research Department, Magdeburg, Germany

Palavras-chave: Ouro, Contaminação por Metais, Quadrilátero Ferrífero, Geoquímica Ambiental.

INTRODUÇÃO

Este trabalho, desenvolvido na bacia sedimentar do ribeirão do Carmo, é uma contribuição para o entendimento de contaminação de sedimentos de terraços aluviais e planícies de inundação, afetados pela atividade de exploração aurífera histórica na porção SE do Quadrilátero Ferrífero, MG.

O uso de extração seqüencial em sedimentos aluviais pode diagnosticar processos geoquímicos relacionados à liberação de metais para o ambiente e vem sendo comumente utilizado para determinar o modo de ocorrência de metais em rejeitos de minas (Leinz et al., 2000). Alguns metais tóxicos como: Cd, As, Cu, Zn e Pb em sedimentos e solos de ambientes fluviais, produzem efeitos tóxicos e bioacumulativos na biota e em comunidades humanas (Dong et al., 2001). Os sedimentos de planícies de inundação podem ser considerados reservatórios de elementos-traço, cujas frações biodisponíveis podem ameaçar a qualidade de vida, induzindo perturbações do ecossistema e efeitos adversos à saúde humana (Gleyses et al., 2002). Por outro lado, a presença de frações como óxidos e hidróxidos de ferro com grande capacidade de captura de metais, em sedimentos de planícies de inundação pode reter e extrair grande quantidade de metais das águas fluviais, caracterizando um sistema natural de remediação. Isto tem despertado grande interesse para o entendimento do comportamento destes metais envolvendo o transporte,

mobilidade e retenção, principalmente em áreas de exploração de depósitos ricos em sulfetos, onde são freqüentes concentrações alarmantes dos metais supracitados. Neste contexto, a extração seqüencial tem como objetivos específicos: avaliar a mobilidade e biodisponibilidade geoquímica dos elementos-traço; compreender os mecanismos que controlam a fixação e liberação dos elementos-traço nos sedimentos de planícies de inundação; determinar a distribuição dos elementos-traço em diferentes fases minerais dos sedimentos e fornecer parâmetros de avaliação química do impacto ambiental provocada pela atividade mineral.

METODOLOGIA

A amostragem de sedimentos o ribeirão do Carmo (Fig. 1) foi realizada em cortes verticais nas escarpas das planícies de inundação ("cutbank") e terraços aluviais. Foi feita a descrição estratigráfica dos perfis numa escala de detalhe 1/10. As amostras foram individualizadas em estratos e fácies distintas por meio de diferenças texturais (granulometria e grau de arredondamento), composição mineralógica e estruturas sedimentares. Foram coletadas 130 amostras de sedimentos em 11 perfis de planícies de inundação e terraços aluviais do ribeirão do Carmo, desde Mariana até Acaiaca durante o período de seca. A análise da composição química total das amostras de sedimentos na fração menor que 0,063mm foram feitas por fluorescência de raios X (ED -XRF e WD - XRF).



Figura 1. Mapa de localização dos perfis de "cutbank" B1, B2 B3, B4, B5 e B6 e terraços T1, T2, T3 e T4, onde foram coletados os sedimentos diferenciados em fácies distintas.



Os metais provenientes principalmente de rejeitos de minerações antigas foram investigados através da extração seqüencial em 5 frações, na seguinte ordem: (1) metais presentes na fração solúveisl em água; (2) metais trocáveis associados a sítios de adsorção caracterizados por maior mobilidade, extraídos por solução de acetato de sódio 1M; (3) fração facilmente redutível com metais associados a oxi-hidróxidos de manganês e oxihidróxidos de ferro amorfos, extraídos com hidroxilamina (NH₂OH.HCl 0,2M+HNO₃ 0,01M); (4) fração redutível, os metais associados aos óxidos de ferro cristalinos foram extraídos com HCl 8M; (5) fração oxidável extraída com ácido nítrico 10% para os metais associados à matéria orgânica e sulfetos. Os metais Cu, Zn, As, Cd, Ni, Cr, Al e Mn em soluções foram analisados em ICP-OES Spectro Cirus CCD. As extrações foram correlacionadas com: características sedimentológicas das planícies de inundação ("cutbank") e terraços aluviais e composição geoquímica total, analisada por fluorescência de raios X.

RESULTADOS

FRAÇÃO TROCÁVEL

Metais extraídos com acetato de sódio incluem principalmente metais adsorvidos nas superfícies de argilas, matéria orgânica e, principalmente, em óxihidróxidos de ferro e manganês, por interações eletrostáticas. Tais metais podem ser liberados por processos de troca catiônica. Observa-se que os sedimentos dos perfis de "cutbank" B3 e B5 (Figura 2), apresentaram cerca de 6% do As total extraído nesta fração.



Figura 2. Correlação entre: a) perfil estratigráfico de B5 com definição das fáceis arenosas Mt e At com evidência de interferência antropogênica e Ct tecnogênica (fácies cascalhosa com presença de ferramenta); b) composição geoquímica vertical de Cu; c) composição geoquímica vertical de Zn; d) diagrama de extração seqüencial para Cu; e) diagrama de extração seqüencial para Zn.

FRAÇÃO SOLÚVEL

Cerca de 5,3% da concentração de Zn e 3,5% de Cu foram extraídas na fração solúvel, significando que estes elementos estão facilmente biodisponíveis em condições naturais, e podem ser solubilizados e remobilizados. A quantidade de Cu e Zn prontamente biodisponível na fração solúvel, associada principalmente às altas concentrações destes elementos, podem ser observadas em alguns perfis, como em B5 (Figura 3).



Figura 3. Correlação entre: a) perfil estratigráfico de T1 com definição de fácies arenosa M com estratificação cruzada, A com estratificação plano-paralela, F com laminação cruzada por ripples e D sem estruturas; b) composição geoquímica vertical de As; c) composição geoquímica vertical de Zn; d) diagrama de extração seqüencial para As; e) diagrama de extração seqüencial para Zn.



FRAÇÃO FACILMENTE REDUTÍVEL

A extração dessa fração foi feita em solução de hidroxilamina (0,2M) em ácido nítrico. Tal concentração foi eficiente para extração de cerca de 95% do Mn presente nos sedimentos. Assim sendo, os metais extraídos nesta fração, discutidos a seguir, estão principalmente presentes nas estruturas de óxi-hidróxidos de manganês e também em óxidos de ferro amorfos (Dong *et al.*, 2001, Gleizes *et al.*, 2002), que são mais facilmente redutíveis.

Os metais traços Cu e Zn apresentaram também quantidades expressivas solubilizados nesta fração, ou seja mais que 50% dos totais de Cu e Zn foram extraídos nesta fase, o que significa que quantidades apreciáveis destes elementos devem estar ligadas aos oxi-hidróxidos de manganês e oxi-hidróxidos de ferro amorfos. Como visto na figura 2 a quantidade de Cu e Zn extraída com hidroxilamina é bastante expressiva no perfil B5. A fácies At (arenosa tecnogênica) do perfil B5 é caracterizada por apresentar concentrações alarmantes de Cu e Zn, 2000mg/kg de Cu e 838 mg/kg de Zn. Cerca de 89% do Cu e 90% do Zn foram solubilizados nesta fração.

FRAÇÃO REDUTÍVEL

A eficiência de HCl na dissolução dos óxidos de ferro cristalinos torna-o recomendado para extração de metais associados a óxidos de ferro cristalinos, principalmente para sedimentos de rejeitos de minas (Leinz, 2000). Os As e Cd mostraram concentrações elementos extremamente elevadas na fração redútível. Considerando o procedimento de extração utilizado, observou-se que uma média de 95% do As total e 97% de Cd total presentes nos sedimentos aluviais de "cutbank" e terraços do Ribeirão do Carmo estão associados à fração redutível, onde prevalecem óxidos de ferro cristalinos (Figuras 2 e 3). Devem ser incluídos nesta fração, minerais de ferro secundários como a escorodita (FeAsO₄.2H₂O) e a goethita, que ao precipitar, retém o As em suas estruturas (Borba, 2002). Além desses minerais, os óxidos de ferro cristalinos como hematita e magnetita e também óxihidróxidos de alumínio são importantes nessa fase. Os arsenatos de ferro, a exemplo da escorodita, são descritos nas minas de Passagem de Mariana, da Serra de Ouro Preto (Borba, 2002) e da Serra de Antônio Pereira (Ribeiro, 1997) como produto de oxidação da arsenopirita e pirita. Nos sedimentos estudados, a escorodita e a goetita, identificadas por microscopia eletrônica acoplada com EDS, ocorrem com concentrações expressivas de As.

Com relação à presença de Cu e Zn na fração redutível, observou-se que 50% Cu total e 60% Zn total foram extraídos nessa fase. Como parte destes elementos foram também extraídos com hidroxilamina, podemos associar quantidades apreciáveis destes elementos a oxihidróxidos de ferro cristalinos e amorfos e oxi-hidróxidos de manganês. O Cr foi também, quase que na sua totalidade, extraído na fração redutível, com uma média de 87% de extração. Neste caso o Cr parece está associado, principalmente, aos oxi-hidróxidos de ferro e alumínio.

FRAÇÃO OXIDÁVEL

De acordo com Dong *et al.* (2001), a extração com 10% de ácido nítrico remove cerca de 95% da matéria

orgânica. Considera-se que a última fração, extraída com este forte oxidante, solubiliza metais complexados à matéria orgânica e contidos nos sulfetos, uma vez que os óxidos foram totalmente removidos na fase anterior. Desta forma, as concentrações relativamente baixas dos metais As, Cd e Cr, removidos nesta fração, mostraram que, em geral, a matéria orgânica e os sulfetos não exercem forte influência na distribuição de metais traço, o que se deve principalmente à pouca abundância de sulfetos e matéria orgânica nos sedimentos. Em todos os perfis é relativamente expressiva a quantidade de Zn solúvel nesta fração, cujo valor médio é de 3,5% de Zn. No perfil T1 mais de 20% de Zn e 5% de Cu totais ocorrem associados aos estratos relativamente ricos em matéria orgânica ou sulfetos (Figura 3).

CONCLUSÃO

Os resultados dos estudos de extração seqüencial mostraram que os metais Cu e Zn se apresentam preferencialmente nas frações biodisponíveis e estão associados, principalmente, às fases solúveis e aos óxihidróxidos de manganês e ferro amorfos. Já elementos como Cd, Cr e As apresentam-se associados às estruturas de óxidos de ferro cristalinos, dificilmente solubilizados sob condições naturais.

A alta concentração de Cu e Zn na fração facilmente redutível, em todas as amostras de sedimentos investigados, leva a considerar a possibilidade de solubilização e mobilização vertical destes elementos, principalmente ao longo dos depósitos de "cutbank" em períodos de inundação, quando condições redutoras são favorecidas. Os elementos Cu e Zn podem então contaminar as águas de superfície e subsuperfície, ou serem re-precipitados em fácies de sedimentos, onde prevalecem condições oxidantes. No caso da incorporação destes elementos na fase solúvel em águas espera-se, naturalmente, maior risco de contaminação de plantas, animais e do homem. Assim sendo, os sedimentos de planícies de inundação do ribeirão do Carmo atuam como fonte secundária de Cu e Zn para o sistema hídrico.

Os oxi-hidróxidos de ferro apresentam-se com grande capacidade de retenção de elementos-traço no ambiente secundário, principalmente As, Cd e Cr. Nos sedimentos de "cutbank", planícies de inundação e terraços aluviais, a retenção destes metais por oxi-hidróxidos de ferro ocorre tanto pelo processo deposicional de um sedimento originalmente já enriquecido nos metais acima como por processos de remobilização desses metais no interior de cada perfil. Tais remobilizações podem decorrer de variações das condições de oxidação-redução em função de variações do nível d'água.

A quantidade de oxi-hidróxidos de ferro e manganês e a grande capacidade destas fases minerais na retenção de metais como As, Cd, Cu, Zn e Cr favorecem a minimização do impacto ambiental esperado nas águas subterrâneas da superficiais е região e. possibilita a conseqüentemente, diminuição da incorporação pela biota, inclusive o homem, destes tóxicos, presentes em elementos concentrações alarmantes nos sedimentos aluviais do Ribeirão do Carmo.



REFERÊNCIAS

- Borba, R. P. 2002. Arsênio em Ambiente Superficial: Processos Geoquímicos naturais e antropogênicos em uma área de mineração aurífera. Tese de Doutorado. UNICAMP. São Paulo.113p.
- Dong D., Li Y, Zhang B., Hua X., Baohua Y. 2001. Selective chemical extraction and separation of Mn, Fe oxides and organic material in natural surface coatings: application to the study of trace metal adsorption mechanism in aquatic environments. Microchemical journal 69. 89-94 p.
- Leinz R. W., Stephen J. S., Desborough G. A., Briggs P. H. 2000. An Investigation of the Partioning of Metal in Mine Wastes using Sequential Extractions. International Conference on Acid Rock Drainage (ICARD 2000), vol II, p.1489-1499.1-11p.
- Gleyzes C Sylvaine T Astruc M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soil and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trends in analytical, vol 21, n 6, p 451-467.



AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA ELEMENTAR DE ARGILAS DE USO TERAPEUTICO

Sussa, F.¹, Silva P. S. C.², Mazzilli B. P.², Fávaro D. I. T.³

¹Graduando do Centro Educacional Nove de Julho, Rua Diamantina, 302, São Paulo.

²Centro de Metrologia das Radiações, Divisão de Radiometria Ambiental, IPEN, Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, SP,

pscsilva@ipen.br

³Centro do Reator de Pesquisa, Lab. Análise por Ativação Neutrônica/LAN, IPEN/CNEN Av. Prof. Lineu Prestes 2242, 05508-000, SP, defavaro@ipen.br

Palavras -chave: Argilas, Aplicações Farmacêuticas, Ativação Neutrônica, Composição elementar.

INTRODUÇÃO

O uso de argilas minerais com finalidades terapêuticas remonta à antiguidade. Existem registros de que o Homo Erectus e o H. Neanderthalensis usavam uma suspensão de minerais ferruginosos para curar ferimentos, aliviar irritações, bem como, para limpeza de pele. Estas últimas aplicações ainda hoje são amplamente usadas como também a utilização de argilas com finalidade antinflamatória (Lotti e Ghersetish, 1999; Viseras e Lopes Galindo, 1999; Carretero, 2002). Durante o renascimento surgiu a primeira Pharmacopeia (AA.VV., 1998b) que, entre outras drogas, classificou diferentes tipos de minerais e suas aplicações farmacológicas. Nesta época, também surgiam as primeiras Academias Científicas que documentaram os avanços da mineralogia com respeito à sua aplicação médico-farmacêutica. O desenvolvimento da cristalografia e mineralogia durante o século XX foi de grande importância quanto às aplicações cosméticas e farmacêuticas dos minerais. Atualmente, os principais minerais usados com finalidades antinflamatórias, farmacológicas e cosméticas são os argilominerais, que são empregados amplamente como princípio ativo ou como excipiente em formulações farmacêuticas, em spas e clínicas estéticas. Poucos dados existem em literatura sobre composição elementar de argilas utilizadas com esta finalidade no Brasil, no que se refere às concentrações de elementos potencialmente tóxicos tais como os metais pesados.

O objetivo deste trabalho é avaliar a composição elementar de metais e elementos traços em argilas comerciais usadas com finalidade estética e farmacêutica.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram escolhidos para esta avaliação preliminar os tipos mais comuns de argilas encontradas em farmácias de manipulação, chamadas de argila verde (AgV) e argila branca (AgB). As amostras foram analisadas empregando-se a técnica de análise por ativação neutrônica (AAN).

A AAN é uma técnica bem estabelecida que tem sido amplamente utilizada na determinação, tanto de elementos maiores e menores, como de elementos traços em amostras geológicas. Suas principais vantagens são determinação simultânea de vários elementos com alta sensibilidade para níveis de concentração da ordem de ppm e ppb, sua especificidade e seletividade (Chattopadhyay e Katz, 1978; Madaro e Moauro, 1987; Crespi *et al.*, 1993). As determinações por AAN efetuadas neste estudo, foram realizadas irradiando-se as amostras por um período de 16h sob um fluxo de nêutrons de 10^{12} ncm⁻²s⁻¹ no reator IEA-R1 do IPEN. As atividades induzidas foram calculadas pelo método comparativo e a contagem foi feita utilizando-se um detector de Ge hiperpuro *Intertechnique*, com resolução de 2,1keV para o pico de 1332keV do 60Co. A análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa *Interwinner*.

Para a irradiação, tomou-se aproximadamente 150mg de amostra, que foi acondicionada em sacos de polietileno e envoltas em papel alumínio. As contagens para determinação de As, Br, K, La, Nd, Na, Sb, Sm, Tb e U foram feitas uma semana após a irradiação e para as determinações de Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Lu, Rb, Sc, Ta, Th, Yb, Zn e Zr, uma semana após a primeira contagem. Como padrões, foram utilizados os materiais de referência Soil-7 (IAEA) e MAG-1 (NIST) que possuem valores certificados e/o de informação para todos os elementos analisados neste trabalho (Larizzatti *et al*, 2001).

O teor de umidade foi determinado pela diferença de massa das amostras, obtida por pesagem, antes de após um período de 24h em estufa a 65°C. A perda ao fogo foi determinada pela diferença de massa das amostras, obtida antes de depois de um período de 2h em mufla a 800°C.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 mostra os resultados obtidos para a irradiação das argilas branca e verde. As amostras foram analisadas em duplicata e o resultado apresentado referese ao valor médio obtido e os erros associados referem-se à propagação de erros. Pode-se observar que as argilas analisadas diferem significativamente quanto ao conteúdo de As, Co, Cr, Cs, Fe, K, Rb, Sb, Sc, Th, U, Zn e Zr, cujas concentrações são mais elevadas nas argilas verdes, enquanto que a argila branca apresenta maiores concentrações de Ba, Br e Na.

A argila branca apresentou um pH de 8,05 e a argila branca um pH de 7,58 medidos para um razão de 1:2,5 em água deionizada. As duas amostras apresentaram o mesmo teor de perda ao fogo (17%) no entanto, o teor de umidade na argila branca foi de 0,8% e na argila verde de 7,0%.



Uma propriedade fundamental para que um produto seja usado com fim farmacêutico é que seja quimicamente inócuo. Além disso, a presença de determinados elementos (As, Cd, Hg, Se, Sb, por exemplo), mesmo em pequenas quantidades, oferece um risco potencial devido a sua toxicidade (Reimann and de Caritat, 1998). Mascolo *et al.* (2004) encontraram quantidades significativas de As e Se em urina de ratos após ingestão de argila. Dados toxicológicos sobre os demais elementos são escassos na literatura para argilas comerciais de uso farmacêutico.

Para comparação, na tabela 1 também são apresentados os valores médios para crosta (VMC), de acordo com Turekian e Wedephol (1961). Pode-se observar que a argila verde apresenta teores mais elevados do que a média da crosta para os elementos Ce, Cs, Rb, Ta, Th, U, Zn e Zr, enquanto que na argila branca observam-se valores mais elevados de Ce, Nd e Ba. Desta forma, a argila branca é mais enriquecida em metais alcalinos e Ba e argila verde apresenta maiores teores de metais de transição. A maior quantidade de água presente na argila verde pode estar relacionada ao fato desta formar complexos mais estáveis com os metais de transição que apresentam número de coordenação maior que os apresentados pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Também para efeito de comparação, na tabela 1 são apresentados valores obtidos por Viseras e Lopes-Godinho (1999) para argilas comerciais encontradas em farmácias de manipulação na Espanha. Neste caso, as argilas nacionais apresentaram maiores concentrações de elementos terras raras, Th, U, Zn, Zr, Co, Rb, Cs e Ba.

Tabela 1: Concentrações obtidas na análise da argila verde (AgV) e argila branca (AgB), em mg g⁻¹, exceto onde indicado %. VMC representa o valor médio da crosta, PHC e PHR correspondem a argilas comercializadas em farmácias de manipulação da Espanha.

	A	gV	А	gB	VMC	РНС	PHR
As	8,0	±0,5	1,9	±0,2	13		
Ba	380	±22	2208	±105	580	143	125
Br	0,6	±0,1	2,3	±0,1	4		
Ce	109	±6	133	±7	59	41,8	43,1
Со	18,4	±0,6	0,85	±0,03	19	4,5	6,8
Cr	67	±5	27	±2	90	122,6	153,2
Cs	12,0	±0,7	6,3	±0,3	5	3,0	3,2
Eu	1,65	±0,09	1,47	±0,08	1	0,9	0,8
Fe(%)	5,7	±0,1	0,229	±0,005			
Hf	2,3	±0,1	2,6	±0,1	2,8	1,9	1,0
K(%)	3,1	±0,3	0,9	±0,3			
La	50	±1	66	±2	92	22,9	23,5
Lu	0,45	±0,02	0,30	±0,01	0,7	0,3	0,3
Na	795	±13	2870	±130			
Nd	38	<u>±</u> 9	44	±10	24	21,2	21,6
Rb	224	<u>±</u> 9	100	±4	140	47,0	41,9
Sb	1,11	±0,08	0,38	±0,04	1,5		
Sc	16,7	±0,4	3,20	±0,07	13	9,3	10,1
Sm	8,4	±0,2	7,4	±0,4	6,4	3,9	4,1
Та	1,4	±0,2	3,6	±0,5	0,2	0,6	0,6
Tb	1,0	±0,2	0,4	±0,1	1	0,5	0,6
Th	18	±1	9,4	±0,5	12	6,8	6,5
U	5,6	±0,4	2,6	±0,3	3,7	2,0	2,4
Yb	3,0	±0,2	2,7	±0,1	2,6	1,7	2,0
Zn	121	±5	21	±1	95	90,5	96,2
Zr	192	±28	109	±14	160	66	55

CONCLUSÕES

Foram analisados dois tipos de argilas comerciais por análise por ativação neutrônica, chamadas argilas verde e branca, podendo-se concluir que elas diferem significativamente quanto ao de As, Co, Cr, Cs, Fe, K, Rb, Sb, Sc, Th, U, Zn e Zr, cujas concentrações são mais elevadas nas argilas verdes, enquanto que a argila branca apresenta maiores concentrações de Ba, Br e Na. Enquanto a argila branca é mais enriquecida em metais alcalinos e Ba e argila verde apresenta maiores teores de metais de transição. Trabalhos futuros serão realizados incluindo-se outros tipos de argilas bem como um estudo



da disponibilidade para trocas químicas dos elementos de interesse devido ao fato das argilas minerais serem usadas com finalidades terapêuticas, farmacológicas e estéticas, administradas oral ou topicamente, ou ainda, como excipiente em medicamentos. É importante ressaltar que não existem limites críticos estabelecidos para ingestão oral ou cutânea para muitos elementos presentes em sua constituição, desta forma, torna-se importante o estudo detalhado da composição de argila vendidas em farmácias de manipulação com as finalidades acima citadas.

REFERÊNCIAS

- Carretero, M. I. 2002. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review. Applied Clay Science 21: 155–163.
- Chattopadyay, A. & Katz, S. 1978. Determination of 22 elements in geological samples by instrumental neutron activation analysis. J. of Radioanl. Chem. 46: 321 332.
- Crespi, V. C.; Genova, N. Tositti, L. Tubertini, O.; Oddone, ,. Meloni, S. and Berzero, A. 1993. Trace element distribution in antartic sediments by neutron activation analysis. J. Radioanl. Chem. Articles 168: 107 – 114.
- Larizzatti, F.E.; Fávaro, D.I.T.; Moreira, S.R.D.; Mazzilli, B.P.; Piovano, E.L. 2001. Multielemental Determination by

Instrumental Neutron Activation Analysis and Recent Sedimentation Rates using Pb-210 Dating Method at Laguna Del Plata, Córdoba, Argentina. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 249(1), 263-268.

- Lotti, T., Ghersetich, I. 1999. Peolidi: Trattamento dermatocosmetologico termale emergente. Abstracts Simposio "Argille per fanghi peloidi termali e per trattamenti dermatologici e cosmetici", Montecatini Terme. Gruppo Ital. AIPEA.
- Mascolo,N, Summa, V. Tadeo, F. 2004. In vivo experimental data on the mobility of hazardous chemical elements from clays. Applied Clay Science 25: 23–28
- Madaro, M. and Moauro, A. 1987. Comparison of major and trace components of chinese and Canadian soils. J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 114: 337 343.
- Reimann, C., de Caritat, P., 1998. Chemical Elements in the Environment. Springer-Verlag, Berlin, p. 398.
- Turekian, K.K., Wedephol, K.H. 1961. Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. Geol. Soc. Am. Bull. 72, 175–192.
- Viseras, C., López-Galindo, A. 1999. Pharmaceutical applications of some spanish clays (sepiolite, palygorskite, bentonite): some preformulation studies. Appl. Clay Sci. 14, 69–82.
- AA.VV. 1998b. British Pharmacopoeia. Vol. I y II. Ed. Stationery Office, Health Ministers, London, 2166 pp.



HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA LAGOA DE BAIXO, PÓLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ – RN, BRASIL: EVOLUÇÃO AMBIENTAL DE COMPOSTOS ALIFÁTICOS E POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Mendes, F.S. & Melo Júnior, G.

Programa de Pós-Graduação em Química/Dept. Química; Laboratório de Geoquímica Ambiental/Depto. Geologia, UFRN, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Campus Universitário, 59.078-970 / Natal, RN – Brasil; mendes@ufrnet.br; germano@geologia.ufrn.br

Palavras-chave: hidrocarbonetos, contaminação, razões, degradação, toxicidade

INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados, apesar de todos os procedimentos e técnicas de proteção ambiental, são freqüentemente descobertos como contaminantes no meio ambiente. Tal fato se deve a sua forma de exploração e volume elevados, além da localização dos campos produtores que são geralmente em áreas de alto risco.

O Pólo Industrial de Guamaré (PIG) está localizado no município de Guamaré no Estado do Rio Grande do Norte (Fig. 1). Reúne todo o petróleo e gás natural produzido em terra e em mar na Bacia Potiguar (RN e CE), sendo ali feito o seu processamento primário e a produção de alguns derivados, antes da distribuição para outros locais. Por 16 anos (1986 a 2002), as águas de formação associadas ao petróleo, após tratamento adequado, foram descartadas pela estação de tratamento de efluentes (ETE) na Lagoa de Baixo, situada na parte leste do PIG. Entretanto, embora recebendo águas devidamente tratadas, o referido sistema lacustre acumulou quantidades mensuráveis de hidrocarbonetos de petróleo. Por conseguinte, nos últimos seis anos, a Lagoa de Baixo vem passando por um programa de recuperação ambiental, conduzido pela PETROBRAS e

CENPES, em parceria com universidades da região. Faz parte desse programa o monitoramento qualitativo e quantitativo de parâmetros físicos, químicos e biológicos, incluindo metais e hidrocarbonetos nas águas e sedimentos de fundo da lagoa e do seu canal de escoamento em direção à região estuarina do Rio Aratuá.

O presente estudo dá continuidade aos trabalhos de pesquisa que vem sendo realizados na Lagoa de Baixo, objetivando avaliar a evolução dos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos de fundo do referido corpo lêntico. Numa primeira etapa de coleta, realizada em outubro/2002, foram amostradas cinco estações (Melo Jr. et al., 2003). A etapa objeto deste estudo foi realizada em maio/2003 e contemplou amostras de dez estações, obtendo-se, portanto, melhor representatividade dos dados no espaco geográfico da citada lagoa. No conjunto das duas coletas, pretende-se acompanhar a capacidade de degradação espontânea dos componentes do petróleo, avaliando assim, o potencial de autodepuração do sistema lagunar em estudo, de forma a subsidiar possíveis medidas subseqüentes de mitigação que venham a ser adotadas para o referido sistema hídrico.



Figura 1. Localização da área de estudo no Estado do Rio Grande do Norte, do Pólo Industrial de Guamaré, do canal de escoamento para o estuário do Rio Aratuá e das estações de amostragem na Lagoa de Baixo (A a J).



CONSIDERAÇÕES SOBRE A ÁREA

Geologicamente a região é constituída por rochas do Grupo Barreiras e da Formação Jandaíra (Mont'Alverne et al., 1998). O clima reinante é semi-árido e os solos predominantes são Areias Quartzosas Distróficas. O relevo é caracterizado por altitudes inferiores a 100m (IDEMA, 2004). A Lagoa de Baixo tem uma área de aproximadamente 0,4km² e faz parte de um sistema hídrico característico da hidrografia regional, formado por outras lagoas (Cajarana, Salgada, Doce e Seca) e por riachos temporários. Com a suspensão em 2002 do descarte de efluentes na Lagoa de Baixo, esse corpo lêntico tem como alimentador principal atual apenas o riacho intermitente que aporta em suas cabeceiras (parte sul; Fig. 1), possuindo uma única saída de escoamento (parte norte; Fig. 1). Segundo os critérios de salinidade, suas águas enquadram-se no tipo salobro. Com a interrupção do aporte do excedente de efluentes da ETE combinada ao clima em que a Lagoa de Baixo está incluída, este corpo hídrico vem apresentando significativa redução em seu volume de água.

MATERIAIS E MÉTODOS

A figura 1 mostra, também, a localização das dez estações amostradas para sedimentos de fundo. Estas estações foram dispostas de modo a permitir o conhecimento da distribuição dos hidrocarbonetos nos sedimentos do referido corpo hídrico. As amostras foram coletadas com amostrador do tipo van Veen de aço inoxidável, representando, portanto sedimentos superficiais do fundo do corpo de água. Imediatamente após cada coleta, o material foi homogeneizado e colocado em refrigeração (~0°C) até o momento das análises. Nas dez estações a profundidade da lâmina d'água variou de 0,20m (estação D) até 3,30m (estação J), com média de 1,63m. No laboratório foram realizados procedimentos padrões que culminaram nas análises cromatográficas GC-FID dos compostos alifáticos alcanos normais (C11 a C36), isoprenóides (pristano e fitano) - e da mistura complexa não resolvida (MCNR), além da obtenção dos valores dos hidrocarbonetos resolvidos (HR) e dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), e por cromatografia GC-MS para análise dos policíclicos hidrocarbonetos aromáticos (HPAs) alquilados e não alquilados - naftaleno (Naf), acenaftileno (Acl), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), dibenzotiofeno (DbT), fluoranteno (Fla), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cris), benzo[b]fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo[a]pireno (BaP), perileno (Per), dibenzo[a,h]antraceno (DahA), indeno[1,2,3-c,d]pireno (IcdP) e benzo[ghi]perileno (BghiP).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 1 apresenta o sumário numérico dos resultados analíticos nas dez amostras do presente estudo. Esses serão discutidos a seguir de acordo com os grupos de hidrocarbonetos e razões diagnósticas. Os HR, os HTP, a MCNR, a Σ n-alcanos e a Σ HPAs (alquilados e não alquilados) apresentaram concentrações anormalmente elevadas se comparadas a outros estudos similares, tais como os de Zheng & Richardson (1999) e Readman *et al.* (2002) atestando o enriquecimento dos sedimentos de fundo da lagoa, causado pelo descarte de efluentes tratados.

Tabela 1. Sumário numérico dos parâmetros analisados nas 10 amostras do presente estudo, mostrando os valores mínimos (V.min), máximos (V.máx) e médios (X.méd). Os referidos valores estão apresentados em μg/kg.

Parâmetro	V.min	V.máx	X.médio
HR	10908,78	1070683,00	288537,69
HTP	144521,21	10293605,85	2475088,92
MCNR	129772,00	9222922,85	2214484,58
Σn-alcanos	2056,25	101093,50	25674,87
ΣHPAs	211,99	80009,39	21668,34

A distribuição geográfica dos teores na área da lagoa revela dois focos de enriquecimento de hidrocarbonetos de petróleo (Fig. 2): o primeiro na porção centro-oeste, próximo, portanto, a ponto de descarte dos efluentes e o segundo na porção centro-sul da lagoa. Três fatores principais controlam a distribuição desses parâmetros:

(i) Precipitação diferenciada dos hidrocarbonetos alcançando o substrato, o qual é função da dinâmica de massa sólida e líquida nos diferentes pontos da lagoa (ação dos ventos; fluxo preferencial da água na lagoa, ação de eventuais correntes de pequena amplitude, etc.); (ii) Variação na intensidade do intemperismo físico, químico e micróbiológico atuando nos hidrocarbonetos inicialmente presentes nas águas e subseqüentemente precipitados nos sedimentos de fundo;

(iii) Variação da natureza dos sedimentos no fundo da lagoa. Com relação a este fator, é reconhecido na literatura que sedimentos enriquecidos em matéria orgânica e argilominerais são capazes de fixar hidrocarbonetos, dentre outras substâncias (Manahan, 1994; Baird, 1999).





Figura 2. Mapa de isoteores do parâmetro hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) expondo os principais focos de enriquecimento.

Os n-alcanos C12 a C36 e os isoprenóides estão presentes em pelo menos uma das 10 amostras, ao passo que o homólogo C11 mostrou-se abaixo do limite de detecção (LD) em todas as 10 amostras. No caso dos HPAs, tanto os petrogênicos como os pirogênicos foram observados em todas as estações, excetuando o perileno (origem pirogênica e/ou biogênica) (Melo Jr. *et al.*, 2003; Tolosa *et al.*, 2004), o qual não foi detectado com concentração acima do LD do método analítico utilizado

(01µg/kg). A figura 3 mostra a distribuição dos n-alcanos C12 a C36 nas estações onde ocorre caracteristicamente à situação de maior preservação (estação D) e de menor preservação (estação F) dos hidrocarbonetos. Nesses gráficos observa-se que a representação desses 26 nalcanos nas amostras é muito diferente entre si, ocorrendo amostras em que quase todos os n-alcanos se fazem presentes (caso da estação D) e amostras em que apenas parte dos 26 n-alcanos se faz presente (caso da estação F).



Figura 3. Gráficos de barras expondo as concentrações dos respectivos n-alcanos nas estações de amostragem D (mais preservada) e F (menos preservada).



Os HPAs apresentaram um perfil de distribuição relacionado ao grau de alquilação de cada família, conforme descrito em Wang & Fingas, 2003: C0<C1<C2<C3<C4. A figura 4 mostra a distribuição dos HPAs nas estação D, a qual se apresenta dentre as outras a mais preservada, e a estação J que é a que se apresenta com o maior estado de degradação. A distribuição dos



referidos compostos nas amostras são similares, expondo

a ausência de determinados HPAs em todas as estações de amostragem. A degradação dos hidrocarbonetos é evidenciada pelos perfis de formato ascendente das famílias dos HPAs não alquilados e seus respectivos alquilados, confirmando o estágio de degradação mais avançado sobre os HPAs de menor grau de alquilação em todas as amostras.



Figura 4. Gráficos de barras expondo as concentrações dos respectivos HPAs alquilados e não alquilados nas estações de amostragem D (mais preservada) e J (menos preservada).

Esse comportamento pode ser explicado por variações no grau de degradação sofrida pelos hidrocarbonetos em diferentes pontos do assoalho da lagoa. Nesse cenário, a estação D, mais próxima do ponto de descarte dos efluentes, corresponde ao material com menor intensidade de degradação, exibindo um perfil de hidrocarbonetos que estaria reproduzindo a mistura dos diferentes óleos que se fizeram presentes nos efluentes descartados ao longo de 16 anos. Em contrapartida, as demais estações correspondem a diferentes níveis do de decomposição hidrocarbonetos processo dos descartados, o qual consomem preferencialmente alguns destes em relação aos demais, a medida em que os mesmos se deslocam no assoalho da lagoa e, ao mesmo tempo, interagem com os sedimentos.

A evolução da degradação do petróleo promove o predomínio de compostos com estruturas mais complexas, elevando assim a concentração de MCNR em relação à HR (Commendatore et al., 2004). A razão MCNR/HR exibiu uma distribuição de valores que a partir da estação D (porção oeste da lagoa) se mostraram crescentes, atestando o progresso da degradação do óleo na direção da porção leste da lagoa. O Índice de Preferência de Carbono (IPC 24-34) apresentou os menores valores na porção oeste da lagoa, o que caracteriza predomínio de hidrocarbonetos petrogênicos em comparação com a porção leste do referido corpo hídrico. A razão entre o pristano e o fitano (Pris/Fit) expôs valores que estão de acordo com o contexto ambiental estudado, indicando a contaminação por petróleo (oeste da lagoa) com possível contribuição biogênica (leste da lagoa).

As razões: Σ HPAs(2+3)_{A+NA}/ Σ HPAs(4+5+6)_{A+NA} (Razão entre a soma dos HPAS de 2 e 3 anéis alquilados e não alquilados e a soma dos HPAs de 4, 5 e 6 anéis alquilados e não alquilados); BaA/Cri (Razão entre o benzo(a)antraceno e o criseno); Naf3/Fen2 (Razão entre o naftaleno com grau de alquilação 3 e o fenantreno grau de alquilação 2); e Σ Cri/ Σ Fen (Razão entre a soma dos crisenos alquilados e não alquilados e a soma dos fenantrenos alquilados e não alquilados), caracterizaram uma predominância de HPAs petrogênicos (2 e 3 anéis) na porção oeste da lagoa se comparada a porção leste. Este fato fortalece a convicção de que a porção oeste da Lagoa de Baixo apresenta concentrações de hidrocarbonetos de petróleo mais conservadas que a porção leste do referido corpo hídrico.

ANÁLISE DA TOXICIDADE CAUSADA PELOS HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Devido à ausência de valores limitantes específicos na legislação brasileira para a avaliação da qualidade ambiental dos sedimentos e dos efeitos biológicos adversos relativos às concentrações de HPAs no referido compartimento ambiental, os valores de concentração utilizados para efeito de comparação no presente estudo foram os referentes aos das pesquisas de Long *et al.* (1995) e da agência *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA, 1999).

Utilizando-se os limites de concentração dos estudos supracitados, os quais quando superados ocasionam freqüentemente efeitos adversos nos sistemas biológicos (Tam *et al.*, 2001), observou-se que: Os HPAs Ace, Acl, Ant, Cri, Flu, Naf, Naf2 (naftaleno com grau de alquilação 2), Fen, Pir, BaA, BaP, DahA e Fla e a Σ HPAs BPM (soma do HPAs de baixo peso molecular), Σ HPAs APM (Soma do HPAs de alto peso molecular) e Σ HPAs NA (soma dos HPAs não alquilados) expuseram nas amostras de sedimento de fundo da lagoa concentrações em que efeitos toxicológicos podem ser observados no referido sistema ambiental.



CONCLUSÕES

Constata-se que o uso da Lagoa de Baixo como local de descarte de efluentes oriundos dos processos industriais do PIG resultou na acumulação de quantidades mensuráveis de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos de fundo. Esses hidrocarbonetos sofrem diluição e degradação física, química e microbiológica à proporção que migram no assoalho do referido corpo hídrico, conferindo a porção oeste da lagoa (próxima ao ponto de descarte) a área em que os hidrocarbonetos de petróleo estão mais preservados, enquanto que na porção leste esses compostos se apresentam mais degradados. Entretanto, alguns HPAs e a Σ HPAs mostraram concentrações que podem causar efeitos tóxicos sobre a biota da lagoa de Baixo.

A suspensão do descarte de efluentes no ano de 2002, o reforço da adoção de medidas de recuperação ambiental e a própria capacidade de recuperação espontânea demonstrada neste trabalho resultarão no retorno gradativo às condições do equilíbrio ecológico desejado, a ponto de, no futuro, essa lagoa vir a registrar concentrações insignificantes de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos de fundo.

AGRADECIMENTOS

Os recursos para a execução deste trabalho vieram da FINEP/CTPETRO. A PETROBRAS possibilitou o acesso à área e o apoio logístico para a amostragem.

REFERÊNCIAS

- Baird, C. 1999. Environmental Chemistry. 2^a Ed., W.H. Freeman and Company, New York, 602 p.
- Commendatore, M.G. & Esteves, J.L., 2004. Natural and anthropogenic hydrocarbons in sediments from the Chubut River (Patagonia, Argentina). Marine Pollution Bulletin, 48: 910–918

- Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente (IDEMA). 2004. Informativo Municipal. Características Fisiográficas do Mun. de Guamaré. Estado do RN / Brasil.
- Long, E.R.; MacDonald, D.D.; Smith, S.L.; Calder, F.D. 1995. Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. Environmental Manangement, 19: 81-97.
- Manahan, S.E. 1994. Environmental Chemistry. 6^ª Ed., W.H. Lewis Publishers, London, 811 p.
- Melo Jr, G.; Mendes, F.S.; Costa, C.E.F.S. 2003. Evolução de Hidrocarbonetos de Petróleo na Lagoa de Baixo, Pólo Industrial de Guamaré - RN. XX Simpósio de Geologia do Nordeste, Fortaleza – CE, Boletim nº 18, p 58.
- Mont'Alverne, A.A.F., Jardim de Sá, E.F.; Derze, G.R.; Dantas, J.R.A.; Ventura, P.E.D.; Matos, R.M.D.; Oliveira, D.C.; Rego, J.M.; Monteiro, E.T.; Dantas, J.R.A.; Xavier, C.B. & Hollanda, M.H.B.. 1998. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte (1:500.000). MME / DNPM, UFRN, Petrobrás e Governo do Estado do RN. Natal RN, Brasil.
- NOAA. 1999. Sediment Quality Guidelines Developed for the Nation. Status and Trends Program. U.S. Nation. Oceanic and Atmosph. Administration, USA, 12 p.
- Readman, J.W.; Fillmann, G.; Tolosa, I.; Bartocci, J.; Villeneuve, J.P.; Catinni, C.; Lee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. Marine Pollut. Bull., 44: 48–62.
- Tam, N.F.Y.; Kea, L.; Wang, X.H.; Wong, Y.S., 2001. Contamination of Polycyclic Aromatics Hydrocarbons in Surface Sediments of Mangrove Swamps. Environmental Pollutions, 114: 255-263.
- Tolosa, I.; de Mora, S.; Sheikholeslami, M.R.; Jean-Pierre Villeneuve, J.P.; Bartocci, J. & Cattini, C., 2004. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in coastal Caspian Sea sediments. Marine Pollution Bulletin, 48: 44–60.
- Wang, Z & Fingas, M.F., 2003. Development of Oil Hydrocarbon Fingerpriting and Identification techniques. Marine Pollution Bulletin, 47, 423–452.
- Zheng, G.J. & Richardson, B.,1999. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in Hong Kong marine sediment. Chemosphere, 38: 2625–2632



ESTUDO DOS BIOMARCADORES DE PETRÓLEO EM SEDIMENTOS DE FUNDO DA LAGOA DE BAIXO, PÓLO INDUSTRIAL DE GUAMARÉ – RN / BRASIL

Mendes, F.S. & Melo Júnior, G.

Pós-Graduação em Química/Depto. Química, Lab. Geoquímica Ambiental/Depto. Geologia, UFRN, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Campus Universitário, 59.078-970, Natal, RN, Brasil, mendes@ufrnet.br, germano@geologia.ufrn.br

Palavras-chave: Biomarcadores, Contaminação, Razões, Degradação.

INTRODUÇÃO

O Pólo Industrial de Guamaré (PIG) está localizado no município homônimo no Estado do Rio Grande do Norte (Fig. 1), e é operado pela PETROBRAS, reunindo todo o petróleo e gás natural produzido em terra e em mar na Bacia Potiguar (RN e CE). Por 16 anos (1986 a 2002), as águas de formação associadas ao petróleo, após tratamento adequado, foram descartadas na Lagoa de Baixo, situada na parte leste do Pólo. Porém, apesar dos efluentes terem sido descartados de acordo com a legislação vigente, a referida lagoa acumulou quantidades mensuráveis de hidrocarbonetos de petróleo. Devido ao contexto supracitado, a Lagoa de Baixo vem passando por um programa de recuperação ambiental, conduzido pela PETROBRAS e CENPES, em parceria com universidades da região. Faz parte desse programa o monitoramento qualitativo e quantitativo de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos, abrangendo metais e

hidrocarbonetos nas águas e sedimentos de fundo da lagoa e do seu canal de escoamento em direção à região estuarina do Rio Aratuá. O presente estudo é uma continuidade dos trabalhos de pesquisa realizados no referido corpo hídrico (Melo Jr. et al., 2003), e nele estão sumarizados aspectos ligados à distribuição dos alcanos cíclicos de petróleo, também chamados de biomarcadores de petróleo, nos sedimentos de fundo da Lagoa de Baixo. Os biomarcadores são compostos orgânicos detectados na geosfera que possuem estruturas distintas e são caracterizadas pela ocorrência restrita, origem específica, estabilidade molecular e concentrações adequadas para detecção analítica. Os alcanos cíclicos utilizados neste estudo, são moléculas que comumente fazem parte da constituição do óleo cru e são historicamente utilizados para se obter informações entre as quais a identificação da origem e dos processos de degradação da matéria orgânica, bem como do petróleo e seus derivados.



Figura 1. Localização da área de estudo no Rio Grande do Norte, do Pólo Industrial de Guamaré e das estações de amostragem na Lagoa de Baixo (A, C, D, G e J).

(

OBJETIVO

O objetivo principal deste estudo é a formação de um banco de dados para que se possa acompanhar a capacidade de degradação espontânea dos componentes do petróleo, avaliando assim a capacidade de autodepuração do sistema lagunar em foco, de forma a subsidiar possíveis medidas subseqüentes de mitigação que venham a ser adotadas para o referido sistema hídrico.

CONSIDERAÇÕES SOBRE A ÁREA

A região é geologicamente constituída pelo Grupo Barreiras e a Formação Jandaíra, aflorando calcários em vários trechos (Mont'Alverne et al. 1998). O clima é semi-árido e os solos predominantes são os de Areias Quartzosas Distróficas. A hidrogeologia é caracterizada pelo Aqüífero Barreiras (IDEMA, 2004). A Lagoa de Baixo faz parte de um sistema de lagoas e alguns riachos temporários. Atualmente, este corpo hídrico é aportado naturalmente apenas por drenagens fluviais intermitentes (sul da lagoa, Fig. 1), possuindo uma única saída de escoamento (norte da lagoa, Fig. 1). Porém, no passado, este corpo lêntico também recebia efluentes tratados da estação de tratamento do PIG, ação hoje suspensa. A Lagoa de Baixo tem uma área de aproximadamente 0,4km² e suas águas enquadram-se, segundo os critérios de salinidade, em águas do tipo salobro.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Fig. 1 mostra a localização das cinco estações amostradas para sedimentos de fundo. Estas estações foram dispostas de modo a permitir o conhecimento da distribuição dos biomarcadores de petróleo nos sedimentos do referido corpo hídrico. A profundidade da lâmina d'água nas estações da lagoa variou de 0,20m (estação D) até 3,30m (estação J), com média de 1,63m (maio/2003). As amostras foram coletadas com amostrador do tipo van Veen de aço inoxidável, representando sedimentos superficiais do fundo do corpo de água. Imediatamente após cada coleta, o material foi homogeneizado, acondicionado em frascos de vidro com tampa rosqueável (1,01) e colocado sob refrigeração (~0°C) até o momento das análises. No laboratório foram realizados procedimentos padrões que culminaram nas análises cromatográficas GC-MS de forma a caracterizar os biomarcadores através do monitoramento seletivo de íons (m/z=191 para Terpanos: tricíclicos tetracíclicos e pentacíclicos; m/z=217 para Esteranos: esteranos, diasteranos, colestanos, ergostanos e estigmastanos).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O descarte de efluentes na Lagoa de Baixo ocasionou o enriquecimento de hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos de fundo do referido corpo hídrico, gerando uma distribuição geográfica de seus teores na área da lagoa. Os biomarcadores identificados neste estudo tendem a se concentrar na porção sul da Lagoa de Baixo. Esta tendência pode ser explicada por três fatores diferenciada principais: Precipitação (i) dos hidrocarbonetos alcançando o substrato (dinâmica de massa sólida e líquida nos diferentes pontos da lagoa); (ii) Variação na intensidade do intemperismo físico, químico e micróbiológico atuando nos hidrocarbonetos; (iii) Variação da natureza dos sedimentos no fundo da lagoa enriquecimento em matéria orgânica e argilominerais, dentre outras substâncias (Manahan, 1994; Baird, 1999).

A tabela 1 apresenta o sumário numérico das famílias de biomarcadores de petróleo no presente estudo [Tricíclicos terpanos (Tt), Tetracíclicos terpanos (Tet) Pentacíclicos triterpanos (Pt) e Esteranos (Est)]. As amostras de sedimento expuseram o predomínio dos Pentacíclicos triterpanos, seguidos pelos Esteranos e Tricíclicos terpanos, e em menor concentração os Tetracíclicos terpanos. A Fig. 2 mostra os cromatogramas da amostra da estação A, os quais possuem uma configuração característica a todas as estações de amostragem, variando apenas as concentrações dos compostos identificados de estação para estação.

Os resultados das amostras de sedimento de todas as estações mostraram uma predominância de compostos Tricíclicos terpanos com relação aos Tetracíclicos terpanos. Os Terpanos tricíclicos tiveram como dominantes os compostos C21 e C23, seguidos por C20 e C24 (Fig. 2). Freqüentemente as análises de óleo cru produzem fragmentogramas da razão m/z 191 apresentando picos máximos do C23 com C24 ou C21 como segundo pico dominante (Hunt, 1996). Os Tetracíclicos terpanos tiveram como representante nos resultados das análises das amostras de sedimento o C24-17, 21-*seco*-hopano. As maiores composto concentrações da série dos tricíclicos e dos tetracíclicos ocorreram na porção sul da lagoa.

Tabela 1. Sumário numérico das famílias de biomarcadores analisados nas cinco amostras do presente estudo, apresentando os valores mínimos (V.min), valores máximos (V.máx), valores médios (X.méd) e totais de suas referidas

concentrações (µg/kg).								
Biomarc.	V.mín	V.máx	X.méd	Total				
Tt	367.664	497.929	437.454,6	2.187.273				
Tet	17.660	21.883	19.208,4	96.042				
Pt	638.459	1.127.879	797.618,8	3.988.094				
Est	491.213	813.704	608.311,8	3.041.559				
Concentraç	ão Total de l	9312	2.968					





Figura 2. Cromatogramas da amostra da estação A apresentando a distribuição dos Terpanos tricíclicos e pentacíclicos (m/z 191) e dos Esteranos (m/z 217).

A distribuição de teores dos Pentacíclicos triterpanos revela uma característica de localidades influenciadas por atividades petrolíferas. Os compostos identificados da série dos hopanos apresentaram como configuração predominante a $\alpha\beta$, caracterizando origem petrogênica do óleo analisado nos sedimentos das cinco estações (Medeiros & Bícego, 2004). O composto dominante da citada série foi o C30-ab-hopano com quantidades subordinadas de Ts, Tm, C29-αβ-25-norhopanos e concentrações menores de Ba-hopanos e ab-hopanos (>C31), como pode ser visto na figura 2. Em todas as estações notou-se a série dos hopanos com homólogos na faixa de C31 a C35, com epimerização no carbono 22(S ou R) e presença de gamacerano, ratificando a origem fóssil dos hidrocarbonetos encontrados (Aboul-Kassim & Simoneit, 1996). Tanto os hopanos e não hopanos tiveram suas concentrações mais elevadas na porção sul

da lagoa. As configurações predominantes dos Esteranos nos sedimentos de fundo da Lagoa de Baixo foram: $\alpha\beta\beta$ que apresentou as maiores concentrações, seguida pela $\alpha\alpha\beta$ e pela $\beta\beta\alpha$, enquanto a conformação $\beta\alpha$ expôs as menores concentrações (Fig. 2). Estes alcanos cíclicos mostraram faixas de homólogos com epimerização no carbono 20(S ou R) de C27 a C30. As concentrações desses compostos com tendência de se concentrar, preferencialmente, na porção sul da lagoa. Portanto, ratificam-se as verificações citadas anteriormente, em que a presença de óleo e seus possíveis derivados no sistema ambiental estudado convergem para pontos geográficos específicos da lagoa onde ocorre uma acumulação preferencial devido a fatores físicos, químicos e microbiológicos, os quais agem conforme a interação água-hidrocarboneto-sedimento.



As razões diagnósticas têm sido usadas com sucesso como indicadores para a identificação e observação do grau de intemperização e de biodegradação do óleo descartado no meio ambiente (Douglas *et al.*, 1996). A tabela 2 mostra o sumário numérico das razões diagnósticas dos biomarcadores de petróleo detectados.

Tabela 2. Sumário numérico das razões diagnósticas e dos índices dos biomarcadores de petróleo analisados nas 5 amostras, apresentando os valores mínimos (V.min), máximos (V.máx) e médios (X.méd), em μg/kg.

Razões Diagnósticas/Índices	V.mín	V.máx	Xméd
C21Tt/C23Tt	0,886	1,097	0,993
C23Tt/C24Tt	1,422	1,659	1,507
[C26Tt(S)+(R)]/C24Tet	1,720	2,041	1,944
Ts/Ts+Tm	0,391	0,422	0,406
25norHop/H30	0,081	0,091	0,084
Ol/H30	0,012	0,013	0,013
Gam/H30	0,565	0,680	0,594
$C27\alpha\beta\beta/C29\alpha\beta\beta$ (Est) R+S	1,360	1,456	1,420
$C28\alpha\beta\beta/C29\alpha\beta\beta$ (Est) R+S	0,714	0,736	0,726
Esteranos (%) C27	51,482	52,396	51,971
Esteranos (%) C28	16,845	17,403	17,042
Esteranos (%) C29	25,874	27,420	26,466

As razões C21Tt/C23Tt e C23Tt/C24Tt apresentaram valores mais elevados nas estações C e D (porções centro-leste e centro-oeste da lagoa), enquanto que nas outras estações estes valores se mostraram reduzidos. Tal observação expõe a degradação preferencial do C21Tt e do C23Tt no sistema da lagoa (Wang et al., 1999), à medida que a mistura de hidrocarbonetos interage com os sedimentos e se distanciam do ponto de descarte de efluentes (proximidades da estação D; Fig. 1). A razão tripla C26Tt(S+R)/C24Tet (Wang & Fingas, 2003) apresentou valores que sugerem elevada degradação do petróleo (Tab. 2). As estações C e D (porções centro-leste e centro-oeste da lagoa) novamente expõem as mais preservadas com relação às demais estações, ratificando a questão de que quanto mais o óleo se afasta do ponto de descarte mais os processos de degradação interferem nos referidos compostos. Com relação à razão dos trisnorhopanos (Ts/Ts+Tm), a taxa de degradação de Tm é maior que a de Ts em processos de maturação do óleo cru e no fenômeno de foto-degradação em sedimentos (Munoz et al., 1997). Os valores apresentados da razão Ts/Ts+Tm (Tab. 2) constatam a ocorrência de degradação do óleo analisado em toda a extensão da lagoa, sendo tal fenômeno mais enfático nas porções norte e sul do referido corpo hídrico. Interpretadas isoladamente e fora do contexto de se tratarem de amostras ambientais, a concentração superior de Tm com vistas à de Ts sugere um ambiente deposicional lacustrino salino, marinho carbonático ou evaporítico do óleo (Barakat et al., 1997). Considerando o arcabouço geológico das áreas de origem de produção de petróleo processado no PIG, pode-se supor que tal condição influenciou na composição/comcentração do composto Tm em relação ao Ts no caso das amostras de sedimento de fundo da Lagoa de Baixo.

A série dos 25-norhopanos tem sido citada em diversos trabalhos científicos como indicadora de biodegradação intensa do óleo de reservatórios (Prince et al., 1994; Huang et al., 2004). Observando-se os valores obtidos no cálculo da razão 25norHopano/H30 [C29- $17\alpha(H), 21\beta(H)-25$ -norHopano/C30-17 $\alpha(H)$, 21β(H)-Hopano] nota-se uma tendência de que os processos de degradação do óleo ocorrem mais especificamente nas porções sul e norte da lagoa (Tab. 2). O oleanano, segundo Hunt (1996) e Barakat et al. (1997), é oriundo de vegetais superiores (angiospermas) do Cretáceo e é um biomarcador muito resistente a biodegradação (Wenger & Isaksen, 2002). Analisando os valores obtidos na razão $[Oleanano/C30-17\alpha(H),]$ Ol/H30 $21\beta(H)$ -Hopano] constata-se que há ocorrência de processos de degradação do óleo mais efetivos nas porções sul e norte da lagoa (Tab. 2). O gamacerano é um biomarcador com elevada resistência a biodegradação e é geralmente associado a ambientes de deposição do óleo altamente salinos (lacustres ou marinhos) (Wang & Fingas, 2003). Comparando a abundância relativa do gamacerano com a dos compostos pertencentes ao fragmentograma m/z 191, excetuando-se C29- $\alpha\beta$ -30-norhopano e o C30- $\alpha\beta$ hopano, todos possuem concentrações inferiores a do gamacerano. Portanto, sugerindo a ocorrência de processos de degradação em evolução no óleo. A razão Gam/H30 [Gamacerano/ C30-17 α (H), 21 β (H)-Hopano] expôs uma faixa de valores que sugere que a porção sul da lagoa é a que possui os maiores indícios de degradação de hidrocarbonetos de petróleo, enquanto a porção centro-oeste é a mais preservada (Tab. 2). Os valores obtidos nas razões diagnósticas C27\alpha\beta\beta/C29\alpha\beta (esteranos) R+S e C28 $\alpha\beta\beta$ /C29 $\alpha\beta\beta$ (esteranos) R+S demonstraram que a porção sul da lagoa foi a que se



apresentou com o valor mais ressaltante de degradação do óleo (Tab. 2). De acordo com Munoz et al. (1997), a remoção dos esteranos por degradação ocorre da seguinte forma: C26>C27>C28>C29>C30. Os compostos C28, C29 esteranos e suas respectivas conformações identificadas nas amostras analisadas se apresentaram de forma crescente em relação a suas concentrações, caracterizando um processo de degradação do óleo. Porém, a porcentagem dos C27 na concentração total dos esteranos se revelou superior a dos C28 e C29 esteranos (Fig. 2; Tab. 2). Tal fato pode ser devido a fatores de condicionamento ambiental tal como a matéria orgânica misturada ao óleo, granulometria do sedimento, questões microbiológicas referentes à preferência de organismos degradarem um ou outro componente do petróleo etc (Wenger & Isaksen, 2002). Interpretando fora do contexto ambiental a superioridade dos C27 nas amostras, pode-se supor o domínio de matéria orgânica marinha na formação do óleo. Tal evidência é confirmada pela identificação do C30-20R-αββ esterano em todas as estações de amostragem (Barakat et al., 1997). A não detecção de epímeros aaa (S e R) esteranos sugere a evolução da degradação da mistura de hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos de fundo da lagoa, uma vez que esta conformação é preferencialmente removida pelos processos de deterioração desses tipos de compostos (Aboul-Kassim & Simoneit, 1995, 1996; Munoz et al., 1997), pode-se concluir que o estágio evolutivo da decomposição dos hidrocarbonetos de petróleo se encontra avançado.

CONCLUSÃO

A presença de biomarcadores de petróleo identificados pelos cromatogramas com picos característicos predominantes nos sedimentos de fundo da Lagoa de Baixo deixa claro a contaminação do referido corpo hídrico por hidrocarbonetos. As razões diagnósticas apresentaram valores que caracterizaram um estado mais preservado da mistura de hidrocarbonetos na porção centro-oeste da lagoa. As demais estações localizadas especificamente nas porções norte e sul apresentaram valores de processos de degradação mais ressaltados. Tais constatações mostram que a medida em que a mistura de hidrocarbonetos interage com os sedimentos e se distancia do ponto de descarte de efluentes, aumenta a eficiência dos fenômenos de diluição e degradação física, química e microbiológica sobre os referidos compostos. O grupo dos Esteranos ratificou o processo de degradação do óleo, confirmado pela não detecção de epímeros axa (S e R) e sugerindo o domínio de matéria orgânica marinha na formação do mesmo.

Devido à suspensão do descarte de efluentes pelo PIG no ano de 2002, o sistema da lagoa de Baixo tende a se recuperar gradativamente, devido aos fenômenos de autodepuração. O reforço da adoção de medidas de recuperação ambiental sobre o referido sistema lacustre acelerará o processo de retorno das condições de equilíbrio natural, a ponto de, no futuro, essa lagoa vir a registrar concentrações insignificantes de hidrocarbonetos de petróleo em seus sedimentos de fundo.

AGRADECIMENTOS

Os recursos para a execução deste trabalho vieram da FINEP/CTPETRO. A PETROBRAS possibilitou o acesso à área e o apoio logístico para a amostragem.

REFERÊNCIAS

- Aboul–Kassim, T.A.T.; Simoneit, B.R.T., 1995. Petroleum hydrocarbon fingerprinting and sediment transport assessed by molecular biomarker and multivariate statistical analyses in the eastern Harbour of Alexandria, Egypt. Marine Pollution Bulletin, 30: 63–73.
- Aboul–Kassim, T.A.T.; Simoneit, B.R.T., 1996. Lipid geochemistry of surficial sediments from the environment of Egypt I. Aliphatic hydrocarbons – caracterization and sources. Marine Chemistry, 54: 135–158.
- Baird, C., 1999. Environmental Chemistry. 2^a Ed., W.H. Freeman and Company, New York, 602 p.
- Barakat, A.O.; Mostafa, A.; El-Gayar, M.S.; Rullkotter, J., 1997. Source-dependent biomarker properties of five crude oils from the Gulf of Suez, Egypt. Organic Geochemistry, 26: 441-450.
- Douglas, G.S.; Bence, A.E.; Prince, R.C.; McMillen, S.J.; Butler, E.L., 1996. Environmental stability of selected petroleum hydrocarbon source and weathering ratios. Environmental Science Technology, 30: 2332-2339.
- Huang, H; Larter, S.R.; Bowler, B.F.J; Oldenburg, T.B.P., 2004. A dynamic biodegradation model suggested by petroleum compositional gradients within reservoir columns from the Liaohe basin,NE China. Organic Geochemistry, 35: 299-316.
- Hunt, J.M., 1996. Petroleum geochemistry and geology. W.H. Freeman and Company, New York, 743 p.
- Instituto de Desenvolvimento Econômico e Meio Ambiente do Rio Grande do Norte (IDEMA), 2004. Informativo Municipal. Características Fisiográficas do Município de Guamaré. Estado do RN / Brasil.
- Manahan, S.E., 1994. Environmental Chemistry. 6^a Ed., W.H. Lewis Publishers, London, 811 p.
- Melo Jr, G., Mendes, F.S., Costa, C.E.F.S., 2003. Evolução de Hidrocarbonetos de Petróleo na Lagoa de Baixo, Pólo Industrial de Guamaré - RN. XX Simpósio de Geologia do Nordeste, Fortaleza – CE, Boletim nº 18, p 58.
- Mont'Alverne, A.A.F.; Jardim de Sá, E.F.; Derze, G.R.; Dantas, J.R.A.; Ventura, P.E.D.; Matos, R.M.D.; Oliveira, D.C.; Rego, J.M.; Monteiro, E.T.; Dantas, J.R.A.; Xavier, C.B.; Hollanda, M.H.B.,1998. Mapa Geológico do Estado do Rio Grande do Norte (1:500.000). MME, DNPM, UFRN, Petrobrás e Governo do Estado do RN. Natal – RN, Brasil.
- Munoz, D.; Guiliano, M.; Doumenq, P.; Jacquot, F., 1997. Long term evolution of petroleum biomarkers in mangrove soil. Marine Pollution Bulletin, 34: 868-874.
- Prince, R.C.; Elmendorf, D.L.; Lute, J.R.; Hsu, C.S.; Halth, C.E.; Senius, J.D.; Dechert, G.J.; Douglas, G.S.; Butler, E.L., 1994. 17 α (H), 21 β (H)-Hopane as a conserved internal marker for estimating the biodegradation of crude oil. Environmental Science Technology, 28: 142-145.
- Wang, Z.; Fingas, M.; Page, D.S., 1999. Review Oil spill identification. Journal of Chromatography A, 843: 369 – 411.
- Wang, Z & Fingas, M.F., 2003. Development of Oil Hydrocarbon Fingerpriting and Identification techniques. Marine Pollution Bulletin, 47: 423–452.
- Wenger, L.M. & Isaken, G.H., 2002. Control of hydrocarbon seepage intensity on level of biodegradation in sea bottom sediments. Organic Geochemistry, 33: 1277-1292.



METAIS E HIDROCARBONETOS EM ÁGUAS MARINHAS DA PLATAFORMA CONTINENTAL ADJACENTE À BAÍA DE CAMAMU (BA)

Melo Jr., G.¹, Oliveira, O.M.C.², Nano, R.M.W.³ e Maia, D.B.M.⁴

Departamento de Geologia, Campus da UFRN, Natal-RN, germano@geologia.ufrn.br.
Faculdade de Tecnologia e Ciências (FTC-SSa) e NEA/UFBA, Salvador-BA, olivia.ssa@ftc.br.
Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET-BA) e NEA/UFBA, Salvador-BA, ritanano@ufba.br.
Kriteria Consultores Associados, Rio de Janeiro-RJ, decio.maia@kriteria.com.br.

Palavras-chave: Geoquímica, Águas Marinhas, Metais, Hidrocarbonetos.

INTRODUÇÃO

Os ambientes marinhos proximais e distais vêm sendo objeto de variados estresses ambientais, resultante da distribuição preferencial das concentrações urbanas e industriais ao longo das faixas litorâneas e das diversas atividades desenvolvidas em áreas marítimas. Recebem interferências das indústrias petrolífera, pesqueira, extrativa mineral e vegetal, turismo, transporte e aqüicultura, incluindo as instalações portuárias e o descarte de esgotos industriais e urbanos (Hill, 1997; 2000), tornando portanto imperativo o Laws, monitoramento da qualidade ambiental dos ambientes marinhos. O presente trabalho sumariza os resultados de duas campanhas de amostragem em água do mar,

realizadas nas mesmas estações de coleta porém em épocas climáticas contrastantes (verão e inverno). Situada ao sul da cidade de Salvador, capital da Estado da Bahia (Fig. 1), a área de estudo foi escolhida por ser alvo de atividades pesqueiras e de prospecção petrolífera, além de estar potencialmente influenciada por concentrações urbanas e industriais na faixa litorânea e por drenagens continentais de variados portes que deságuam no mar. O objetivo desses levantamentos, financiados pela El Paso Óleo e Gás do Brasil Ltda., foi determinar a concentração de metais e hidrocarbonetos nas águas amostradas, detectar possíveis variações sazonais dessas concentrações e comparar os dados obtidos com valores da legislação ambiental e de outros estudos.



Figura 1. Localização da área de estudo e das estações de amostragem. Datum SAD 69, em metros.

AMOSTRAGEM E ANÁLISE QUÍMICA

A campanha de verão (V04) foi realizada entre 15 e 20 de janeiro/2004 e a de inverno (I04) no período de 26 a 29 de agosto/2004 do mesmo ano. Em ambas foram amostradas 11 estações, distribuídas em 5 perfis perpendiculares à costa (perfís E-W; Fig. 1) e posicionadas segundo as cotas batimétricas da região: (i) cota batimétrica de 10m: estações 2, 5 e 8; (ii) cota batimétrica de 30m: estações 1, 3, 6, 9 e 11; (iii) cota batimétrica de 50m: estações 4, 7 e 10.



A sistemática de coleta foi previamente definida para a obtenção de amostras em 3 níveis de profundidade da coluna de água: i) próximo à superfície (2 a 3m de profundidade, identificada como "superfície"); ii) em profundidade intermediária (20m, identificada como "meio"); iii) 3m acima do assoalho oceânico (7 a 48m de profundidade, denominada de "fundo"). Apenas nas estações 4, 7 e 10 a lâmina de água foi suficientemente profunda para justificar a coleta da amostra do meio, de modo que nas demais estações apenas foram coletadas superfície e fundo. Em cada estação, a água de cada profundidade foi obtida com garrafa Ninskin, com capacidade de 10l. Uma vez preenchida, a garrafa era içada de volta ao barco, sendo a água (não filtrada) imediatamente distribuída em 2 frascos e refrigerada.

No laboratório, as amostras foram analisadas para metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos C11 a C36; pristano e fitano), hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP), mistura complexa não resolvida (MCNR), hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP), óleos e graxas (O&G) e fenóis totais. Para a determinação de Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Al, Ba, Fe, Mn e V, uma alíquota da amostra foi tratada com HNO₃ a 80°C durante 30 minutos, sendo os metais determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA). Para a dosagem de Pb, Cd, Cr e Ni usouse atomização em forno de grafite, ao passo que para Cu, Zn, Al, Ba, Fe, Mn e V utilizou-se atomização em chama. Para a análise de Hg, uma alíquota da amostra foi tratada com H₂SO₄, HNO₃, KMnO₄ e K₂S₂O₈ a 80°C durante duas horas e a seguir com H₂NOH-HCl, sendo o Hg determinado por EAA por geração de vapor a frio. Para a determinação dos hidrocarbonetos, utilizou-se os procedimentos da série EPA SW-846. No caso de fenóis totais, foi utilizado o método APHA-AWWA-WEA 5530D, ao passo que para O&G utilizou-se o método EPA 1664A. Maiores detalhes sobre os procedimentos de laboratório, incluindo aqueles para controle da qualidade dos resultados analíticos (duplicatas, brancos, materiais de referência etc.), estão descritos em Melo Jr. *et al.* (2004).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

SUMÁRIO NUMÉRICO

Como pode ser visto na tabela 1, exceto para HRP, HTP e O&G em ambas as campanhas e para Hg em I04, os teores dos demais parâmetros ficaram abaixo dos respectivos limites de detecção. Particularmente com relação a HTP (HRP+MCNR), seus valores foram iguais aos de HRP, já que não foi detectado MCNR em nenhuma das amostras de ambas as campanhas.

Tabela 1. Sumário numérico dos resultados analíticos. Dados em μg/l, exceto O&G (mg/l). Valores precedidos do sinal "<" correspondem a teores abaixo do limite de detecção.

	V04	I04		V04	I04
Pb	<5	<5,0	C31	<0,10	<0,10
Cd	<3	<1,0	C32	<0,10	<0,10
Cr	<20	<10	C33	<0,10	<0,10
Cu	<20	<3,0	C34	<0,10	<0,10
Ni	<20	<10	C35	<0,10	<0,10
Hg	< 0,10	<0,10 a 2,93	C36	<0,10	<0,10
Zn	<30	<3,0	Pristano	<0,10	<0,10
Al	< 500	<100	Fitano	<0,10	<0,10
Ba	<400	<25	Σn-alcanos	<0,10	<0,10
Fe	<80	<15	HRP	0,81 a 10,94	0,92 a 19,86
Mn	<20	<6,0	MCNR	<0,10	<0,10
V	<100	<40	HTP	0,81 a 10,94	0,92 a 19,86
C11	< 0,10	<0,10	Naftaleno	<0,01	<0,01
C12	< 0,10	<0,10	Acenaftileno	<0,01	<0,01
C13	< 0,10	<0,10	Acenafteno	<0,01	<0,01
C14	< 0,10	<0,10	Fluoreno	<0,01	<0,01
C15	< 0,10	<0,10	Fenantreno	<0,01	<0,01
C16	< 0,10	<0,10	Antraceno	<0,01	<0,01
C17	< 0,10	<0,10	Fluoranteno	<0,01	<0,01
C18	< 0,10	<0,10	Pireno	<0,01	<0,01
C19	< 0,10	<0,10	Benzo[a]antraceno	<0,01	<0,01
C20	< 0,10	<0,10	Criseno	<0,01	<0,01
C21	< 0,10	<0,10	Benzo[b]fluoranteno	<0,01	<0,01
C22	< 0,10	<0,10	Benzo[k]fluoranteno	<0,01	<0,01
C23	< 0,10	<0,10	Benzo[a]pireno	<0,01	<0,01
C24	< 0,10	<0,10	Dibenzo[a,h]antraceno	<0,01	<0,01
C25	< 0,10	<0,10	Indeno[1,2,3-cd]pireno	<0,01	<0,01
C26	< 0,10	<0,10	Benzo[ghi]perileno	<0,01	<0,01
C27	< 0,10	<0,10	ΣΗΡΑ	<0,01	<0,01
C28	< 0,10	<0,10	Óleos e Graxas	<0,50 a 5,55	<0,5 a 9,5
C29	< 0,10	<0,10	Fenóis Totais	<40	<0,2
C30	< 0.10	< 010			



Na tabela 2 constam os dados de Hg HTP e O&G segundo os diferentes grupos de amostras das 2 campanhas. Para o cálculo da média aritmética, os teores abaixo do limite de detecção foram de 0,05µg/L para Hg e 0,25mg/L para O&G.

Devido a um problema com uma amostra de fundo (estação 6a), o número total de resultados para HTP e O&G em V04 foi de 24 e não 25, já que a mesma quebrou durante o traslado.

Tabela 2. Sumário numérico dos dados de Hg, HTP e O&G e dos valores mínimo, máximo e média aritmética; os precedidos por "<"
correspondem a teores abaixo do limite de detecção. n representa o número de amostras em cada grupo. Entre parênteses está
indicado o número de amostras de cada grupo com teor abaixo do limite de detecção.

	Grupo de Amostras	Coleta	n	VMín	VMáx	Média
Hg µg/L	Todas		25(2)	<0,10	2,93	0,4492
	Superfície	104	11(1)	<0,10	2,93	0,5755
	Meio	104	3	0,20	0,70	0,3700
	Fundo		11(1)	<0,10	1,55	0,3445
HTP μg/L	Todas	V04	24	0,81	10,94	4,1421
		I04	25	1,08	19,86	10,8704
	Superficie	V04	11	1,11	10,57	4,1127
		I04	11	1,08	19,24	11,1109
	Meio	V04	3	1,47	10,68	5,7067
		I04	3	8,46	19,86	10,8027
	Fundo	V04	10	0,81	10,94	3,7050
		I04	11	6,49	19,86	10,9009
O&G mg/L	Todas	V04	24(4)	<0,50	5,55	1,9700
		I04	25(12)	<0,5	9,5	1,020
	Superfície	V04	11(3)	<0,50	3,38	1,2445
		I04	11(4)	<0,5	9,5	1,718
	Maia	V04	3(1)	<0,50	5,55	2,2567
	WICIO	I04	3(1)	<0,5	0,7	0,550
	Funda	V04	10	1,55	5,09	2,6820
	runuo	I04	11(7)	<0,5	1,6	0,450

COMPARAÇÃO ENTRE GRUPOS DE AMOSTRAS

Para a comparação dos teores entre profundidades de uma mesma etapa de coleta, bem como a dos teores de verão e inverno, os dados da profundidade intermediária foram excluídos pelo fato de não ter representatividade estatística (3 amostras), resultando na comparação entre as amostras superficiais e de fundo. Devido ao arranjo amostral, os dados enquadram-se em estrutura do tipo emparelhada (uma medida na superfície x uma de fundo; uma observação na 1ª etapa de coleta x sua correspondente da 2^a), por isso foi usado o teste estatístico: hipótese para populações com observações emparelhadas, baseado na distribuição t de freqüência (Townend, 2002). A tabela 3 mostra os resultados desse teste. Nota-se que não há diferença significativa de teores entre profundidades de uma mesma etapa, exceto para O&G na campanha de verão (V04), onde os dados de fundo tendem a ser enriquecidos em relação aos de superfície. Com relação a sazonalidade, há diferença

significativa para HTP entre as 2 campanhas, sendo as de 104 mais enriquecidas do que as de V04. Tanto O&G quanto HTP poderiam ter seus sinais analíticos creditado à presença de petróleo ou derivados, mas a diferença no padrão de distribuição desses 2 parâmetros (Tab. 2) bem como os baixos teores de HTP (combinado com a ausência de HPAs detectáveis) sugerem que isso ocorre pela presença de óleos, gorduras e outros materiais similares oriundos dos microorganismos naturalmente dispersos na coluna de água. Isso é corroborado pelo teor de O&G mais elevado nas amostras de fundo do que nas de superfície, o que representa um comportamento oposto ao que normalmente se esperaria para o caso de contaminação por petróleo ou derivados em águas marinhas. Outro fato é o da correlação entre HTP e O&G ser negativa (r = -0,40) e estatisticamente não significativa, pois reforça a dissociação entre esses parâmetros e a eventual presença de petróleo ou derivados que deveria ser positiva e significativa.

Tabela 3. Sumário do teste estatístico de hipótese. Comparação entre profundidades (Hg, HTP e O&G) e entre campanhas (HTP e O&G). Valores de t em *negrito* correspondem a diferença estatisticamente significativa entre os grupos comparados ($\alpha = 0,05$).

	Coleta	Grupos de Amostras sob Comparação	Número de Pares	t Calculado
Hg	I04	Superfície x Fundo	n = 11	1,715
HTP	V04	Superfície x Fundo	n = 10	0,308
	I04	Superfície x Fundo	n = 11	0,121
	V04 e I04	V04 Todas x I04 Todas	n = 24	-6,040
O&G	V04	Superfície x Fundo	n = 10	-2,999
	I04	Superfície x Fundo	n = 11	1,750
	V04 e I04	V04 Todas x I04 Todas	n = 24	1,706



COMPARAÇÃO COM OUTROS DADOS

A tabela 4 mostra os dados das concentrações obtidas em V04 e I04 com as condições e padrões de qualidade do CONAMA (Resolução Nº 357/2005, Artigo 18: águas salinas de classe 1), com limiares toxicológicos da NOAA e com dados de outros estudos realizados em trechos não impactados ou considerados como de impacto desprezível. Para alguns dos metais determinados, o limite de detecção nas duas campanhas foi superior a um ou mais dos valores usados para comparação (p. ex.: Cu em V04), prejudicando a comparação entre os valores. Excetuando-se essas situações, nota-se que os teores medidos nas águas das 2 campanhas são inferiores aos limites máximos definidos pelo CONAMA ou pela NOAA, excetuando-se Hg em I04, o qual apresentou 13 amostras acima 0,2 μ g/l (CONAMA), sendo 2 acima de 0,94 μ g/l (NOAA). Tais valores se distribuem irregularmente na área amostrada, sem ocorrência preferencial de profundidade ou proximidade da costa. Isso sugere que as elevações nos teores de Hg em I04 devam ser creditadas ao enriquecimento natural de Hg nas águas marinhas no período de inverno. No caso de óleos e graxas, não foi observada qualquer alteração perceptível pela visão ou pelo olfato, podendo tais compostos serem considerados virtualmente ausentes (VA). Esse fato dá apoio adicional à interpretação de que as substâncias medidas como óleos e graxas nas amostras são biogênicas e não petrogênicas.

Tabela 4. Sumário comparativo dos resultados analíticos (em μg/l, exceto O&G (mg/l) de V04 e I04, das condições e padrões de qualidade do CONAMA, da NOAA e dos dados de outros estudos. Limiar de referência (NOAA) para Cr refere-se ao estado hexavalente de oxidação, os demais ao teor total; valores de HPAs e de ΣHPA (NOAA) referem-se aos limites do surgimento de efeito toxicológico agudo; os demais aos efeitos crônicos.

	V04	I04	CONAMA	NOAA	Outros Estudos
Pb	<5	<5,0	10	8,1	0,03 ^(a)
Cd	<3	<1,0	5	9,3	0,05 ^(a)
Cr	<20	<10	50	50(*)	0,6 ^(a)
Cu	<20	<3,0	5	3,1	3 ^(a)
Ni	<20	<10	25	8,2	2 ^(a)
Hg	<0,10	<0,10 a 2,93	0,2	0,94	0,05 ^(a)
Zn	<30	<3,0	90	81	5 ^(a)
Al	<500	<100	1500	-	5000 ^(a)
Ba	<400	<25	1000	-	6,0 a 36,3 ^(c) ; 6 a 9,5 ^(d)
Fe	<80	<15	300	-	3 ^(a)
Mn	<20	<6,0	100	-	$2^{(a)}$
V	<100	<40	_	-	$1,5^{(a)}; 0,5 a 4,7^{(c)}; 1,7 a 4,9^{(d)}$
Σn-alcanos	<0,10	<0,10	_	_	1,4 a 3,0 ^(c)
НТР	0,81 a 10,94	1,08 a 19,86	-	-	1,5 a 22,9 ^(c)
Naftaleno	<0,01	<0,01	-	2350	-
Acenaftileno	<0,01	<0,01	_	300	-
Acenafteno	<0,01	<0,01	_	970	-
Fluoreno	<0,01	<0,01	—	300	-
Fenantreno	<0,01	<0,01	—	7,7	-
Antraceno	<0,01	<0,01	—	300	-
Fluoranteno	<0,01	<0,01	_	40	-
Pireno	<0,01	<0,01	—	300	Ι
Benzo[a]antraceno	<0,01	<0,01	0,018	300	-
Criseno	<0,01	<0,01	0,018	300	-
Benzo[b]fluoranteno	<0,01	<0,01	0,018	300	-
Benzo[k]fluoranteno	<0,01	<0,01	0,018	300	—
Benzo[a]pireno	<0,01	<0,01	0,018	300	—
Dibenzo[a,h]antraceno	<0,01	<0,01	0,018	300	—
Indeno[1,2,3-cd]pireno	<0,01	<0,01	0,018	300	—
Benzo[g,h,i]perileno	<0,01	<0,01		300	-
ΣΗΡΑ	<0,01	<0,01	_	300	$<0,1^{(a)}; 0,2^{(b)}; 0,026 a 18,42^{(c)}; <0,06 a 2,20^{(d)}; 0,35 a 0,88^{(e)}; 0,0005 a 0,0014^{(f)}$
0&G	<0,50 a 5,55	<0,5 a 9,5	VA	-	
Fenóis Totais	<40	<0,2	60	-	$0,6 \text{ a } 10^{(c)}; < 10^{(d)}$

^(a)Kennish (1996). ^(b)Law *et al.* (1997). ^(c)PETROBRAS (2002). ^(d)PETROBRAS (2001). ^(e)Sub-conjunto de seis amostras selecionadas de Zanardi *et al.* (1999). ^(f)Witt (1995).

Na comparação com outros estudos, excetuando-se as situações com limites de detecção inadequados para essa comparação, observa-se que os teores obtidos nas campanhas V04 e I04 são similares ou mesmo inferiores a aqueles observados em locais não alterados ou minimamente alterados. Merece destaque o fato de os valores citados em Kennish (1996) como normais para águas marinhas serem em sua grande maioria inferiores ao limites de detecção das duas campanhas e também aos limites estabelecidos pelo CONAMA e pela NOAA.



CONCLUSÕES

Diferenças significativas foram observadas nos teores de O&G nas águas marinhas de dois níveis diferentes de coleta de uma das campanhas de amostragem (próximo a superfície e próximo ao fundo; V04) e nos teores de HTP entre as suas campanhas (I04 e V04). Na comparação com limites estabelecidos pelo CONAMA e pela NOAA, as águas amostradas encontram-se enquadradas nesses limites, com exceção de Hg na coleta I04. Na comparação com dados de outras regiões, os teores obtidos são similares ou inferiores a aqueles observados em locais considerados não alterados ou minimamente alterados.

REFERÊNCIAS

Hill, M.K. 1997. Understanding Environmental Pollution. Cambridge University Press, Cambridge. 316 p.

- Kennish, M.J. (Editor), 1996. Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution. CRC Press, New York. 544 p.
- Laws, E.A. 2000. Aquatic Pollution. John Wiley & Sons, New York. 639 p.

- Melo Jr., G.; Oliveira, O.M C. de; Nano; R.M.W., 2004. Monitoramento Geoquímico-Ambiental em Águas Marinhas do Litoral Sul do Estado da Bahia: Trecho entre a Ilha de Tinharé e a Península de Maraú. Relatório Técnico, Rio de Janeiro. 47 p.
- PETROBRAS. 2001. Monitoramento Ambiental da Atividade de Produção de Petróleo na Bacia de Campos. PETROBRAS/CENPES, Rio de Janeiro. 222 p.
- PETROBRAS. 2002. Monitoramento Ambiental da Área de Influência do Emissário de Cabiúnas, Região de Macaé/RJ. PETROBRAS/CENPES, Rio de Janeiro. 276 p.
- Townend, J.. 2002. Practical Statistics for Environmental and Biological Scientists. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (England). 276 p.
- Witt, G. 1995. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. Marine Pollution Bull. 31:237-248.
- Zanardi, E.; Bícego, M.C.; Miranda, L.B.; Weber, R.R. 1999. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São Sebastião, SP, Brazil. Marine Pollution Bulletin 38:261-267.

ð

USO DO LODO QUÍMICO, RICO EM ALUMÍNIO, PRODUZIDO PELA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA RIO DESCOBERTO PARA A RECUPERAÇÃO DE UMA ÁREA DEGRADADA.

Moreira, R.C.A., Boaventura, G.R., Nascimento, C.T.C.

Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, rcam@unb.br, grbunb@unb.br e carlostadeu@unb.br

Palavras-Chave: Lodo Químico, Área Degradada, Sondagem, Eletrorresistividade.

No processo de tratamento da água, a coagulação corresponde à desestabilização da dispersão coloidal, obtida pela redução da repulsão das partículas com cargas elétricas negativas, por meio da adição de produto químico apropriado, habitualmente com sais de ferro ou de alumínio, ou de polímeros sintéticos, seguidos por agitação rápida, com o intuito de homogeneizar a mistura (Pavanelli, 2001).

Dentre os coagulantes utilizados no tratamento das águas dos mananciais do Distrito Federal destacam-se o hidroxicloreto de alumínio e o sulfato de alumínio. O lodo químico produzido pelas Estações de Tratamento de Água, ETA, é um subproduto dos processos de tratamento de água que não tem recebido, no Brasil, maiores cuidados com relação ao tratamento adequado para descarte (Bidone *et al.*, 1997; Di Bernardo *et al.*, 1999; Parsekian, 1998). É comum a prática de descarte deste material diretamente nos rios, lagos e reservatórios, gerando toda a sorte de impactos ambientais.

A Produção e disposição final do lodo da Estação de Tratamento de Água Rio Descoberto, ETA-RD, se faz por meio do seguinte processo: A água de lavagem dos filtros é encaminhada a um tanque de acumulação dotado de agitadores para evitar a precipitação de sólidos. Destes tanques, a água de lavagem é bombeada para dois adensadores. O sobrenadante desses adensadores é encaminhado a dois tanques de equalização e posteriormente retorna à caixa de chegada da ETA-RD para seu reaproveitamento. O lodo adensado é encaminhado a dois tanques-pulmões e em seguida são bombeados para dois decantadores centrífugos. Na linha de alimentação das centrífugas é realizada a aplicação de um polímero. O efluente clarificado pode ser bombeado para os adensadores ou descartado para a rede de águas pluviais. O lodo desidratado é encaminhado para caçambas, com capacidade de seis toneladas, sendo em seguida conduzido para a cascalheira desativada, para ser utilizado na recuperação daquela área degradada. Além disso, em caso de excesso de produção de lodo na ETA, existe uma lagoa que pode ser usada como alternativa para seu depósito (Barbosa, 1997).

Bidone *et al* (1997) sugerem que o Al presente em altas concentrações no lodo químico deve, provavelmente, estar imobilizado pela componente orgânica deste material, que "aprisiona" este elemento, por meio da capacidade adsortiva/quelante da matéria orgânica, proporcionando a formação de complexos estáveis, pouco ou não solúveis. A matéria orgânica mais comumente observada no lodo é obtida pelo acúmulo de substâncias dos sistemas aquáticos nos filtros das ETA como, por exemplo, as advindas do carreamento superficial da matéria orgânica dos solos pela chuva, de excreta, de deposição de plâncton e bactérias aquáticas, da transformação e acumulação de organismos e materiais aquáticos. Moreira *et al.* (2003), ao analisar o lodo da ETA-RD, detectou baixos valores de saturação de Al, o que demonstra a não toxicidade deste elemento. Os autores caracterizaram o material como sendo de baixo teor nutricional, inviabilizando o eu uso na agricultura, mas com aplicação à recuperação de áreas degradadas.

Esse estudo visa avaliar o aumento da área de influência da contaminação de Al no decorrer do tempo, por meio de estudos geofísicos e geoquímicos, na cascalheira próxima a ETA-RD, onde ocorre à disposição do lodo químico desta estação, possibilitando o acompanhamento do processo e a avaliação do risco de contaminação das camadas inferiores.

De acordo com o Mapa Hidrogeológico do Distrito Federal desenvolvido por Freitas Silva & Campos (1998), o local da cascalheira utilizada para a disposição do lodo situa-se sobre a unidade R4 do Grupo Paranoá, de idade Meso/Neoproterozóica. A unidade R4 apresenta-se como metarritmito homogêneo com intercalações um centimétricas regulares de metassiltitos argilosos, metapelitos e quartzitos finos que apresentam coloração cinza, amarelada, rosada ou avermelhada em função dos diferentes graus de intemperismo. As couraças ferruginosas ocorrem nas bordas das chapadas (altitude 1050-1150m), sobre as rochas da unidade R4 do Grupo Paranoá. As fácies de acumulação desidratada, de característica maciça, formou-se entre o Paleoceno e o Mioceno Inferior, em posições medianas dos rególitos. Os minerais cardinais, como hematita e caulinita, variam com a tectônica e o grau de intemperismo (Martins, 2000).

A declividade média do terreno é de 3,5% em sua maior extensão. O tributário mais próximo é o Córrego do Meio, ou do Matadouro, situado à cerca de 500m no sentido sudeste. Toda a drenagem da cascalheira segue no sentido do referido córrego.

O clima do Distrito Federal caracteriza-se por dois períodos distintos. O período seco estende-se de abril a setembro e caracteriza-se por baixas precipitações, alta taxa de evaporação e baixos valores de umidade relativa do ar, algumas vezes inferiores a 15%. O período chuvoso vai de outubro a março, com as maiores precipitações se concentrando entre os meses de novembro a janeiro.



As temperaturas médias variam de um mínimo de 19°C nos meses de junho e julho até ápices de 22°C nos meses de março e setembro.

O perfil do solo original na cascalheira já não existe mais, devido à retirada do laterito. O lodo é disposto diretamente sobre o rególito, definido como aquele material decomposto que repousa sobre a rocha-matriz sem ter sofrido transporte.

Apesar de bastante modificada em sua composição original, pode-se ainda identificar no local, feições de

vegetação do tipo campo sujo e campo limpo.

Na área de estudo foi realizado o levantamento geofísico para a investigação da área de influência do lodo químico. Para tanto, estabeleceu-se uma malha retangular com 6x10 pontos espaçados por 50m, onde foi empregado o método de resistividade elétrica, com arranjo de Wenner e espaçamento dos eletrodos de 1m. Desta forma, obteve-se o mapeamento da pluma do lodo químico em subsuperfície, para uma profundidade teórica de 50cm (Fig. 1).



Figura 1. Levantamento Geofísico na cascalheira. A mancha escura central corresponde à pluma de lodo químico na área de estudo.

Foram analisadas, nos laboratórios da Companhia de Saneamento Ambiental do DF, Caesb, e do Instituto de Geociências, IG/UnB, 30 amostras de solo, 2 amostras do coagulante sulfato de alumínio e 6 amostras de lodo químico provenientes da ETA-RD (Tab. 1 e 2). As amostras de solo da cascalheira foram coletadas, metro a metro, por meio de três sondagens mistas (rotativa e percussão), de 10m cada, sendo duas delas na área de influência (S1 e S2) e uma referente a área de controle (S3). A extração das amostras foi feita com cravação de um amostrador padronizado de 34,9mm e 50,8mm de diâmetros, interno e externo, respectivamente.


	-	-	r	r				r			1	
Amostras	SiO_2	TiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Р	Na ₂ O	K ₂ O	CO	MO	IAQ
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(%)	(%)	
S1 1	35,2	1,71	22,7	14,9	0,70	0,83	564,0	0,054	1,00	0,09	0,16	0,92
S1 2	38,6	1,35	22,8	14,9	0,70	0,83	752,8	0,054	1,18	0,12	0,21	0,92
S1 3	39,8	1,44	19,4	24,3	1,17	1,30	1152,0	0,056	1,59	0,05	0,08	0,87
S1 4	36,5	1,16	17,5	30,0	1,11	1,33	1263,2	0,056	1,39	0,05	0,08	0,86
S1 5	66,6	1,30	14,2	4,65	4,16	6,10	863,5	0,042	0,70	0,05	0,09	-
S1 6	49,7	1,02	14,7	13,0	1,05	1,23	863,2	0,052	1,20	0,03	0,06	0,86
S1 7	65,3	1,24	16,5	8,07	2,18	2,75	421,4	0,051	1,12	0,04	0,07	0,81
S1 8	66,7	0,97	15,1	9,30	1,79	2,16	640,6	0,050	1,06	0,08	0,13	0,82
S1 9	62,7	0,95	14,5	7,94	2,20	2,72	586,4	0,049	1,11	0,05	0,08	0,79
S1 10	70,7	0,90	16,0	4,21	0,70	0,59	349,2	0,049	1,25	0,03	0,05	0,89
S2 1	29,7	1,29	22,7	13,0	3,06	4,03	676,2	0,052	1,00	2,17	3,75	0,82
S2 2	35,9	1,33	20,9	12,5	0,89	0,83	679,5	0,056	1,45	0,08	0,14	0,90
S2 3	63,8	1,06	16,9	2,86	0,71	0,64	217,9	0,049	1,19	0,02	0,04	0,90
S2 4	85,4	0,58	8,7	3,18	0,43	0,36	173,1	0,036	0,52	0,08	0,13	0,90
S2 5	74,0	1,01	16,5	6,20	0,61	0,27	330,0	0,050	1,05	0,07	0,11	0,92
S2 6	71,3	0,98	17,2	6,14	0,61	0,56	310,9	0,046	1,02	0,07	0,12	0,91
S2 7	74,1	0,74	15,8	1,19	0,35	0,16	107,7	0,045	0,75	0,06	0,11	0,94
S2 8	77,8	0,77	12,6	3,25	0,42	0,22	176,7	0,046	0,97	0,07	0,12	0,91
S2 9	80,5	0,70	12,8	2,67	0,33	0,42	192,3	0,042	0,66	0,00	0,00	0,92
S2 10	80,7	0,83	15,2	3,82	0,59	0,51	166,4	0,048	1,03	0,11	0,18	0,91
S3 1	39,4	1,51	25,2	16,1	2,99	3,87	709,1	0,062	1,82	0,06	0,11	0,81
S3 2	45,8	1,62	23,1	13,4	1,09	0,81	519,4	0,063	1,99	0,04	0,08	0,89
S3 3	45,0	1,39	20,3	19,7	0,85	0,53	475,2	0,056	1,40	0,01	0,02	0,91
S3 4	52,2	1,50	23,6	10,3	0,92	0,44	560,5	0,059	1,75	0,02	0,03	0,91
S3 5	52,7	1,29	23,3	6,57	0,82	0,43	264,8	0,062	1,75	0,01	0,01	0,91
S3 6	57,2	1,26	20,1	7,27	0,95	0,72	310,0	0,057	1,49	0,00	0,00	0,90
S3 7	58,1	0,77	11,0	3,48	1,75	2,33	240,5	0,048	1,09	0,00	0,00	0,76
S3 8	62,1	0,94	14,5	6,19	1,14	1,03	210,4	0,056	1,41	0,03	0,06	0,85
S3 9	65,8	0,81	13,3	3,37	1,64	1,94	142,7	0,050	1,18	0,01	0,01	0,81
S3 10	63,6	0,82	14,4	2,53	0,97	1,08	102,2	0,051	1,06	0,08	0,13	0,87
Lodo (n=6)	30,8	1,18	34,9	11,0	1,02	1,21	1226,2	0,066	0,540	3,6	6,2	0,96

Tabela 1. Resultados das análises químicas nas amostras de solo e lodo químico, bem como do Índice de AlteraçãoQuímica (IAQ). Os resultados correspondem à massa seca.

Tabela 2 – Resultados das análises de elementos químicos nas amostras de solo, lodo químico e coagulante. Osresultados estão expressos em partes por milhão, ppm, para massa seca do analito.

Amostras	Sr	Cu	Zn	Y	Be	Ba	Mn	V	Cr	La	Nd	Ce
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
S1 1	97,6	23,3	36,6	32,4	1,65	237	131	348	201	101,98	25,33	141,41
S1 2	70,3	22,7	43,4	25,3	1,72	215	187	239	117	75,79	18,35	89,62
S1 3	71,1	37,7	70,5	29,4	2,50	245	340	289	161	23,97	7,29	32,77
S1 4	53,1	53,6	76,4	28,0	2,57	244	225	347	264	21,39	9,47	30,37
S1 5	69,2	20,0	5,83	35,2	1,04	120	030	133	55,8	52,96	21,24	71,92
S1 6	45,7	21,7	58,4	30,1	2,05	188	265	179	75,2	11,52	6,39	13,12
S1 7	49,4	17,7	31,0	37,2	1,88	176	107	175	65,8	20,74	11,08	20,44
S1 8	40,7	21,4	38,7	22,4	1,59	167	117	156	69,2	38,83	15,03	39,22
S1 9	54,8	25,4	35,0	26,4	1,74	203	169	155	58,4	43,04	13,69	42,39
S1 10	33,2	15,1	13,2	22,9	1,49	198	065	115	50,9	29,99	12,55	22,68
S2 1	92,0	27,7	48,1	30,7	1,76	244	176	393	224	41,76	9,93	91,74
S2 2	95,8	29,9	52,3	33,1	2,10	277	138	340	198	50,89	11,25	68,03
S2 3	66,1	11,5	14,4	29,9	1,47	195	050	158	116	53,96	10,95	63,66
S2 4	17,6	6,51	8,78	15,2	0,88	72,5	040	68,1	33,6	9,04	0,87	13,37
S2 5	44,8	13,1	22,9	21,4	1,19	161	085	130	52,0	18,53	4,65	23,24
S2 6	30,0	11,0	6,56	18,8	1,29	159	052	176	108	12,78	3,40	19,32
S2 7	41,0	4,83	0,68	16,8	0,81	158	016	73,2	51,8	55,47	17,66	56,00
S2 8	34,0	8,03	7,73	20,9	1,07	162	040	107	47,5	32,93	13,28	33,89
S2 9	29,6	9,44	7,46	21,5	0,91	115	057	87,9	40,8	29,92	12,29	28,34
S2 10	27,8	8,29	9,43	19,0	1,37	161	064	103	59,8	14,69	7,48	17,16
S3 1	88,4	24,3	43,9	36,2	2,32	296	059	371	209	125,33	21,56	143,23
S3 2	73,0	18,5	47,9	38,9	2,43	301	080	302	155	59,90	9,82	65,11
S3 3	73,6	31,0	109	33,8	2,47	240	139	250	120	100,79	20,88	108,17
S3 4	60,6	22,0	38,9	36,5	2,45	289	084	257	136	64,43	18,45	78,28
S3 5	57,5	8,74	18,8	31,5	2,15	284	051	186	85,6	87,24	17,32	109,12
S3 6	56,0	9,05	13,9	23,7	1,46	282	037	171	77,5	84,73	3,54	66,48
S3 7	8,70	4,99	9,63	26,1	1,14	224	038	125	43,2	32,53	8,41	58,67
S3 8	15,9	13,2	11,3	21,6	1,32	278	040	131	62,3	49,97	23,81	54,75
S3 9	6,38	5,49	3,50	21,5	1,11	187	046	106	39,9	38,56	19,78	45,29
S3 10	8,17	1,26	0,72	22,4	1,03	158	024	84,9	38,8	39,20	18,58	41,61
Lodo (n=6)	5,34	23,9	34,6	2,11	0,96	24,1	200	187	85,8	1,65	2,05	21,13
Al ₂ (SO ₄) ₃ (n=2)	4,14	0,28	19,6	1,33	0,44	0,61	700	97,6	1,1	0,60	0,75	108,7



Para garantir a confiabilidade dos dados, amostras de referência foram analisadas nas mesmas baterias em que foram preparadas as amostras do estudo. Apenas os parâmetros com concentrações acima do limite de quantificação e com erro inferior a 10%, relativos aos valores das amostras de referência, foram aceitos na avaliação.

As determinações de Si, Al, Fe, Mg, Ca, Ti, Sr, Cu, Zn, Y, Be, Ba, Mn, Ce, La, Nd, Cr e V foram feitas usando-se espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado da marca Spectro Analytical Instrumental GmbH, modelo Spectroflame FVM03, equipado com monocromador com rede holográfica de 2400 estrias/mm e policromadores no vácuo e no ar. O carbono orgânico, CO, foi determinado pelo método Walkley & Black e a matéria orgânica, MO, estimada como sendo 1,724xCO. As análises por emissão atômica de Na e K foram processadas com equipamento espectrômetro de absorção atômica da marca GBC, modelo 932 AA e as concentrações de P foram determinadas pelo método do ácido ascórbico em aparelho do tipo espectrofotômetro UV/Vis Perkin-Elmer, modelo Lambda 25.

A maioria dos parâmetros analisados apresentou concentrações mais elevadas no topo e decréscimo ao longo do perfil, à exceção do Si.

A classificação hierárquica foi utilizada para agrupar os dados obtidos nas amostras de solo, de acordo com o grau de "parentesco". Para tanto, empregou-se o método da Árvore Hierárquica associado ao método de Ward, adotando-se ainda a distância euclidiana e a normalização dos resultados por Z-Score.

Esse método permitiu analisar as amostras de forma genérica, avaliando-se todos os parâmetros ao mesmo tempo.

Em S1 foi possível estabelecer a separação de duas camadas, sendo a primeira correspondente aos 4 primeiros metros e a segunda aos outros seis metros. Ainda neste local pode-se considerar a amostra 5 como sendo de transição entre as duas camadas (Fig. 2).



Figura 2. Dendogramas correspondentes a classificação hierárquica dos pontos de sondagem S1, S2 e S3.



No segundo ponto de sondagem, S2, outras duas camadas foram separadas (Fig. 2). A primeira, correspondente as duas primeiras profundidades, pode ser considerada bem diferente da outra camada, formada pelas amostras entre 3 e 10m.

Para S3, o ponto de controle, novamente duas camadas determinadas (Fig. 2). Ao exemplo do que ocorreu em S1, a primeira camada compreende as quatro primeiras profundidades e a segunda se inicia em 5m. Neste caso podem-se considerar as amostras coletadas à 5m e 6m, como sendo amostras de transição entre as camadas.

As camadas e respectivas profundidades determinadas pelas classificações hierárquicas coincidem com as determinadas pelo laudo da sondagem (Topocart, 2004). Pelo laudo as primeiras camadas correspondem às amostras com granulometria mais fina, silte argilosas ou silte para argilosa. As camadas mais profundas foram classificadas como silte para arenosas e silte arenosas. Sendo assim, a distribuição vertical dos elementos está associada à granulometria e não à contaminação pelo lodo químico em subsuperfície.

Outras ferramentas foram então utilizadas para possibilitar uma melhor avaliação da influência do lodo químico na área de estudo.

O Índice de Alteração Química, IAQ, foi obtido pela seguinte fórmula:

$$IAQ = [Al_2O_3] / [Al_2O_3] + [CaO] + [Na_2O] + [K_2O] \}$$

Os índices calculados para os materiais investigados mostram que a influência do lodo químico é mais fortemente sentida nos dois primeiros metros de S1, que em S2 e S3 (Tab. 1). Evidentemente isto se deve ao maior teor de Al no lodo, que nos horizontes do solo da cascalheira e a localização de S1 exatamente num ponto de disposição do lodo químico. Isoladamente não seria possível estabelecer esta relação entre lodo e perfis do solo se fossem analisadas apenas as concentrações de Al, uma vez que o ambiente também é rico em compostos de alumínio.

O Mn apresentou teores apreciáveis no lodo químico, contrastando com os baixos teores observados em S3. As anomalias não significativas positivas desse elemento nos dois primeiros metros de S2 e em praticamente todo S1 podem ser entendidas como evidências da dispersão geoquímica do material na área de estudo.

Por outro lado, a distribuição espacial do lodo químico na cascalheira pode ter provocado as anomalias não significativas negativas dos elementos Sr, Be, Y, Ba, La, Nd e Ce, em S1 e S2, pelo efeito de diluição. Esses elementos podem ser usados como normalizadores, principalmente porque os quatro últimos são associados, geoquimicamente, às lateritas (Licht, 1998).

O uso do lodo para a recuperação de áreas degradadas parece promissor ao se avaliar os teores de P e de matéria

orgânica. Para estes parâmetros, os altos valores encontrados para esses nutrientes no lodo químico parecem estar sendo transferidos para os horizontes do solo local, como pode ser observado nos resultados da tabela 1. Além disso, a presença da matéria orgânica pode influir na imobilização do Al e, conseqüentemente, reduzir a toxicidade deste metal para as plantas.

Para melhor avaliar este efeito, estão em andamento estudos referentes às normalizações físicas e químicas, assim como a realização de sondagens elétricas verticais. Nestes estudos pretende-se buscar maiores informações sobre a dinâmica de fluxos subterrâneos, assim como buscar diferenciar os materiais de origem natural dos antropogênicos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, a FINATEC e a Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal, CAESB, pelo apoio em todas as etapas do estudo.

REFERÊNCIAS

- Barbosa, A.B.D. 1997. A experiência da CAESB em recuperação de água de lavagem de filtros e desidratação de lodo de ETA. Anais em Cd-Rom do 19º Cong. Bras. de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, Foz do Iguaçu.
- Bidone, F.R.A; de Castro, C.M.B. e Aboy, N. 1997. Monitoramento de Parâmetros Físico/Químicos de Lodos de ETAS durante a sua Desidratação em Leitos de Secagem com Diferentes Espessuras de Leito Drenante. Anais em Cd-Rom, 19° Cong. Bras. de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, Foz do Iguaçu.
- Di Bernardo, L. et al. 1999. Clarificação da água de lavagem de filtros de sistemas de filtração direta ascendente e desaguamento do lodo por centrifugação. Anais em Cd-Rom, 20° Cong. Bras. de Engenharia Sanitária e Ambiental, ABES, Rio de Janeiro.
- Freitas Silva, F.H. & Campos, J.E.G. 1998. Inventário Hidrogeológico e dos Recursos Hídricos Superficiais do Distrito Federal. Rel. Técnico Hidrogeologia do DF, 4v., IEMA/UnB, Brasília.
- Licht, O.A.B. 1998.Prospecção geoquímica: princípios, técnicas e métodos. CPRM, Rio de Janeiro.
- Martins, E.S. 2000. Petrografia, Mineralogia e Geomorfologia de Rególitos Lateríticos no Distrito Federal. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, UnB, Brasília.
- Moreira, A.A.; Silva, J.A.; Cardim, A.C.S.; Argolo, J.L.; Schiavetti, A. & Martins, É.S. 2003. Análise do material em suspensão da represa do Descoberto/DF e sua reutilização em áreas degradadas. Resumo Expandido, IX Cong. Bras. de Geoquímica. p. 76-78.
- Parsekian, M.P.S. 1998. Análise e proposta de formas de gerenciamento de estações de tratamento de águas de abastecimento completo em cidades de porte médio do Estado de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Escola de Eng. de São Carlos/USP, São Carlos.
- Pavanelli, G. 2001. Eficiência de Diferentes Tipos de Coagulantes na Coagulação, Floculação e Sedimentação de Água com Cor ou Elevada Turbidez. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, São Carlos.
- Topocart. Ceilândia 2004. Cascalheira ETA RD, Sondagem Rotativa. V. I. Relatório Interno.

ð

As E Sb COMO QUIMIOINDICADORES INORGÂNICOS DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR POLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: EVIDÊNCIA DOS CAMPOS PETROLÍFEROS DE CANTO DO AMARO E ALTO DA PEDRA, MOSSORÓ (RN)

Christianne Torres de Paiva Barbosa¹, João Adauto de Souza Neto² e Jaqueline Oliveira Amorim¹

1. Pós-Graduação em Geociências, UFPE, Av. Ac. Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife, PE, christiannetorres@gmail.com, jacquelineamorim@uol.com.br

2. Departamento de Geologia, UFPE, Av. Ac. Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife, PE, adauto@ufpe.br

Palavras-chave: Geoquímica Ambiental, Poluentes, Indústria do Petróleo, Quimioindicadores Inorgânicos

INTRODUÇÃO

Durante o século passado, a industrialização promoveu um crescente uso de petroquímicos. Isto, por sua vez, resultou na contaminação de um número significativo de áreas por petróleo e os seus derivados. Vários compartimentos ambientais são possíveis de serem afetados por estes compostos que produzem efeitos mutagênicos e carcinogênicos, além de serem causadores de contaminação ambiental (Tavares *et al.*, 2005).

Como resultado da queima de combustíveis fósseis são liberados diversos poluentes microscópicos que se incorporam à atmosfera. No entanto, a composição química do material particulado em uma atmosfera poluída é bastante diversificada. Os constituintes mais comuns são sais, óxidos, compostos de nitrogênio, compostos de enxofre, vários metais, alguns radionuclídeos, além de pequenas quantidades de Cu, Pb, Ti, Zn, Sb, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Li, Mn, Ni, Rb, Se, Sr e V (Manahan, 1994). A partir da atmosfera, estes poluentes podem atingir os cursos d'água e o solo, através da precipitação pluviométrica ou de partículas sólidas, contaminando tais compartimentos.

Desta forma, os poluentes derivados de petróleo e dos produtos usados na sua extração e industrialização, como o Ba derivado dos fluidos de perfuração (Carls et al., 1995), podem ser detectados nos sedimentos de fundo da maioria de rios que fluem próximo os campos de explotação desta substância. Dentre esses poluentes estão os hidrocarbonetos, que podem ser oxidados ou decompostos pela ação das bactérias, e os metais pesados (e.g. Ba, Cr, Pb, Zn, Ni, V, Cu, Cd, Mn; Carls et al., 1995; Metwally et al., 1997; Macías-Zamora et al., não degradados 1999), que podem ser е conseqüentemente são incorporados aos sedimentos. Do ponto de vista toxicológico, estes metais traços presentes no petróleo são considerados nocivos ao homem em teores elevados, e podem sofrer comprovadamente biomagnificação ao longo da cadeia trófica.

O objetivo deste trabalho é relatar a ocorrência de teores relativamente anômalos de As e Sb nos sedimentos de fundo de drenagens que atravessam os campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra, Mossoró (RN), advogando-se que tais elementos provêm das atividades de explotação e produção de petróleo e serviriam como assinatura inorgânica da contaminação ambiental de tais atividades.

MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi conduzido nos campos de óleo Canto do Amaro e Alto da Pedra, numa área de aproximadamente 415 km², situada a NE da cidade de Mossoró. O campo de óleo do Canto do Amaro tem uma área de 85km², sendo toda esta área cruzada por rios e por córregos sazonais. O campo do Alto da Pedra tem uma área de 25km², sendo atravessado por rios sazonais e pelos rios Mossoró e Carmo, que são perenes.

Para avaliar a ocorrência de uma assinatura inorgânica que indique a poluição de óleo, foram coletadas amostras de sedimento de fundo ao longo das drenagens que atravessam os dois campos petrolíferos, em um total de 69 estações de amostragem.

A fim de se verificar o comportamento da distribuição de metais traços nos sedimentos na época de máxima dos diluição máxima concentração teores, e respectivamente. Assim, foram coletadas 30 amostras no fim da estação chuvosa (maio/2003) e 50 amostras no fim da estação seca (dezembro/2003). Duas estações foram locadas a noroeste dos campos petrolíferos investigados, situadas sobre o mesmo substrato geológico da área dos campos e onde não há drenagens sob influência destes campos. Estas 2 estações foram consideradas como representativas das concentrações naturais da área, sem a influência da atividade petrolífera (background). Em cada estação foram retirados em média 2kg de sedimento de fundo por amostra, a uma profundidade de 0-3cm, para representar somente o material depositado mais recentemente, e em várias porções na parte central do canal do rio, para se evitar contaminação com o material das margens. Tais amostras são do tipo compostas, sendo que cada uma foi coletada em pelo menos três porções aleatoriamente dispostas dentro de uma área de aproximadamente 2 a 3m² em torno da estação que representam.

As amostras foram coletadas usando-se pás e bacias para plásticas evitar-se contaminações, sendo posteriormente armazenadas em sacos plásticos devidamente etiquetados e lacrados.Em laboratório, foram peneiradas a úmido usando-se água ultrapura e peneiras de nylon para obtenção da fração fina (<63µm). Esta fração fina é reconhecidamente tida como acumuladora das maiores concentrações de elementos químicos (Mantei & Sappington, 1994; Mudroch & Azcue, 1995; Herr & Gray, 1997; Texeira et al., 1997; Soares et al., 1999, Luiz-Silva et al., 2002).



Após o peneiramento, as amostras foram secas em estufa a baixa temperatura, (entre 40° e 50°C), para se evitar principalmente perdas da matéria orgânica e de água estrutural, e volatilização de compostos com alguns metais associados adsorvida (Kralik, 1999). Uma vez secas, as amostras foram encaminhadas para análise no Laboratório da Lakefield-Geosol (Belo Horizonte, MG). Para as análises geoquímicas multi-elementar, as amostras sofreram digestão em água-régia a quente e em seguida analisadas para 33 elementos químicos (Ag, As, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sc, Sb, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Zn e Zr) por ICP-AES.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises geoquímicas multielementar foram tratados integralmente, comparando-se os resultados de cada estação em relação ao *background* estimado para a área, e são parte integrante da pesquisa em fase de finalização de Amorim (2005). Entretanto, ficou notório nestes resultados, os teores relativamente anômalos de As e Sb, tanto em valor absoluto (considerando os dados Govett 1983) como (para algumas estações) em relação ao *background*. O tratamento estatístico posterior revelou uma excelente correlação positiva entre estes elementos, fornecendo coeficientes de correlação de 0,85 e 0,78, referentes aos dados das amostras coletadas no período seco e úmido, respectivamente . Na obtenção da matriz de correlação, os valores abaixo do limite de detecção de cada elemento foi estabelecido como sendo a metade deste limite.

Os resultados de As e Sb (apenas os valores acima do limite de detecção, 5 ppm, do método usado) foram plotados em gráficos relacionando-se estação de amostragem e concentração destes elementos. Desta forma, para o período seco, cinco amostras (JAM56, JAM59, JAM67, JAM68 e JAM70) tiveram valores superiores ao *background* da área (Fig. 1), enquanto para o período úmido, apenas duas amostras (JAM07 e JAM23) ficaram acima do *background* (Fig. 2).



Figura 1. Relação entre os teores de As e Sb nas amostras coletadas no período seco e o background da área



Figura 2: Relação entre os teores de As e Sb nas amostras coletadas no período úmido e o background da área

A correlação positiva observada entre As e Sb pode ser claramente percebida nas figuras 2 e 3, onde as curvas

têm formas perfeitamente paralelas. O comportamento

similar deste dois elementos é facilmente explicado pela similaridade geoquímica de ambos, que são siderófilos.

O As e o Sb, juntamente com Hg e Zn, são elementos relativamente voláteis que ocorrem em concentrações significativamente altas nas partículas (submicrométricas) originadas da queima de combustíveis fósseis. Estas partículas por sua vez são consideradas resultantes dos processos de volatilização-condensação ocorridos durante a combustão (Manahan, 1994).

Cabe salientar que o ataque químico utilizado para as análises geoquímicas (água-régia a quente), não pode ser considerado o mais apropriado especificamente para as análises de elementos relativamente voláteis como o As e o Sb. Isto porque parte da concentração destes elementos pode ser vaporizada durante o ataque químico. As análises foram feitas desta forma, pois se tratava do pacote analítico padrão disponível no laboratório utilizado. Para tais elementos, a técnica analítica melhor indicada seria usando-se o gerador de hidretos. Estas análises mais específicas estão sendo providenciadas, e com estas análises complementares espera-se encontrar concentrações maiores ou iguais às aqui reportadas, uma vez que por geração de hidretos toda a concentração presente na amostra seria medida.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados demonstram que o Sb e o As ocorrem em concentrações anômalas nos sedimentos de fundo das drenagens que atravessam os campos petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra (Mossoró, RN).

A ótima correlação positiva observada entre As e Sb pode ser interpretada como indicativo de uma fonte comum para ambos. Como proposição para tal fonte, é plausível sugerir-se os processos de combustão de petróleo e/ou seus derivados, que podem ocorrer tanto durante a extração como a produção destas substâncias, que resultariam na concentração (residual) anômala destes elementos, provavelmente derivada das atividades relacionadas à indústria petrolífera e que são desenvolvidas na área dos campos investigados

Este trabalho revela que elementos químicos, especificamente Sb e As, podem ser utilizados como indicadores inorgânicos da poluição ambiental relacionada às atividades da indústria petrolífera, uma vez que tais substâncias inorgânicas podem também fazer parte da própria composição química do petróleo. Portanto, análises sistemáticas destes elementos em materiais dos diversos compartimentos ambientais (sedimento, solo e água), em áreas sob atividade da indústria petrolífera, podem constituir uma boa metodologia no diagnóstico e monitoramento ambiental das mesmas.

REFERÊNCIAS

- Amorim, J.A. 2005. Distribuição de Metais Pesados em Sedimentos de Fundo de Drenagem na área dos Campos Petrolíferos de Canto do Amaro e Alto da Pedra, Mossoró (RN). Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geociências da UFPE. A ser concluída em Outubro/2005.
- Carls, E. G., Dennis, B. F. and Scott A. C. 1995. Soil contamination by oil and gas and production operations in Padre Island National Seashore, Texas, USA. Jour. of Environ. Management, 45. p.273-286.
- Govett, G. J. S., 1983. Rock Geochemistry in Mineral Exploration. In:Govett, G. J. S. (ed). Handbook of Exploration Geochemistry. Elsevier Scientific Publishing Company. Vol. 3: 461p.
- Herr, C. & Gray, N. F. 1997. Sampling riverine sediments impacted by acid mine drainage: problems and solutions. Environmental Geology, 29 (1/2): 37-45.
- Kralik, M. 1991. A rapid procedure for environmental sampling and evaluation of polluted sediments. Applied Geochemistry, 14, p. 807-816.
- Luiz-Silva, W., Matos, R. H. R., Kristosch, G. C. 2002. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). Química Nova, 25(5): 753-756.
- Macías-Zamora, J. V., Villaescusa-Celaya, J. A., Muñoz-Barbosa, A., Gold-Bouchot, G. 1999. Trace metals in sediment cores from the Campeche shelf, Gulf of Mexico. Environmental Pollution 104, 69-77.
- Manahan, S. Environmental Chemistry, 1994. 6. th. ed., New York: Lewis Publishers, 811p.
- Mantei, E. J. & Sappington, E. J. 1994. Heavy metal concentrations in sediments of streams affected by a sanitary landfill: A comparison of metal enrichment in two size sediment fractions, Environment Geology, 24:287-292.
- Metwally, M. E. S., Al-Muzaini, S., Jacob, P. G., Bahloul, M., Urushigawa, Y., Sato, S. and Matsmura, A. 1997. Petroleum hydrocarbons and related heavy metals in the near-shore marine sediments of Kuwait. Environ. Internat., 23:115-121.
- Mudroch, A and Azcue, J.M. 1995. Manual of Aquatic Sediment Sampling. Lewis Publishers, Boca Raton. 219 p.
- Soares, H. M. V. M., Boaventura, R. A. R., Machado, A. A. S. C., Esteves da Silva, J. C. G. 1999. Sediments as monitors of heavy metal contamination in the Ave river basin (Portugal): multivariate analysis of data. Environmental Pollution, 105: 311-323.
- Tavares, S.R.L., MaHLER, C.F. & Barbosa, M.C. 2005. Uso de leguminosas arbóreas de rápido crescimento para fitorremediação de hidrocarbonetos de petróleo. Resumos do XXX Cong. Brasileiro de Ciência do Solo, Recife – PE.
- Texeira, E. C., Sanchez, J. D., Fernandes, I. D., Formoso, M. L. L., Pegorini, J., Pestana, M. H. D. 1997. Geochimica Brasiliensis, 11(1): 039-052.



ð

METAIS E HIDROCARBONETOS EM SEDIMENTOS MARINHOS DA PLATAFORMA CONTINENTAL ADJACENTE À BAÍA DE CAMAMU (BA)

Melo Jr., G.¹, Oliveira, O.M.C.², Nano, R.M.W.³, Maia, D.B.M.⁴ e Costa, C.E.F.S.⁵

Departamento de Geologia, Campus da UFRN, Natal-RN, germano@geologia.ufrn.br.
 Faculdade de Tecnologia e Ciências (FTC-SSa) e NEA/UFBA, Salvador-BA, olivia.ssa@ftc.br.
 Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET-BA) e NEA/UFBA, Salvador-BA, ritanano@ufba.br.
 Kriteria Consultores Associados, Rio de Janeiro-RJ, decio.maia@kriteria.com.br.
 Curso de Graduação em Geologia, Campus da UFRN, Natal-RN, cefsc2001@yahoo.com.br.

Palavras-chave: Geoquímica, Sedimentos Marinhos, Metais, Hidrocarbonetos.

INTRODUÇÃO

Os ambientes marinhos proximais e distais vêm sendo objeto de variados estresses ambientais, resultante da distribuição preferencial das concentrações urbanas e industriais ao longo das faixas litorâneas e das diversas atividades desenvolvidas em áreas marítimas. Recebem interferências das indústrias petrolífera, pesqueira, extrativa mineral e vegetal, turismo, transporte e aqüicultura, incluindo as instalações portuárias e o descarte de esgotos industriais e urbanos (Laws, 2000), tornando portanto imperativo o monitoramento da qualidade ambiental dos ambientes marinhos.

O presente trabalho sumariza os resultados de duas campanhas de amostragem em sedimentos marinhos, realizadas nas mesmas estações de coleta, porém em épocas climáticas contrastantes (verão e inverno). Situada ao sul da cidade de Salvador, capital da Estado da Bahia (Fig. 1), a área de estudo foi escolhida por ser alvo de atividades pesqueiras e de prospecção petrolífera, além de estar potencialmente influenciada por concentrações urbanas na faixa litorânea e por drenagens continentais de variados portes que deságuam no mar. O objetivo desses levantamentos, financiados pela El Paso Óleo e Gás do Brasil Ltda., foi determinar a concentraçõe de metais e hidrocarbonetos nos sedimentos amostrados, detectar possíveis variações sazonais dessas concentrações e comparar os dados obtidos com aqueles de outros estudos.



Figura 1. Localização da área de estudo e das estações de amostragem. Datum SAD 69, em metros.

AMOSTRAGEM E ANÁLISE QUÍMICA

A campanha de verão (V04) foi realizada no período de 15 a 20 de janeiro de 2004 e a de inverno (I04) no período de 20 a 22 de agosto desse mesmo ano. Em ambas as campanhas, foram amostradas 11 estações distribuídas em cinco perfis perpendiculares à costa (perfis E-W; Fig. 1) e posicionadas segundo as cotas batimétricas da região: (i) cota batimétrica de 10m: estações 2, 5 e 8; (ii) cota batimétrica de 30m: estações 1, 3, 6, 9 e 11; (iii) cota batimétrica de 50m: estações 4, 7 e 10.



Em cada uma das 11 estações, o sedimento marinho foi coletado com um amostrador busca fundo do tipo van Veen. Para compor a amostra, foram retirados os 5cm superficiais do material içado, o qual foi a seguir homogeneizado, acondicionado em recipientes e imediatamente refrigerado até a realização das análises.

No laboratório, as amostras foram analisadas para metais, carbonato, matéria orgânica, granulometria, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos C11 a C36; pristano e fitano), hidrocarbonetos resolvidos de petróleo (HRP), complexa não resolvida (MCNR) mistura e hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). Para a determinação dos metais (Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Hg, Zn, Al, Ba, Fe, Mn e V), as amostras foram pulverizadas e digeridas com água régua a quente, sendo os elementos determinados por espectrometria de absorção atômica, com atomização por geração de vapor a frio para Hg e com atomização em chama para os demais elementos. A granulometria e os teores de carbonato e de matéria orgânica foram determinados segundo EMBRAPA (1997). Para a determinação dos hidrocarbonetos, utilizaram-se os procedimentos da série EPA SW-846. Maiores detalhes sobre os procedimentos de laboratório, incluindo aqueles para controle da qualidade dos resultados analíticos (duplicatas, brancos, materiais de referência etc.), estão descritos em Melo Jr. *et al.* (2004).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

SUMÁRIO NUMÉRICO

A tabela 1 mostra o sumário numérico dos parâmetros analíticos que foram detectados nas amostras. Como se vê, não foram detectados Cd em V04, os hidrocarbonetos alifáticos em ambas as campanhas e também os hidrocarbonetos aromáticos, exceto naftaleno em I04 (apenas na amostra da estação 1). Com relação a HTP (HRP+MCNR), seus valores foram iguais aos de HRP, já que não foi detectado MCNR em nenhuma das amostras de ambas as campanhas.

Tabela 1. Sumário numérico dos resultados analíticos para os parâmetros cujas amostras forneceram pelo menos um de seus valores igual ou superior ao respectivo limite de detecção. n = 11 (número de amostras por coleta). Valores precedidos do sinal "<" correspondem a teores abaixo do limite de detecção. Para cada coleta, o número de amostras com teor abaixo do limite de detecção está indicado entre parênteses ao lado do respectivo valor mínimo.

	Calata	Valor	Valor	Média
	Coleta	Mínimo	Máximo	Aritmética
Pb	V04	<2,5 (1)	13,2	6,750
mg/kg	I04	2,49	18,70	7,3291
Cd	V04	<1,0 (11)	<1,0	<1,0
mg/kg	I04	<0,05 (2)	0,23	0,1355
Cr	V04	7,2	44,0	25,836
mg/kg	I04	5,92	46,20	21,9682
Cu	V04	<2,5 (2)	10,0	6,145
mg/kg	I04	<0,15(1)	6,40	2,4823
Ni	V04	3,2	16,0	9,318
mg/kg	I04	1,42	15,10	5,8118
Zn	V04	4,2	36,0	14,382
mg/kg	I04	1,99	37,20	10,3173
Al	V04	2365	23609	12722,36
mg/kg	I04	1232	19138	5543,27
Ba	V04	13	534	123,73
mg/kg	I04	5,00	226,00	71,9545
Fe	V04	2390	20800	9177,36
mg/kg	I04	1277	21345	9576,91
Mn	V04	39,0	260,0	126,818
mg/kg	I04	29,0	251,0	99,127
V	V04	<25 (8)	118	26,55
mg/kg	I04	<5,00(1)	54,20	35,1909
Argila	V04	0,8	38,9	14,764
%	I04	0,1	49,0	7,600
Carbonato	V04	5,6	23,6	18,118
%	I04	9,52	27,90	25,4200
Matéria	V04	0,40	2,26	0,9764
Orgânica %	I04	0,12	3,98	1,5073
HTP	V04	1527,17	3299,85	2153,4509
µg/kg	I04	727,35	1956,93	1219,6464
Naftaleno	V04	<1,00(11)	<1,00	<1,00
µg/kg	I04	<0,98 (10)	11,34	1,4764
ΣΗΡΑ	V04	<1,00(11)	<1,00	<1,00
µg/kg	I04	<0,98 (10)	11,34	1,4764



COMPARAÇÃO ENTRE CAMPANHAS AMOSTRAIS

Os objetivos específicos do estudo incluem a comparação dos teores entre as duas etapas de coleta, isto é, entre as duas épocas climáticas (verão e inverno). Devido ao arranjo amostral utilizado, os dados obtidos enquadram-se em uma estrutura do tipo emparelhada, já que para cada observação (medida) na primeira coleta há uma correspondente na segunda coleta. Por isso, a comparação dos teores entre as duas campanhas foi feita através do teste de estatístico de hipótese para populações com observações emparelhadas, baseado na distribuição t de freqüência (nível de significância $\alpha = 0,05$; Townend, 2002). Para esse teste, naftaleno (e Σ HPA) foi excluído (apenas uma amostra acima do limite de detecção).

A tabela 2 exibe o sumário da aplicação do teste estatístico citado. De acordo com essa tabela, não há diferença significativa nas concentrações de Pb, Cr, Ba, Fe, V e matéria orgânica entre os sedimentos marinhos das duas campanhas. Há entretanto diferença significativa nos teores de V04 em relação a I04 para os parâmetros Cd, Cu, Ni, Zn, Al, Mn, argila, carbonato e para HTP. No caso de Cd, Cu, Ni, Zn, Al, Mn, argila e HTP, os testes de hipótese da Tabela 2 mostraram que esses parâmetros têm teores inferiores na segunda campanha (t calculado com sinal positivo), ao passo que carbonato apresenta teores superiores em I04 (t calculado com sinal negativo). A diminuição no teor de argila em I04 pode por si só justificar a diminuição no teor dos outros parâmetros, já que tanto os metais quanto os hidrocarbonetos associamse preferencialmente às fases mais argilosas dos sedimentos. Além disso, a elevação no teor de carbonato nos sedimentos em I04 deve também ter contribuído para diluição (rebaixamento) de vários dos demais а parâmetros analisados. Tanto a elevação em carbonato quanto a diminuição em argila podem ser creditadas ao movimento natural dos sedimentos no assoalho oceânico ao longo do tempo. No caso dos carbonatos, a diferença de concentração entre as duas campanhas pode ainda ser atribuída a processos geoquímicos sazonais de precipitação/solubilização no sistema água-sedimento de fundo em épocas climáticas diferentes.

Tabela 2. Sumário do teste estatístico de hipótese para a comparação dos teores entre campanhas de amostragem. n = 11 (número de pares). Valores de **t** em *negrito* correspondem a uma diferença estatisticamente significativa entre campanhas ($\alpha = 0,05$).

	t calculado		t calculado
Pb	-0,642	Fe	-0,548
Cd	16,926	Mn	3,348
Cr	1,890	V	-0,977
Cu	6,492	Argila	3,386
Ni	5,087	Carbonato	-7,151
Zn	2,471	Matéria Orgânica	-1,348
Al	5,088	HTP	4,256
Ba	1,443		•

COMPARAÇÃO COM OUTROS DADOS

Na tabela 3, os dados das campanhas V04 e I04 são comparados com limiares toxicológicos (NOAA e Long *et al.*, 1995) e com os resultados de levantamentos em sedimentos marinhos de outras partes do Brasil e do mundo, em situações que vão desde antropogenicamente não impactadas (ou de impacto desprezível) até com variados graus de impacto. De acordo com essa tabela, os dados das duas campanhas de amostragem estão abaixo dos limiares da NOAA e de Long *et al.* (1995).

Na comparação com Cabiúnas, os teores de V04 e I04 estão abaixo dos limites superiores das faixas daquele local (exceto para Ba e V em V04), indicando que a região de Cabiúnas é no geral mais enriquecida nos parâmetros determinados do que a região das campanhas V04 e I04. Para os sedimentos dos campos petrolíferos de Pampo e Pargo, os limites superiores para Cr, Ni, Al, Ba, Fe, Mn e V desses campos são inferiores a aqueles de V04 e/ou I04, demonstrando que a região estudada é mais enriquecida nesses elementos do que a de Pampo e Pargo. Para dados regionais de sedimentos na Bacia de Campos, região onde estão inseridas as áreas de Cabiúnas, Pampo e Pargo, as faixas de teores são no geral mais baixas do que as de V04 e I04 (exceto para Al e Fe) e também mais baixas do que as dessas outras três áreas, indicando que a Bacia de Campos tem teores bastante variados de metais (e hidrocarbonetos).

Como destaque na comparação entre V04 e I04 e a Bacia de Campos (regional e as três áreas), tem-se os casos de Ba e V, que são mais enriquecidos em V04 do que em qualquer dos levantamentos citados para a Bacia de Campos na tabela 3 (regional e as três áreas). Esse enriquecimento em V04 pode ser geogênico, incluindo aqueles processos capazes de reduzir suas concentrações em I04. Com relação aos dados de outras regiões do mundo, a Tabela 3 mostra que as campanhas V04 e I04 têm em alguns casos teores mais elevados para Pb, Cr e Ni, embora no geral sejam similares ao conjunto dessas regiões.

No caso dos HPAs, estes não foram detectados em V04. Para I04, mesmo considerando a única amostra onde naftaleno foi detactado (11,34 μ g/kg), esse teor é inferior à grande maioria daqueles encontrados nas faixas das demais compilações mostradas na tabela 3, incluindo os limiares toxicológicos da NOAA e de Long *et al.* (1995). Isso indica que a região de V04 e I04 é um ambiente plenamente saudável com relação a esse grupo de substâncias, pelo menos considerando os locais onde



as amostras das duas campanhas foram coletadas. Além do baixo teor de naftaleno, a ausência de outros HPAs em I04 e de todos os HPAs em V04 descarta a hipótese de contaminação petrogênica nos sedimentos marinhos analisados. Nesse caso, o sinal analítico observado para HTP nas duas campanhas pode estar relacionado com material biogênico presente nos sedimentos, o que é apoiado pela não detecção de MCNR nas amostras.

Tabela 3. Quadro comparativo dos resultados analíticos de sedimentos marinhos das campanhas V04 e I04, dos limiares toxicológicos da NOAA e de Long (1995) e de outros estudos em sedimentos marinhos de diversas partes do mundo. Metais em mg/kg. Hidrocarbonetos em μg/kg. NI = não informado ou não analisado. <LD = o valor do limite de detecção não foi informado.

	V04	I04	NOAA ^(a)	Long ^(b)	Cabiúnas ^(c)	Pampo e Pargo ^(d)	Bacia de Campos ^(e)	Litoral de São Paulo ^(f)	San Francisco ^(g) ; Los Angeles ^(h) Mar Báltico ⁽ⁱ⁾ ; Mar Amarelo ^(j) Hong Kong ^(k)
Pb	<2,5 a 13,2	2,49 a 18,70	30,24	218	1,11 a 30	1,57 a 18,6	5,6 a 6,7	NI	$2,6 \text{ a } 9,7^{\text{(g)}}; 2,9 \text{ a } 4,5^{\text{(h)}}; \text{NI}^{(i) (j)}$
Cd	<1	<0,05 a 0,23	0,68	9,6	0,025 a 0,99	<0,10 a 0,27	NI	NI	0,28 a 0,99 ^(g) ; 0,13 a 0,23 ^(h) $NI^{(i) (j) (k)}$
Cr	7,2 a 44,0	5,92 a 46,20	52,3	370	1,38 a 69	9,36 a 20,6	14,0 a 15,0	NI	43,4 a 74,0 ^(g) ; 18,5 a 31,1 ^(h) $NI^{(i)}$ (j) (k)
Cu	<2,5 a 10,0	<0,15 a 6,40	18,7	270	0,52 a 18	1,86 a 9,48	3,4 a 6,3	NI	14,3 a 33,0 ^(g) ; 5,7 a 13,1 ^(h) $NI^{(i)}_{(j)}$ (k)
Ni	3,2 a 16,0	1,42 a 15,10	15,9	51,6	0,22 a 37,9	2,27 a 14,2	6,2 a 7,7	NI	42,8 a 80,9 ^(g) ; 9,0 a 13,6 ^(h) $NI^{(i)(j)(k)}$
Hg	<0,1	<0,025	0,13	0,71	0,009 a 0,08	0,012 a 0,063	NI	NI	$0,046 \text{ a } 0,240^{(g)}; \text{NI}^{(h) (i) (j) (k)}$
Zn	4,2 a 36,0	1,99 a 37,20	124	410	1,99 a 51,8	9,56 a 116	24,5 a 28,9	NI	44,3 a 74, $4^{(g)}$; 31,1 a 53, $3^{(h)}$ NI ^{(i) (j) (k)}
Al	2365 a 23609	1232 a 19138	NI	NI	484 a 29800	3510 a 18400	68000 a 106000	NI	$NI^{(g)(h)(i)(j)(k)}$
Ва	13 a 534	5,00 a 226,00	NI	NI	19 a 311	67 a 402	165 a 188	NI	$NI^{(g)(h)(i)(j)(k)}$
Fe	2390 a 20800	1277 a 21345	NI	NI	1050 a 33900	4390 a 9180	58000 a 69000	NI	$NI^{(g)(h)(i)(j)(k)}$
Mn	39,0 a 260,0	29,0 a 251,0	NI	NI	39,3 a 573	47,1 a 132	74 a 88	NI	$NI^{(g)(h)(i)(j)(k)}$
V	<25 a 118	<5,00 a 54,20	NI	NI	4,22 a 106	1,89 a 23,6	15,7 a 17,0	NI	$NI^{(g)(h)(i)(j)(k)}$
Σn- alcanos	<10,00	<10,00	NI	NI	371 a 4449	742 a 2366	NI	194,3 a 1746,9	NI ^{(g) (h)} ; NI ⁽ⁱ⁾ ; 0,0007 a 0,016 ^(j) 0,0002 a 0,004 ^(k)
MCNR	<10,00	<10,00	NI	NI	3000 a 37000	9600 a 72200	NI	NI	$NI^{(g) (h)}; NI^{(i) (j)}; 0,006 a$ $0,015^{(k)}$
НТР	1527,17 a 3299,85	727,35 a 1956,93	NI	NI	NI	NI	NI	NI	$NI^{(g)(h)(i)(j)(k)}$
ΣΗΡΑ	<1,00	<0,98 a 11,34	1684,06	44749	8,3 a 310,4	60,0 a 2095,6	NI	15,3 a 137,2	NI ^{(g) (h)} ; 9,53 a 1871,37 ⁽ⁱ⁾ 370 a 3800 ^(j) ; 7,25 a 38,5 ^(k)

^(a)NOAA: limiar de concentração abaixo do qual não há risco potencial de efeitos toxicológicos à biota marinha (TEL: *threshold effects level*). ^(b)Long *et al.* (1995): limiar de concentração acima do qual efeitos biológicos adversos ocorrerão com freqüência (ERM: *effects range-median*). ^(c)Petrobras (2002): antes da entrada em operação do emissário submarino de Cabiúnas. ^(d)Petrobras (2001): monitoramento ambiental nos campos petrolíferos de Pampo e Pargo. ^(e)Rezende *et al.* (2002): dados regionais da Bacia de Campos. ^(f)Zanardi *et al.* (1999): subconjunto de seis amostras selecionadas desse estudo. ^(g)Bothner *et al.* (1998): estações de referência. ^(h)Maurer *et al.* (1994): estações de referência. ^(f)Witt (1995). ^(f)Wu *et al.* (2001). ^(k)Zheng & Richardson (1999): subconjunto de cinco estações selecionadas desse estudo.

CONCLUSÕES

Os resultados das campanhas V04 e I04 mostraram que os sedimentos marinhos na região estudada sofrem variações composicionais entre épocas diferentes de coleta, devido а processos geoquímicos de solubilização/precipitação de carbonato ou devido ao movimento da massa sedimentar no assoalho oceânico. Em nenhuma das duas campanhas, as concentrações observadas acarretam algum risco toxicológico à biota marinha. A comparação dos dados obtidos com aqueles de diferentes regiões do Brasil e do mundo revelou uma grande variabilidade composicional para os sedimentos marinhos em geral, de modo que em alguns casos os teores da região estudada são maiores do que os de outras áreas do Brasil e do mundo, porém em outros casos eles são inferiores.

REFERÊNCIAS

- Bothner, M.H.; Gill, P.W.; Boothman, W.S.; Taylor, B.B.; Karl, H.A., 1998. Chemical gradients in sediment cores from an EPA reference site off the Farallon Islands – Assessing chemical indicators of dredged material disposal in the deep sea. Marine Pollution Bulletin, 36:443-457.
- EMBRAPA, 1997. Manual de Métodos de Análise de Solos. 2^a Edição. EMBRAPA/CNPS, Rio de Janeiro. 212 p.
- Laws, E.A., 2000. Aquatic Pollution. John Wiley & Sons, New York. 639 p.
- Long, E.R.; MacDonald, D.D.; Smith, S.L.; Calder, F.D., 1995. Incidence of Adverse Biological Effects Within Ranges of



Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments. Environmental Management, v. 19:81-97.

- Maurer, D.; Robertson, G.; Gerlinger, T., 1994. Trace Metals in the Newport Submarine Canyon, California and Adjacent Shelf. Water Environment Research, 6:110-118.
- Melo Jr., G.; Oliveira, O.M C. de; Nano; R.M.W., 2004. Monitoramento Geoquímico-Ambiental em Sedimentos Marinhos do Litoral Sul do Estado da Bahia: Trecho entre a Ilha de Tinharé e a Península de Maraú. Relatório Técnico, Rio de Janeiro. 80 p.
- PETROBRAS, 2001. Monitoramento Ambiental da Atividade de Produção de Petróleo na Bacia de Campos. PETROBRAS/CENPES, Rio de Janeiro. 222.
- PETROBRAS, 2002. Monitoramento Ambiental da Área de Influência do Emissário de Cabiúnas, Região de Macaé/RJ. PETROBRAS/CENPES, Rio de Janeiro. 276 p.
- Rezende, C.E.; Lacerda, L.D.; Ovalle, A.R.C.; Souza, C.M.M.; Gobo, A.A.R.; Santos, D.O., 2002. The effect of an oil drilling operation on the trace metal concentrations in

- offshore bottom sediments of the Campos Basin oil field, SE Brazil. Marine Pollution Bulletin,4:680-684.
- Townend, J., 2002. Practical Statistics for Environmental and Biological Scientists. John Wiley & Sons, Ltd., Chichester (England). 276 ps.
- Witt, G., 1995. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment of the Baltic Sea. Marine Pollution Bulletin 31:237-248.
- Wu, Y.; Zhang, J.; Mi, T.; Li, B., 2001. Occurrence of *n*-alkanes and polycyclic hydrocarbons in the core sediments of the Yellow Sea. Marine Chemistry 76:1-15.
- Zanardi, E.; Bicego, M.C.; Miranda, L.B.; Weber, R.R., 1999. Distribution and Origin of Hydrocarbons in Water and Sediment in São Sebastião, SP, Brazil. Marine Pollution Bulletin 38:261-267.
- Zheng, G.J. & Richardson, B.J., 1999. Petroleum hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Hong Kong marine sediments. Chemosphere 38:2625-2632.



DEPOSIÇÕES ATMOSFÉRICAS DE ÍONS MAJORITÁRIOS NA BACIA DO ALTO CURSO DO RIO PAQUEQUER – PARQUE NACIONAL DA SERRA DOS ÓRGÃOS.

Rodrigues, R.A.R., de Mello, W.Z., Souza, P.A.

Departamento de Geoquímica, Instituto de Química, UFF, RJ, Outeiro São João Batista, s/n, Centro, Niterói, RJ, 24.020-007, renatorodrigues.rj@globo.com; zamboni@geoq.uff.br; patiasouza@hotmail.com.

Palavras-chave: Parque Nacional da Serra dos Órgãos, Deposição Úmida, Deposição Seca, Poluição Atmosférica.

As deposições atmosféricas constituem um dos principais mecanismos da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta, exercendo papel fundamental nos processos biogeoquímicos continentais e costeiros. A quantificação das deposições atmosféricas é relevante para o entendimento dos ciclos biogeoquímicos de elementos e da influência das atividades humanas nestes processos. Estudos recentes sugerem potenciais impactos aos ecossistemas tropicais terrestres devido ao aumento do aporte atmosférico de nitrogênio (N). Por exemplo, se o aporte atmosférico de N num ecossistema for superior a sua demanda biológica (produção primária), o sistema perde a capacidade de reter N, acarretando em aumento da transferência deste para as águas subterrâneas e superficiais (córregos e rios), bem como no aumento do fluxo de óxidos de nitrogênio, tais como NO (óxido nítrico) e N₂O (óxido nitroso), para a atmosfera (Matson et al., 1999).

Pesquisas recentes sobre a qualidade do ar nos estados do Rio de Janeiro e São Paulo têm sinalizado para a necessidade de estudos que conduzam a um melhor entendimento das fontes e da dinâmica de poluentes atmosféricos nos setores de maior concentração populacional e de atividade industrial do Sudeste do Brasil. No período 1998-2001, através do projeto "Deposições Atmosféricas", foram estudadas a qualidade do ar e as deposições atmosféricas na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) e no Parque Nacional do Itatiaia. Em síntese, esse estudo mostrou evidências de poluição geradas pelas emissões de SO₂, NO_x (NO + NO₂) e NH₃ (Mariani, 2001; Almeida, 2001; Sardenberg, 2003; de Mello, 2003; de Mello e Almeida, 2004). Nas regiões estudadas, as origens destes gases são principalmente os processos de queima de combustíveis fósseis e de biomassa vegetal, bem como de decomposição de matéria orgânica (no caso específico da geração de NH₃).

O trecho da Serra do Mar onde se encontra localizado o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO) está potencialmente susceptível à deposição de poluentes aerotransportados oriundos das diversas fontes antrópicas da RMRJ. Este transporte é favorecido pelos ventos que sopram do quadrante sul, através da brisa marinha, ou durante o avanço de frentes frias. Neste trabalho são apresentados resultados preliminares relativos aos fluxos de deposição atmosférica dos íons majoritários, via deposição úmida e seca, na bacia do alto curso do rio Paquequer, no Parque Nacional da Serra dos Órgãos - PARNASO. Traçadores específicos e Análise de Componente Principal (com rotação VARIMAX) foram utilizados para identificar a contribuição de algumas possíveis fontes naturais e antrópicas dos íons estudados.

Os fluxos atmosféricos dos íons majoritários foram estimados a partir de amostras de deposição úmida (chuva) e seca coletadas de agosto de 2004 a março de 2005. Para isso foi utilizado um coletor automático Graseby/GMW modelo APS 78-100, instalado próximo ao Centro de Visitantes do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, em Teresópolis. Esse coletor é equipado com um sensor de controle de abertura e fechamento dos compartimentos de coleta de deposição úmida (chuva) e deposição seca.

As amostras foram recolhidas uma vez por semana. Do total de água de chuva acumulada semanalmente no recipiente coletor de chuva, uma alíquota de aproximadamente 250 mL foi transferida para um frasco de polipropileno de 500 mL. Todo o volume de chuva precipitada na semana foi registrado para posterior cálculo da altura de precipitação no período. Para recolhimento da deposição seca, uma alíquota de aproximadamente 80 mL de água destilada e desionisada (com condutividade de aproximadamente 1µScm⁻¹) foi adicionada ao interior do compartimento coletor da deposição seca e, após cuidadosa agitação manual, a solução foi vertida para um frasco de polipropileno de 500 mL. Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes, de forma a garantir total remoção do material solúvel.

No Laboratório de Biogeoquímica de Ambientes Tropicais do Departamento de Geoquímica da UFF, as amostras de água de chuva e as soluções contendo o material solúvel da deposição seca foram filtradas em membranas de acetato celulose com diâmetro 0,22µm de diâmetro de poro. O pH e a condutividade das amostras foram medidas, em alíquotas não filtradas, com equipamentos WTW (*Wissenschaftlich Technische Werkstätten*), modelos pH330 e LF330, respectivamente.

As determinações dos ânions Cl⁻, NO_3^{-1} e SO_4^{-2} foram feitas por cromatografia líquida (*Shimadzu*, modelo LC-10AD) equipada com detector de condutividade (CDD-6A). O íon NH_4^+ foi analisado pelo método do azul de indofenol, um complexo que se forma a partir da reação da amônia com o ácido isocianúrico e o fenol. A absorbância foi medida num espectrofotômetro *Hitachi* modelo U-1100. As determinações dos cátions Na⁺ e K⁺ foram feitas por espectrometria de emissão de chama, e



as de Mg^{2+} e Ca^{2+} por absorção atômica, num equipamento *Baird Atomic* modelo 4200.

A tabela 1 apresenta a estatística descritiva referente às concentrações dos íons inorgânicos majoritários, determinados em 23 amostras de água de chuva. Os valores de pH da água da chuva variaram de 4,0 a 6,7. O pH médio da chuva, calculado a partir da concentração média ponderada pelo volume (MPV) de H⁺, foi 5,2. O pH médio da água da chuva no PARNASO foi inferior a 5,6, valor resultante da ionização parcial do ácido carbônico (H₂CO₃) em água, formado a partir da dissolução do dióxido de carbono (CO₂) atmosférico. Das 23 amostras estudadas, 57% apresentaram valores de pH inferior a 5,6. Galloway *et al* (1982) atribuíram o valor 5,0 como o limite inferior de pH para águas de chuva acidificadas por substâncias oriundas de fontes naturais. No presente estudo, 17% dos valores de pH foram inferiores a 5,0.

A condutividade elétrica das amostras de água de chuva variou de 3,6 a 35,1 μ Scm⁻¹. As concentrações iônicas apresentaram grandes variações, atingindo, em alguns casos (H⁺, Na⁺, Ca²⁺, NO₃⁻ e Cl⁻), diferenças entre mínimos e máximos superiores a uma ordem de grandeza. As altas concentrações de SO₄²⁻ (19 μ eqL⁻¹) e NH₄⁺ (20 μ eqL⁻¹) sugerem a influência antrópica, por queima de combustíveis fósseis e outros processos. As concentrações MPV de SO₄²⁻ e NH₄⁺ na água da chuva do PARNASO foram superiores às verificadas na Sede do Parque Nacional do Itatiaia (SO₄²⁻ = 15,5 μ eqL⁻¹; NH₄⁺ = 13,5 μ eqL⁻¹) e no Planalto do Itatiaia (SO₄²⁻ = 5,4 μ eqL⁻¹; NH₄⁺ = 9,2 μ eqL⁻¹), respectivamente (de Mello e Almeida, 2004).

Tabela 1. Composição química da chuva (concentrações em μeqL⁻¹) no PARNASO – os valores entre parênteses representam as parcelas do excesso (expressos em %) em relação àquelas provenientes dos aerossóis de sal marinho. MPV=Média ponderada pelo volume, MA=Média aritmética, MED=Mediana, MIN=Mínimo, MAX=Máximo.

	MPV	MA	MED	MÍN	MÁX
pН	5,2	4,9	5,5	4,0	6,7
H^{+}	6,5	12,5	3,5	0,2	102,3
Na^+	7,0	10,8	4,6	2,3	40,2
\mathbf{K}^+	6,2 (98%)	6,9	5,3	3,6	27,6
Mg^{2+}	6,5 (76%)	8,5	7,2	1,4	10,8
Ca ²⁺	9,3 (97%)	9,8	9,8	1,1	13,1
NH_4^+	20,3	23,2	19,7	8,6	60,5
NO_3^-	8,9	12,6	10,2	1,1	54,4
SO_4^2	l 9,0 (96%)	23,1	18,4	4,6	23,3
Cl	18,2 (55%)	22,1	14,3	2,5	83,5

Partindo-se da premissa que todo íon Na⁺ presente na água da chuva tem como origem exclusiva a água do mar, é possível se estimar a parcela de origem marinha dos íons Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e SO_4^{2-} através do uso da seguinte equação:

$$[X]_{mar} = \{[X]/[Na^+]\}_{mar} \times [Na^+]_{analisado,}$$

onde X representa um íon Cl⁻, SO₄²⁻, Mg²⁺, K⁺ ou Ca²⁺, [X]_{mar} representa a concentração de um desses íons atribuída à água do mar como origem, {[X]/[Na⁺]}_{mar} é a razão entre as concentrações dos íons X e Na⁺ na água do mar, e [Na⁺]_{analisado} corresponde à concentração do íon Na⁺ analisada na água da chuva. A diferença entre a concentração do íon X medida na água da chuva ([X]_{total}) e a concentração atribuída à água do mar, fornece a concentração do íon X procedente de outras fontes (sejam elas naturais e/ou antrópicas). A parcela oriunda de outras fontes é comumente denominada "excesso", representada simbolicamente por exc-X (e.g., exc-SO₄²⁻). Portanto, $exc[X] = [X]_{total} - [X]_{mar}$.

Com base nas concentrações MPV (Tabela 1), as estimativas dos excessos de Cl⁻, Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ e SO_4^{2-} na água da chuva foram respectivamente 55%, 76%, 97%, 98% e 96%. No caso do SO_4^{2-} , isto pode significar que quase todo o SO_4^{2-} presente na água da chuva no PARNASO provém da oxidação do dióxido de enxofre (SO₂). A concentração MPV de excesso de SO_4^{2-}

(18,2 μ eqL⁻¹) no PARNASO é superior às verificadas por de Mello e Almeida (2004) no Parque Nacional do Itatiaia (15,0 μ eqL⁻¹ na Sede e 5,2 μ eqL⁻¹ no Planalto). Os elevados valores correspondentes aos excessos dos cátions Mg²⁺, Ca²⁺ e K⁺ podem ser explicados, em parte, pelo carreamento de partículas procedentes da vegetação. O excesso de Cl⁻ se deve, possivelmente, a dissolução de ácido clorídrico (HCl) nas gotas de chuva ou nas gotículas de nuvens (de Mello e Almeida, 2004).

A correlação linear entre os pares formados pelos nove íons estudados na água da chuva no PARNASO, apresentou alguns resultados significativos. A correlação entre o Na⁺ e o Mg²⁺ foi altamente significativa (r =0,82), o que sugere a influência dos aerossóis de sal marinho nas chuvas da vertente sul da Serra dos Órgãos. As relações binárias SO_4^{2-} vs. NO_3^{-} (r = 0,77) e NO_3^{-} vs. Na^+ (r = 0,74) foram altamente significativas, sugerindo a influência de partículas atmosféricas solúveis em água na composição química da água da chuva. Estas partículas seriam basicamente partículas de sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄] e nitrato de sódio (NaNO₃). Partículas de sulfato de amônio se formam na atmosfera pela combinação do ácido sulfúrico (H2SO4) e a amônia (NH₃). Partículas de NaNO₃ sugerem a ocorrência de reação sólido-gás entre partículas de sal marinho, que contêm cloreto de sódio (NaCl), e o ácido nítrico (gás), que se forma na atmosfera a partir da oxidação do dióxido de nitrogênio (NO2). Esta reação libera ácido



clorídrico [e.g., NaCl (s) + HNO₃ (g) \rightarrow NaNO₃ (s) + HCl (g)]. Uma vez formadas na atmosfera, partículas contendo sais de NaNO₃ e (NH₄)₂SO₄ podem ser transportadas pelas massas de ar e carreadas da atmosfera durante a precipitação.

A tabela 2 mostra as matrizes dos fatores de carga após rotação VARIMAX para as amostras de deposição úmida, que apresentou 4 fatores de carga e que explicou 83% da variabilidade total de seus resultados. O fator 1 mostra cargas significativas para os parâmetros condutividade, NO_3^- , K^+ , Na^+ e Mg^{2+} , o que sugere a possibilidade de carreamento de partículas de nitrato, tais como KNO₃, NaNO₃ e Mg(NO₃)₂ durante a precipitação. O fator 2 apresenta cargas significativas para H⁺ e Cl⁻, sugerindo, conforme já discutido, a dissolução de HCl gasoso. O fator 3 mostra cargas significativas para NH₄⁺ e SO₄⁻², indicando, da mesma forma, a influência da dissolução de partículas de sulfato de amônio [(NH₄)₂SO₄] e/ou bissulfato de amônio (NH₄HSO₄) na água da chuva. Esta possibilidade do predomínio da forma (NH₄)₂SO₄ é corroborada pela razão equivalente exc-SO₄²⁻/NH₄⁺ = 0,90.

	Tabela 2. Fatores de	carga após a rotação	VARIMAX pa	ara as amostras de d	eposição úmida.
--	----------------------	----------------------	------------	----------------------	-----------------

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Precipitação	-0,24	-0,40	-0,46	0,40
Condutidade	0,92	0,16	0,20	0,17
H^+	0,06	0,92	-0,06	0,17
$\mathrm{NH_4}^+$	0,04	-0,04	0,91	0,11
Na^+	0,73	0,63	0,01	0,06
\mathbf{K}^+	0,82	-0,23	-0,12	-0,37
Ca ²⁺	-0,02	-0,17	-0,03	-0,95
Mg^{2+}	0,70	0,48	0,21	-0,18
NO ₃ ⁻	0,89	0,19	0,26	0,07
SO_4^{2-}	0,56	0,22	0,65	-0,11
Cl	0,14	0,81	0,16	-0,03
Alto valor	4,99	1,87	1,26	1,10
Variância	45	17	11	10
explicada %				

A tabela 3 apresenta os resultados dos fluxos de deposição úmida e seca (em molha⁻¹ano⁻¹; 1ha = 10^4 m²), juntamente com os valores relativos desta distribuição, para o PARNASO. NH₄⁺ e Cl⁻ foram os íons que apresentaram os maiores fluxos de deposição atmosférica na área de estudo. Estes valores de fluxo de deposição foram estimados para a base anual através de extrapolação, ou seja, multiplicando-se os valores dos fluxos do período estudado, que correspondeu a um total de 237 dias consecutivos, para 365. Para se verificar a

validade desta aproximação, procedeu-se da mesma forma para se estimar a precipitação acumulada em 12 meses. Durante o período de estudo, a precipitação acumulada foi de 1790mm. A estimativa para 12 meses seria então de 2757 mm (i.e., 1790mm x 1,54), valor bastante próximo àquele da precipitação média anual fornecida pela FIDERJ (1978) para a Estação Parque Nacional da Serra dos Órgãos (22° 27'S; 42° 56'W; altitude = 959m), que é de 2813mm.

Tabela 3. Taxas de deposição úmida e seca (em molha⁻¹ano⁻¹) – valores entre parênteses expressam os percentuais da contribuição para a deposição total.

	DU	DS	DT
H^{+}	180 (97%)	6 (3%)	186
$\mathrm{NH_4^+}$	559 (89%)	70 (11%)	629
Na^+	198 (81%)	45 (19%)	243
\mathbf{K}^+	176 (74%)	62 (26%)	238
Ca ²⁺	134 (87%)	20 (13%)	154
Mg^{2+}	90 (74%)	31 (26%)	121
NO ₃ ⁻	246 (89%)	31 (11%)	277
SO_4^{2-}	261 (91%)	27 (9%)	288
Cl	503 (85%)	90 (15%)	593

Os fluxos de deposição úmida corresponderam, em geral, de 80 a 90% da deposição total. É importante salientar que valores de deposição seca medidos pela

técnica aplicada neste trabalho não necessariamente expressam a totalidade de transferência destes íons da atmosfera para a superfície. Isto porque a deposição seca,



além de outros fatores, depende bastante das superfícies de deposição (água, vegetação, solo, rocha etc.) e de suas características individuais (Seinfield, 1986; de Mello *et al.*, 1987).

A tabela 4 compara os fluxos de deposição úmida medidos no alto curso do rio Paquequer (PARNASO) com os de outras localidades do Estado do Rio de Janeiro. Vale salientar que a intensidade dos fluxos de deposição úmida depende da concentração média dos íons na água da chuva e do montante de chuva precipitada. O fluxo de deposição de hidrogênio ácido (H⁺) verificado no PARNASO é bastante semelhante aos de Niterói e Parque Nacional do Itatiaia, ou seja, em torno de 180molha⁻¹ano⁻¹. O fluxo de deposição de Na⁺, o principal traçador do aerossol de sal marinho, foi menor que aqueles verificados em Niterói (de Mello, 2001) e Ilha Grande (de Souza *et al.*, 2005), mas superiores aos do Parque Nacional do Itatiaia (de Mello e Almeida, 2004).

O K⁺ e Ca²⁺ apresentaram fluxos de deposição superiores aos verificados na Ilha Grande (de Souza et al., 2005) e Parque Nacional do Itatiaia (de Mello e Almeida, 2005). Estes valores elevados em relação aos fluxos verificados no litoral sugerem a influência de outras fontes para estes íons além do mar. Esta hipótese é corroborada pelo fato de que mais de 90% do K⁺ e Ca²⁺ presentes na água da chuva representam excesso em relação ao que vem da água do mar através dos aerossóis de sal marinho. O interessante é o fato de que os valores são ainda superiores aos observados nas proximidades da Sede do Parque Nacional do Itatiaia. É possível que a influência de queimadas no período de estiagem seja o principal fator responsável por essa diferença. Entretanto, esta hipótese será examinada no futuro, com um maior número de resultados e uma avaliação das variações sazonais.

Tabela 4. Deposição úmida (mol ha⁻¹ ano⁻¹) em localidades do Rio de Janeiro – os valores entre parênteses representam as parcelas do excesso (expressos em %) em relação àquelas provenientes dos aerossóis de sal marinho.

	PARNASO	IG ^(a)	Niterói ^(b)	F	PNI ^(c)
				Sede	Planalto
H^+	180	61	189	177	71
Na^+	198	1463	695	59	17
\mathbf{K}^+	176 (98%)	72 (56%)	123 (88%)	19 (93%)	12 (97%)
Mg^{2+}	90 (76%)	210 (21%)	108 (27%)	17 (59%)	6 (65%)
Ca^{2+}	134 (97%)	48 (33%)	168 (91%)	32 (96%)	19 (98%)
$\mathrm{NH_4^+}$	559	102	209	204	143
NO ₃ ⁻	246	123	175	179	94
SO_4^{2-}	261 (96%)	178 (50%)	229 (82%)	119 (97%)	42 (98%)
Cl	503 (55%)	1828 (7%)	739 (-10%)	80 (14%)	51 (61%)
Prec.*	2800**	1500	1100	1700	2400

^(a) de Souza et al. (2005); ^(b) de Mello (2001); ^(c) de Mello e Almeida (2004); * Prec. = Precipitação (em mm ano⁻¹);

** FIDERJ (1978). PNSO = Parque Nacional da Serra dos Órgãos, IG = Ilha Grande, PNI - Parque Nacional do Itatiaia.

Os fluxos de deposição de NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} são mais elevados do que os verificados em Niterói, Ilha Grande e Parque Nacional do Itatiaia. Como já foi mencionado, mais de 90% do SO_4^{2-} da água da chuva no PARNASO provêm da oxidação do SO_2 . A concentração MPV de NH_4^+ na água da chuva no PARNASO (Tabela 1) é 2 vezes maior que a da Ilha Grande (10 µmol L⁻¹). A concentração MPV de NO_3^- na água da chuva no PARNASO (Tabela 1) é menor que a da Ilha Grande (12 µmol L⁻¹). Os elevados fluxos de deposição úmida de NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} no PARNASO em relação aos verificados no litoral se devem não só às concentrações na água da chuva, mas também a maior quantidade de chuva que ocorre comparada à que se verifica no setor costeiro.

REFERÊNCIAS

- Almeida, M. D. 2001. Identificação dos principais fatores de controle do aporte atmosférico de substâncias inorgânicas no maciço do Itatiaia – RJ. Dissertação de mestrado, UFF, Niterói.
- de Mello, W. Z. 2001. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro. Environmental Pollution 114: 235-242.

- de Mello, W. Z. 2003. Composição química da chuva no litoral da RMRJRJ. IX Cong. Bras. Geoq., Belém, PA, p: 6-8.
- de Mello, W. Z.; Almeida, M. D. 2004. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia Massif, Southeastern Brazil. Environmental Pollution 129: 63-68.
- de Souza, P. A.; de Mello, W. Z.; Evangelista, H.; Maldonado, J. 2005. Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. Química Nova, submetido.
- Fundação Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social do Rio de Janeiro (FIDERJ). 1978. Indicadores Climatológicos. Governadoria do Estado do Rio de Janeiro/Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral. Rio de Janeiro
- Mariani, R. L. 2001. Distribuição e fontes de constituintes inorgânicos solúveis associados às partículas inaláveis grossas e finas na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Tese de doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Matson, P. A.; McDowell, W. H.; Townsend, A. R.; Vitousek, P. M. 1999. The globalization of N deposition ecosystem: consequences in tropical environments. Biogeochemistry 46 (1-3): 67-83.
- Sardenberg Jr., H. 2003. Fatores de controle da composição química da chuva na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Seinfeld, J. H. 1986. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley e Sons, Nova York.



AVALIAÇÃO DE ASPECTOS BIOLÓGICOS RELEVANTES NA DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS EM TECIDO MUSCULAR DE *HOPLIAS MALABARICUS* (BLOCH, 1794), LAGOA DO CAMPELO, RJ.

Souza, C. M. M., Souza, M. C., e Santos, M. T.

Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF), Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais, Av. Alberto Lamego, 2000, Parque Califórnia, 28013-602, Campos dos Goytacazes, RJ., cristal@uenf.br

Palavras-chave: Metal Pesado, Peixe, Lagoa.

INTRODUÇÃO

O crescimento de setores sócio-econômicos, principalmente relacionados às atividades de produção, leva à entrada de contaminantes de diversas classes químicas (orgânicos e inorgânicos) nos ecossistemas aquáticos. Dentre os inorgânicos, os metais pesados que compõem naturalmente diferentes geosferas, acabam tendo seus ciclos geoquímicos alterados, tendo em vista, principalmente o seu caráter acumulativo em diferentes sistemas biológicos (Karadede & Ünlü, 2000). Em conseqüência, a biota assume um papel relevante no monitoramento dos níveis de metais pesados em ecossistemas aquáticos (Farkas et al., 2003). Os peixes, normalmente estão localizados no final da cadeia alimentar aquática, podendo não só acumular grandes quantidades de alguns metais pesados na água (Mansour & Sidky, 2002), como também transferí-los para o homem, por ser um constituinte da sua dieta alimentar (Al-Yousuf et al., 2000). Deste modo, os peixes tornamse excelentes indicadores de qualidade dos ecossistemas aquáticos e do potencial risco à saúde humana (Adams, 2002). A lagoa do Campelo é típica de restinga, localizada no município de Campos dos Goytacazes (21°38'/21°42'S; 41°08'/41°12'W), próxima à região metropolitana e cercada por áreas de pastos e canaviais, apresentando uma área superficial de ~ 10km².

MATERIAL E MÉTODOS

Mensalmente foram coletados 30 indivíduos, durante

o período mar/03 a mar/04, totalizando 402 espécimes na lagoa do Campelo. No laboratório foram obtidos o comprimento total, o peso total e o sexo. A idade dos indivíduos foi inferida baseada no procedimento de contagem dos anéis seguindo a metodologia descrita por Godoy (1958). Após a dissecação, porções do tecido muscular foram pesadas em triplicatas analíticas de 1,0±0,001g. A digestão realizou-se em bloco digestor de sistema aberto. Adicionou-se 5mL de ácido nítrico (HNO₃) 65% em tubos de vidros aquecidos a 60° C por 1h e, após esta etapa, adicionou-se 5mL de HNO₃ 65% e elevou-se a temperatura para 100°C. Após esta etapa, as amostras foram filtradas e retomadas a um volume final de 20mL de solução de HNO₃ 0,5M. As concentrações dos metais foram determinadas por ICP-AES expressas em $\mu g/g^{-1}$ (peso úmido). Neste trabalho, são apresentados os teores de metais de 131 indivíduos selecionados por classe de tamanho e pelo sexo. Por meio de análises estatísticas constatou-se que não houve diferença significativa na relação de peso e o comprimento total entre machos e fêmeas. Desta forma, estabeleceu-se que ambos os sexos fossem agrupados para esta análise.

RESULTADOS & DISCUSSÃO

A concentração média no tecido muscular de *H. malabaricus* apresentou a seguinte seqüência: Zn < Cu <Cr <Cd. Todos os metais determinados (Tab. 1) mostraram concentrações médias abaixo limite máximo permitido para tecido muscular (peso úmido).

	Cd	Cr	Си	Zn
mar/03	ND	ND	0,004±0,01	9,09±4,15
abr/03	ND	ND	ND	7,02±2,22
mai/03	ND	ND	ND	7,14±3,65
jun/03	ND	ND	0,19±0,22	7,46±3,61
jul_03	ND	ND	$0,04\pm0,11$	8,38±1,56
ago/03	ND	ND	0,21±0,13	9,70±6,20
set/03	ND	ND	0,20±0,13	6,26±3,85
out/03	ND	0,005±0,004	0,19±0,15	8,72±3,86
nov/03	ND	0,005±0,004	0,35±0,14	9,66±3,28
dez/03	ND	ND	0,14±0,12	5,94±3,15
jan/04	ND	ND	0,07±0,06	9,26±2,24
fev/04	ND	ND	0,07±0,11	5,94±3,93
mar/04	ND	ND	0,02±0,06	6,49±3,20
			*0,11	*7,75
	-	-	(ND-0,54)	(2,1-24,7)
**C.M.P.	1.00	0.10	30.0	100

Tabela 1: Concentrações médias dos metais pesados do tecido muscular de H. malabaricus da lagoa do Campelo.

*Valores médios anuais e em parênteses níveis máximo e mínimo. ND: não detectável; **C.M.P.: Concentração Máxima Permitida.

ð

Na relação entre a concentração de metal e comprimento padrão somente o Cu (Fig. 1) e o Zn (Fig. 2)apresentaram número de indivíduos suficientes para o estabelecimento de correlações. As análises estatísticas

indicaram que não houve correlação entre a concentração de Cu e o comprimento padrão (r = -0,076). Houve correlação negativa entre a concentração de Zn e o comprimento padrão (r = -0,453).



Figura 1: Relação entre a concentração de Cu (µg.g⁻¹) e o comprimento padrão (cm)



Figura 2: Relação entre a concentração de Zn (µg.g⁻¹) e o comprimento padrão (cm).

Como observado na relação entre o comprimento padrão, não houve correlação significativa entre a concentração de Cu e o peso total (Fig. 3) dos indivíduos analisados (r = -0,063), mas, sim correlação significativa negativa entre a concentração de Zn e o peso total (r =- 0,412; Fig. 4).







Figura 4: Relação entre a concentração de Zn $(\mu g.g^{-1})$ e o peso total (g).



Não foi observada correlação significativa entre a concentração de Cu com a idade dos indivíduos analisados (r = -0,087; Fig. 5). De acordo com as análises feitas houve correlação significativa negativa da

concentração de Zn com a idade (r = -0,246). É possível observar uma distribuição decrescente da concentração de Zn dos indivíduos de 2 anos para os de 8 anos (Fig. 6).







Figura 6: Relação entre concentração de Zn (µg.g⁻¹) e a idade (anos).

Na análise da relação entre a concentração de Cu e o estágio de maturação sexual não foi observada correlação significativa (r = -0.070; Fig. 7), mas notou-se correlação

negativa entre a concentração de Zn e os estádios de maturação sexual (r = -0,186; Fig. 8).



Figura 7: Relação entre a concentração de Cu (µg.g⁻¹) e estádio de maturação sexual.



Figura 8: Relação entre a concentração de Zn (µg.g⁻¹) e estádio de maturação sexual.



CONCLUSÃO

Baseado nas amostras analisadas, as concentrações de Cd, Cu, Cr e Zn no tecido muscular de *H. malabaricus*, apresentaram-se abaixo dos Limites Máximo Permitidos pela Legislação Brasileira (1977) e somente ocorreu correlação significativa negativa entre as concentrações de Zn e o comprimento padrão, o peso total, idade e os estádios de maturação sexual.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPERJ pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Ciências Ambientais pela utilização de sua estrutura analítica.

REFERÊNCIAS

Adams, M.S. 2002 Biological indicators of aquatic ecosystem stress. Bethesda, MD: America Fisheries Society.

- Al-Yousuf, M.H.; El-Sahawi, M.S.; Al-Ghais, S.M. 2000. Trace metals in liver, skin and muscle of *Lethrinus lentjan* fish species in relation to body length and sex. The Science of the Total Environment 256: 87-94.
- Farkas, A., Salánki, J., Apecziár, A. 2003 Age and size-specific patterns of heavy metals in the organs of freshwater fish *Abramis brama* L. populating a low-contaminated site. Water Research 37: 959-964.
- Godoy, M.P. 1958. Idade, Crescimento e Peso de Peixes. *Ciências e Cultura (SBPC)*. Vol. 10 (2). 77-78 pp.
- Karadede, H.; Unlu, E. 2000 Concentrations of some heavy metals in water, sediment and fish species from the Atatürk Dam Lake (Euphrates), Turkey. Chemosphere 41: 1371-1376.
- Mansour, S.A.; Sidky, M.M. 2002 Ecotoxicological Studies. Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate, Egypt. Food Chemistry 78: 15-22.
- Ministério da Saúde. 1977. Decreto nº 55871 de 26 de março de 1995. Legislação Federal do Setor de Saúde.Editora Brasília, Consultoria Jurídica, Vol. 2, 498-545 pp.



ASSOCIAÇÃO GEOQUÍMICA DE METAIS PESADOS EM PERFIS SEDIMENTARES DE DOIS ECOSSISTEMAS LACUSTRES DO NORTE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO.

Souza, C.M.M. e Guedes, L.

Universidade Estadual do Norte Fluminense, Centro de Biociências e Biotecnologia, Laboratório de Ciências Ambientais (LCA). Av. Alberto Lamego 2000, Horto, Campos dos Goytacazes, RJ, 28.015-620, Brasil. cristal@uenf.br; luckyanoguedes@yahoo.com.br

Palavras-chave: Perfil Sedimentar, Metais Pesados, Granulometria, Lagoa do Campelo.

INTRODUÇÃO

Os lagos são reservatórios potenciais de metais pesados, devido às suas características deposicionais, podendo, em determinadas áreas, atingir níveis de contaminação bastante elevados, provocando sérios riscos à integridade destes ecossistemas e às populações que se utilizam destes recursos. O estudo de perfis sedimentares reflete um registro cronológico da deposição e aporte de metais pesados advindos da bacia de drenagem, principalmente quando relacionados aos substratos geoquímicos presentes, e pelas características granulométricas do sedimento (Li *et.al.*, 2001).

A lagoa do Campelo é uma lagoa típica de restinga (Fig 1) localizada no município de Campos dos Goytacazes (21°38' 21°42'S; 41°08' 41°12'W), próxima à região metropolitana e cercada por áreas de pastos e canaviais, apresentando uma área superficial de ~10 km².

O objetivo desse estudo foi caracterizar a distribuição dos metais pesados (Cd, Zn, Fe, Mn e Cu) ao longo dos perfis sedimentares, em função das matrizes geoquímicas, óxidos de ferro e alumínio, e da distribuição granulométrica.



Figura 1: Localização da área de Estudo

MATERIAL E MÉTODOS

O material sedimentar foi diferenciado granulometricamente utilizando-se a metodologia da ABNT/NBR 7181 (1984). A digestão química partiu de alíquota de 1g de amostra de sedimento homogeneizado, adicionando-se ácido nítrico (HNO₃ 65%) e ácido fluorídrico (HF 48%) 2:1, em bomba de teflon a 120°C em estufa por 12h. O processo de solubilização prosseguiu através de adições, de mistura ácida oxidante:

HNO₃ 65% (10mL), H_2O_2 8,8M (2mL) e HNO₃/HCl 3:1(10mL). Após evaporação, as amostras foram retomadas em 20mL de solução de ácido nítrico (HNO₃ 0,5N) e os extratos obtidos filtrados (Krause *et. al.*, 1995).

A determinação dos metais foi realizada por ICP-AES (Varian Liberty Series II). A análise de óxidos foi realizada por fluorecência de raios-X, usando-se um espectrofotômetro EDX-700/800 (Shimadzu).



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição granulométrica mostrou diferenças nas camadas superiores (até 30cm) das duas Lagoas: a do Campelo mostrou maior distribuição de areia na superfície, e a do Jacaré, maior influência nas camadas mais inferiores. Os percentuais de óxidos acompanharam essa distribuição, alternando entre maior percentual de Al e Si, dependendo da maior predominância de areia. Os percentuais de silte e argila predominaram em ambas as Lagoas (em torno de 70%).

A tabela 1 mostra os intervalos de concentração dos metais obtidos nas duas Lagoas. Tendo em vista os elementos considerados de maior toxicidade, o Cd apresentou as maiores concentrações na lagoa do Campelo, enquanto que os valores obtidos para Cu e Zn, foram similares nos dois ecossistemas.

Tabela 1: Intervalo de Concentração de Metais Pesados (µg.g⁻¹) ao longo de perfis sedimentares.

Metais	Lagoa do	Lagoa do
(µg.g ⁻¹⁾	Campelo	Jacaré
Fe	9138 -	36129 -
	395319	133687
Mn	71,3 - 1763	168-2769
Cd	nd - 0,53	nd - 0,37
Cu	11,2 - 26,5	14,4 - 27,6
Zn	0,46 - 71,9	1,25 - 68,9

A distribuição das concentrações dos metais ao longo do perfil sedimentar da Lagoa do Campelo foi bem distinta, sendo observadas correlações positivas significaticas (p < 0,05) entre zinco, cádmio e cobre, e com a profundidade. Os metais nesta lagoa acompanharam o comportamento do Al₂O₃.

Na Lagoa do Jacaré foram encontradas correlações positivas entre os metais estudados, exceto com o cádmio.

Correlações de metais com ferro e manganês indicam uma associação entre a fração de óxidos e hidróxidos desses metais, o que foi corroborado pelos valores encontrados de óxidos, Fe_2O_3 e SiO₂, nesta lagoa.

CONCLUSÃO

A distribuição de metais pesados ao longo dos perfis sedimentares das lagoas mostrou um comportamento fortemente influenciado pelas características granulométricas e de substratos, no caso do presente estudo, óxidos.

REFERÊNCIAS

- ABNT. NBR 7181. 1984. Solo- Análise Granulométrica (Método de ensaio). Dezembro
- Krause, P.;Erbsloh, B.;Niedergesab, R.;Pepelnik, R. &Prange, A. 1995. Comparative study of Diferent Digestion Procedules using Supplementary Analitycal Methds for Multielement-screening of more than 50 elements in the Sediments of River Elbe. Fresenius Journ. Analitycal Chemistry, 353:3-11.
- Li, X.; Shen, Z.; Wai, O.W.H.; Li, Y. 2001 Chemical Forms of Pb, Zn and Cu in the Sediment Profiles of the Pearl River Estuary. Marine Pollution Bulletin Vol.42, n°.3, pp.215-223.



RELAÇÃO ENTRE INCIDÊNCIA DE CÁRIE DENTÁRIA E FATORES PEDOLÓGICOS

Ivanildo Sousa, Lúcia Helena Garófalo Chaves, Carlos Lamarque Guimarães

CCT/ UFCG, ivanildo_alan@ig.com.br; lhgarofo@hotmail.com; lamarquepb@gmail.com.

INTRODUÇÃO

A Geomedicina estuda as inter-relações entre fatores ambientais e a distribuição geográfica dos problemas de saúde do homem e animais, através dos conhecimentos que se foram acumulando ao longo das gerações. Devido a diversificação progressiva dos métodos de tratamentos de doenças, faz-se necessária a participação de pesquisadores de outras áreas de conhecimentos. As associações entre fatores e determinadas patologias têm sido promissoras na detecção de surtos epidêmicos e endêmicos tão comuns na atualidade. Geomedicina é uma ciência que envolve um conhecimento amplo e que pela sua complexidade requer a formação de equipe multidisciplinar para seus estudos.

No Brasil os trabalhos são ainda escassos, visto o reduzido número de publicações científicas disponíveis. Recentemente, alguns elementos químicos têm merecido atenção especial em função do papel que desempenham no aparecimento de doenças e na degradação do ambiente (Lag, 1991). Tais elementos estão na dependência do material de origem ou acrescidos ao solo via chuva (ou mecanismo similares), concentrando-se nos horizontes superficiais, dentre estes se têm o selênio e o iodo (Lag, 1988).

A cárie dentária sendo uma moléstia infecciosa, multifatoriais que ainda é um dos grandes problemas de saúde da humanidade em mais de 90% da população mundial. Ela é conseqüência da desmineralização dos dentes provocada, dentre outros fatores, pela carência ou excessos de minerais no solo. A Geodontologia é um ramo da Geomedicina, que deve ser enfatizada sobre tudo pelo reduzidos números de pesquisas científicas na área. Dentre as poucas se destaca as de Albrecht (1947), que relaciona um padrão de distribuição da cárie dentária a certas condições de solos existentes nos EUA. A importância dessa associação pode ser exemplificada na Nova Zelândia onde duas regiões de solos salinos com 0,15 ppm de flúor e alto teor de molibdênio, apresentaram baixa ocorrência de cárie dentária Ludwing et al, (962). Ação cariostática do fósforo, cálcio, magnésio, molibdênio e selênio têm sido registrados com argumentos que comprovam e sugerem associações ao flúor. A este respeito, uma pesquisa realizada na Califórnia, relacionou os efeitos do molibdênio sobre o índice de cárie em crianças na idade escolar Curzon et al. (1971). Resultados de experimentos envolvendo animais e o homem nas cidades de Napier e Hastings, na Nova Zelândia, apresentaram evidências, em que determinada concentração de molibdênio do meio ambiente influenciou na prevenção da cárie dentária Jenkins (1967). Segundo Hadjimarkos (1965) a incidência de cárie dentária pode estar associado ao elevado teor de selênio no solo. Pesquisas realizadas em 3 cidades da Itália associaram a má nutrição como responsável pela endemia de fluorose em criança na fase da formação dentária Massler et al. (1945).

O objetivo desse trabalho foi estabelecer relações entre ocorrência de cárie dentária em comunidades das microrregiões geográficas 164, 167 (Fig 1) e as unidades de mapeamento de solo, no Estado da Paraíba.



Figura 1. Localização da área de estudo no estado da Paraíba

X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul

MATERIAL E MÉTODOS.

As atividades foram conduzidas nos seguintes municípios paraibanos: Algodão de Jandaíra (AJ), Cuité (C), e Nova Floresta (NF) pertencente à microrregião geográfica do Curimataú Ocidental (164), Alagoa Grande (AL) e Areia (A) pertencente à microrregião geográfica do Brejo Paraibano (167), ambas as regiões fazem parte da mesorregião do Agreste da Paraíba (043). A escolha das comunidades foi feita num transsecto de 140km, por refletir geograficamente as influências dos fatores pedoambientais conforme figura 1; Canafístula (AG), Chã de Jardim (A), Algodão de Jandaíra (AJ), Jacu (C) e Flores (NF), conforme BRASIL (1971).

Caracterização da área de estudo, segundo o georeferenciamento do mapa abaixo: o clima na

Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005 microrregião 164, segundo a classificação de Koppen (1936), é do tipo Bsh, quente e seco, com chuvas de verão de dois a três meses por ano, com precipitação média anual da ordem 400 mm, temperatura média de 24° C. Na microrregião 167 o clima é As' que significa quente úmido, com chuvas de outono-inverno, com um período de estiagem de 5 a seis meses, precipitação anual 1500 mm, com média de temperatura média mínima de 22°C e máxima de 26°C. Segundo classificação de Gaussen no estado da Paraíba tem-se correlação as regiões bioclimáticas hemi-erêmica, xerotérmica e xeroquimênica em que há uma correlação bastante aproximada entre seus tipos bioclimáticas e a vegetação natural da área, BRASIL, (1972).



Figura 2. Comunidades georeferenciadas.

X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul

As amostras de solos foram coletadas em 5 pontos do transsectos numa profundidade de 0 a 20 cm, e foi

Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005 classificado de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solo, conforme tabela 1.

Tabela 1 -.Argissolos (Tre1) = terra roxa estruturada eutrófica; Alissolos (PE13) = podizólico vermelho amarelo; Neossolos (Re3) = litólicos estrófico; Luvissolos (NC6) = bruno não cálcico; Argissolos (LVe1) = latosol vermelho amarelo distrófico. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (antigo e atual)

COMUNIDADE	Canafístula	Jardim	A. Jandaíra	Jacu	Flores
MUNICÍPIO	A. Grande	Areia	Remígio	Cuité	N.Floresta
UM DE SOLO ANTIGO	TRe1	PE13	Re3	NC6	LVe1
UM DE SOLO ATUAL	Argissolos	Alissolos	Neossolos	Luvissolos	Argissolos

Determinações químicas foram realizadas em amostras de materiais de solo realizados nos Laboratórios de Química e Fertilidade de Solo (CCA - UFPB), e de Apoio Multidisciplinar (CNPA - EMBRAPA), com o emprego da metodologia da (EMBRAPA, 1979). A determinação do Molibdênio disponível em solos foi realizada no Laboratório de Análise Minerais, Solos e Água (CTG - UFPE).

No levantamento de Cárie Dentária foi utilizado o índice CPO-D de Kein & Palmer (1937), por comunidade e faixa etária de 6 a 13 anos. Os exames foram efetuados nas dependências das escolas, em espaço com boa iluminação natural utilizando cadeiras e mesas da escola. Na tabulação dos resultados, recorreu-se aos critérios utilizados por Pinto (1989) e Krasse (1988). Como instrumental, foram utilizados espelhos bucais e sondas exploradoras. Como os exames não foram procedidos em gabinetes odontológicos (inexistente nas escolas), recorreu-se a cuidados que permitissem adequada visibilidade de todos os quadrantes bucais. A assepsia constou de esterilização prévia em estufa de gabinete e de soluções anti-sépticas em cada escola. O levantamento da higienização foi baseado no método do "Índice de Higiene Oral simplificada" de Greene & Vernmillion, (1964) e Chaves (1977), que aplicado durante o exame clínico atribuiu-se os graus "ruins", "regular", "bom" e "ótimo". Considerou-se grau "ótimo", quando a cavidade bucal apresentava dentes limpos sem cáries, com escovação realizada regularmente e técnica correta. Grau "bom", quando a cavidade apresentava uma higienização aceitável, com várias escovações, mas, sem técnica. "Regular", com poucas escovações e bastantes dentes cariados. Finalmente, "ruim", referiu-se à morbidade bucal daqueles que não fazem higiene.

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Os resultados analíticos dos solos das (Ums) relativamente afins são mostrados na tabela 2. O pH, por unidade geoambiental, variou de 5,2 a 7,0 sendo os valores mais baixos verificados nos Lve1; PE13; Re e os mais altos em Re; Tre1 e NC6. Em termos gerais, trata-se de pH ácido (EPAMING, 1978) e cálcio variou de 0,56 a 9,20, o magnésio de 1,06 a 4,77 enquanto que o potássio, de 0,10 a 0,49, o sódio, de 0,08 a 0,44 (Cmolc /dm³). O teor de alumínio trocável oscilou de traços a 0,35. O fósforo disponível, de 3,81 a 62,30 (mg/kg), enquanto que a amplitude de variação do molibdênio foi de 0,019 a 0,162 (ppm). Com exceção de alumínio e fósforo, alumínio foi mais alto em Lve1 e o fósforo mais baixo em PE13. A amplitude de variação do teor de molibdênio foi de 0,019 a 0,162 (mg/dm³). O menor valor foi registrado em Re 3, e o maior em PE13. O teor total de molibdênio no solo apresentou grande variabilidade entre os solos e de acordo com Mitchell, (1964) concentrações de 0,15 mg/dm³ (ppm) são consideradas normais. A concentração de molibdênio disponível no solo, geralmente, é sempre superior nos horizontes superficiais ricos em matéria orgânica, Horowitz (1978).

		PARÂMETROS QUÍMICOS										
LOCAL	UM	Cá ⁺⁺	Mg^+	K^+	Na ⁺	H+Al	Р	Mo	pН			
			C	molmg/	g/dm ³	ppm						
Canaf.	TRe1	9,20	3,50	0,49	0,44	0,00	8,37	0,131	6,9			
Jardim	PE	1,95	1,40	0,21	0,16	0,07	3,81	0,162	5,3			
Algodão	Re3	2,78	2,5	0,26	0,35	0,15	34,71	0,019	5,8			
Jacu	NC6	7,22	4,77	0,35	0,26	0,00	60,78	0,128	6,1			
Flores	LVe	0,56	1,06	0,10	0,08	0,35	5,26	0,112	5,2			

Tabela 2. Resultados dos parâmetros químicos de solos das referidas localidades.

X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005

Os maiores valores observados e as unidades geoambientais correspondentes foram as seguintes: cálcio - TRe1, NC6 e RE13, níveis mais altos. Magnésio - NC6, Tre1, níveis altos. Potássio - Tre1, Re3, níveis altos. Sódio - Tre1nível alto. Fósforo - NC6e Re3, níveis altos. Os menores valores, em geral, foram registrados no Lve1.

Os resultados do índice de cárie dentária "CPO-D" (Fig 1) e do levantamento de higienização, por comunidade e faixa etária (6 a 13 anos) são mostrados na tabela 3. Em termos gerais, os níveis de higienização são considerados ruins, e a média do índice CPO-D na faixa etária de 6 a 12 anos foram abaixo de 3,00, com exceção da comunidade de Canafístula que foi de 3,10. Para Organização Mundial de Saúde, o índice preconizado é de 3,00 para idade de 12 anos. Entretanto, para esta faixa foram registrados em Canafístula 4,30; Chã de Jardim 4,70; Algodão de Jandaíra 3,70; Jacu 2,50 e Flores 2,00. Os valores por comunidades estão acima do preconizado pela Organização Mundial de Saúde, com exceção de Jacu e Flores que foram abaixo do mínimo necessário como ideal.

Tabela 3. CPO-D e Graus de Higienização atual de escolares na faixa etária de 6 a 13 anos

COMUNIDADE	Canafístula	Jardim	A. Jandaíra	Jacu	Flores			
	TRe1	PE13	Re3	NC6	LVe1			
UM de Solo	Argissolos	Alissolos	Neossolos	Luvissolos	Argis	gissolos		
Idade/anos			CPO-D			M/M idade		
6 (10)	-	1,00 (01)		0,25 (02)	0,20 (04)	0,51		
7 (19)	-	0,80 (04)	2,00 (08)	0,30 (04)	1,30 (03)	1,10		
8 (23)	2,30 (03)	1,90 (08)	1,80 (06)	0,00 (03)	1,00 (03)	1,40		
9 (22)	3,00 (02)	0,60 (06)	3,10 (06)	0,25 (04)	2,20 (04)	1,83		
10 (24)	3,40 (06)	7,00 (08)	0,50 (04)	2,25 (03)	1,70 (03)	2,97		
11 (27)	2,50 (11)	2,60 (03)	2,70 (04)	1,75 (03)	2,90 (07)	2,49		
12 (22)	4,30 (06)	4,70 (07)	3,70 (04)	2,50 (03)	2,00 (03)	3,44		
13 (16)	4,70 (07)	0,00 (01)	2,90 (03)	2,00 (02)	4,30 (04)	2,78		
M 6/12	3,10 (28)	2,60 (37)	2,05 (35)	1,04 (22)	1,60 (27)	2,36		
Higien.	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim	Ruim			

 $CPO-D= dente \ cariado, \ dente \ perdido, \ dente \ obturado; \ (\)=n \' umeros \ de \ exames \ clínicos \ efetuados; \ M/M=m \' dias; \ UM=Unidade \ de \ Mapeamento \ de \ Solo; \ Índice \ OMS=3,00; \ Índice \ Brasil=3,06; \ Índice \ Paraíba=3,94$



Figura 1. Representação gráfica do índice CPO-D.

Relacionando os dados da Tabela 2 e 3, nota-se que a maior incidência de CPO-D ocorreu em Canafístula, embora o solo apresente teores de nutriente elevados. Porém, esse comportamento, provavelmente está mascarado pela adubação do solo, visto que o mesmo é naturalmente muito lixiviado e pobre de nutrientes.

CONCLUSÃO.

X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul

pesquisa Esta foi calcada em literatura multidisciplinar, permitindo, uma visão ampla da área de conhecimentos, estabelecendo associação entre fatores geoambientais e determinadas patologias. O manuseio das informações citadas sugere a conclusão de que é possível relacionar a concentração de elementos de componentes do solo às condições do ambiente. Com relação a cárie dentária e alguns nutrientes existentes nos solos são diretamente proporcionais às concentrações desses nutrientes. Assim uma deficiência generalizada de nutrientes disponível às plantas, e conseqüentemente ao homem e outros animais, mesmo em solos com teores relativamente elevados, vem proporcionar grandes alterações na vida dos seres vivos. A incidência de Cárie dentária foi observada na unidade de mapeamento de solo NC6, com ocorrência na comunidade de Jacu, município de Cuité – Pb.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albrecht, W.M. 1947. Uor teeth e and soils. Annals of Dentisty, v.6, p 199-213.
- BRASIL. 1972.Ministério da Agricultura. Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo. Divisão Agrologia SUDENE. Levantamento Reconhecimento de Solos do estado da Paraíba, RJ: MA/SUDENE, 670 (Boletim Técnico nº 15).
- BRASIL. 1971. Ministério do Interior, Mapa Exploratório, Reconhecimento de solo. Estado da Paraíba, Escala 1:500.000,
- Chaves, M.M. 1977. Odontologia Social. 2. ed., Editorial. Rio de Janeiro, Labor do Brasil S. A.
- Curzon, M. E. J., Cubota, J. 1971. Environmental effects of molybdenum on carie., Journ. Dental. Research, p. 74-77.
- EPAMING. Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais. 1978. Recomendações para uso de corretivos fertilizantes em Minas Gerais, 3. Belo Horizonte Empresa de Pesquisa Agropecuária de Minas Gerais.
- Jenikins, G. N. 1967. The effects of Molybdenum and dental caries., British Dental Journal, p. 435-441

- Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005 EMBRAPA. 1979. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solo. Manual de métodos de análises de solos. Rio de Janeiro, 73 p.
- Greene, J. C. & Vermillion, J. R. 1964. The simplied Oral Hygiene Index. J. American Dent. Ass. 68:7-13.
- Klein, H. E. & Palmer C. E. 1938. Dental in American indian childreen, Public Health Bull, n°239: Wash. Govt. Pointing office.
- Krasse, B. 1988. Risco de Cáries. Guia prático para controle e assoreamento, 2. ed., Quintessência Editora Ltda.
- Horowitz, A. 1978. Os íons de molibdênio no solo -. Rev. Bras. de Cien. do solo, v. 2, n° 2, p. 98-102.
- Lag. J. 1988. Geomedical consequences of chemical composition of freshwater, Oslo Norwegian Univ. press, p. 8-18.
- Lag. J. 1990. Development of the subject Geomedicine. In: JIAN'AN, T. et al., Environmental life elements and health. Beijing, Edited by Science Press, p. 06-09.
- Lag. J. 1990. Excess and deficiency of trace elements in relation to human and animal health., Oslo, The Norwegian Academy of Science.
- Massler, M. & Scour, I. 1952. Relation between of Dental fluorosis and malnutrition. The Journal of the American, Dental Association, v 44.
- Mitchell, R. L. 1964. Trace Elements in Soils. In: Chemistry of the Soil. Edit. F. E. Bear. Reinhold Publishing Corp., New York, 1964, p.320-368.
- OMS Organização Mundial de Saúde. 1986. Uso correto de fluoreto em saúde pública, Ed. J J. Murray, Genebra,
- Pinto, V. G. 1989. Saúde Bucal. Odontologia Preventiva e Social.1.a edição, Santos, SP, 415p.
- Raij, Van B. & Valadares, J.M.A. S. 1974. Análises dos elementos maiores de rochas, argilas e solos. Campinas IAC, 23p. (Boletim Técnico n° 15).



AVALIAÇÃO DO SOLO DO CEMITÉRIO MUNICIPAL DE JUIZ DE FORA E O PERIGO DO NECROCHORUME

Perry I. G.¹, Carvalho C. N.¹, Rocha G. C.², Macedo J²

1. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, igperry@yahoo.com.br; cacilda.carvalho@terra.com.br 2. Departamento de Geologia, Universidade Federal de Juiz de Fora, geraldoroc@yahoo.com.br; j.macedo@terra.com.br

Palavras-chave: Cemitério, Solo, Risco Ambiental

INTRODUÇÃO:

A grande maioria dos cemitérios no Brasil apresenta risco ambiental à comunidade, e especialmente à saúde pública como constatado por Matos & Pacheco (2000). O Cemitério Municipal de Nossa Senhora Aparecida de Juiz de Fora, MG, foi a área de estudo escolhida, devido a sua grande precariedade e desestruturação para acompanhar o crescimento da cidade. A expansão da área do Cemitério Municipal ocorreu sem levar em conta os fatores geológicos, hidrogeológicos e a topografia local, sendo instalada em relevo com declive acentuado podendo-se encontrar locais com declividade negativa sem a presença de uma vegetação adequada que evite o processo de erosão. A área inadequada sofre, ainda, com a ação das fortes chuvas que provocam a erosão do solo e conseqüente deposição destes sedimentos nas vias públicas e drenagem. Além disso, a maioria dos sepultamentos realizados nessa área é por inumação, ou seja, o caixão é colocado em contato direto com o solo, aumentando o risco de percolação do necrochorume através dos horizontes do solo, dependendo da densidade, da temperatura e da permeabilidade do meio geológico.

O necrochorume é um líquido, liberado pelos cadáveres (Tab. 1), rico em sais minerais e substâncias orgânicas degradáveis, cor castanho-acinzentada, viscoso e polimerizável, apresenta cheiro forte e grau variado de patogenicidade como constatado por Pacheco & Matos (2000).

Tabela 1. A composição média do necrochorume para o corpo de um homem de 70 kg

	Substância	Quantidade (mg)
	Carbono	1,60E+06
	Nitrogênio	1,80E+05
	Cálcio	1,10E+05
	Fósforo	5,00E+04
	Enxofre	1,40E+04
	Potássio	1,40E+04
	Sódio	1,00E+04
	Cloreto	9,50E+03
	Magnesio	1,90E+03
	Ferro	4,20E+02
	Água	70 - 74 %
-	. D . 0 17 1 1 . /	1000)

Fonte: Dent & Knight (1998)

Por ser mais denso que a água, o necrochorume supera a adesão e a capilaridade, efetuando a fase de descida e atinge uma camada-suporte de solo impermeável ou rochas no subsolo e, dependendo da permeabilidade do solo, entra em contato com o lençol freático e passa a ser veiculado pelos corpos de água, podendo extravasar para as nascentes superficiais e contaminar a população que faz uso dessa água. A situação se agrava ainda mais quando os cemitérios encontram-se próximos aos corpos de água, como é o caso do cemitério municipal que está localizado ao lado do rio Paraibuna (Pereira, 2004). Um aumento na mobilidade dos metais ao longo do perfil do solo pode elevar a concentração destes íons no aquífero freático e este é um outro fator que representa risco ao meio ambiente e à saúde pública. As reações de óxido-redução colaboram no controle da maioria das transformações

essenciais do solo, como na decomposição da matéria orgânica, na formação de CO2 e de CH4, nas reações correspondentes ao ciclo do N e do S, no comportamento dos elementos que apresentam várias valências como o Fe e também regem o funcionamento biológico de microorganismos que dependem da presença ou ausência de O2. O pH também é um fator de controle, determinando o comportamento dos elementos, e particularmente sua existência nas formas catiônica ou aniônica (Calvo, 1999). Silva (1995), após estudos em diversos cemitérios do Brasil, concluiu que 75% dos cemitérios públicos estão irregulares no que se refere à proteção ambiental. Quanto ao Cemitério Municipal de Juiz de Fora, Pereira (2004) constatou a não existência de vegetação adequada, de drenagem na parte superior do cemitério, da determinação da profundidade do nível freático, de projetos para sepulturas, do sistema de Gestão

de Manejo e Monitoramento Ambiental, de faixas de segurança sanitária, de programas de treinamento e de exames periódicos da saúde dos funcionários. Também constatou a declividade acentuada de algumas encostas, cortes inadequados do terreno em diversos pontos, erosões profundas no solo, inumações em covas rasas e empocamento de águas.

Este trabalho pretende avaliar o sistema solo-solução do Cemitério Municipal de Juiz de Fora através de análises químicas do pH, Eh, C orgânico, N orgânico, K, Ca, Mg, Al, Fe, Zn, Cu, Ni e Pb.

Foram escolhidos dois perfís de solo para descrição e amostragem. O perfil Teste, dentro do Cemitério, localiza-se no terço médio da encosta com declividade de 60%, a 10m oeste do cruzeiro situado no cemitério. Foi escolhido por estar abaixo de uma área com sepulturas rasas e desprotegidas. O relevo local é montanhoso com presença de gramíneas e espécies arbóreas dispersas. O perfil foi classificado como Cambissolo Bruno, com horizontes A antrópico, B e C; textura argilosa e sofre ligeira erosão. Enquanto o perfil Controle, situado fora do Cemitério, foi considerado referencial devido a sua localização no topo da encosta em área não habitada, o relevo é ondulado com um declive de 20%. Este perfil foi classificado como Latossolo vermelho-amarelo, apresenta horizontes A moderado e B; em seu relevo do tipo ondulado estão presentes gramíneas e arbustos. A textura é muito argilosa e a erosão no perfil é moderada.

Com a TFSA foram realizadas as análises morfológicas no Laboratório de Geociências e Pedologia da Universidade Federal de Juiz de Fora; as análises de pH e Eh foram realizadas no Laboratório de Biotecnologia e Fisiologia Vegetal da Embrapa Gado de Leite segundo o Manual de Métodos da Embrapa; as análises químicas no CHN (2400 SÉRIE II), a Extração Sequencial proposta pela BCR (Bureau Community of Reference) dos metais em duplicata e posterior leitura no ICP-OES (Jobin Yvon, ULTIMA 2) no Laboratório de Espectroanalítica e Automação Ambiental da Universidade Federal Fluminense. O procedimento padrão BCR apresenta alta seletividade para medir a distribuição de metais ligados a carbonatos, aos óxidos de ferro e manganês, e à matéria orgânica.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS:

As bactérias atuam como catalisadores da maioria das reações redox do solo, de onde retirando a energia necessária para seu metabolismo. Uma das principais funções dos microorganismos é a decomposição da matéria orgânica em minerais solúveis, gasosos ou em complexos coloidais (húmus), o qual apresenta razão C/N entre 10 e 12 e apresenta alta capacidade de adsorção dos íons Ca, Mg e K (Benites, 1998). O Perfil Teste horizonte A apresenta razão C/N dentro desta faixa (Tab. 2). Calcula-se que entre 50 a 90% de carbono orgânico transforma-se em CO2, e o resto se incorpora à biomassa microbiana mediante processos de sínteses. O nitrogênio é fator primordial da decomposição, pois os organismos o utilizam na própria biosíntese. (Fassbender, 1984). O teor de MO no solo é resultado do balanço entre processos de adição de material orgânico e decomposição destes por microorganismos. O tipo de solo favorece ou dificulta a atividade microbiana (Calvo,1999), logo os solos argilosos aumentam a população reduzindo o carbono total disponível no solo. Quando o nível de O2 no solo está abaixo dos níveis, eles utilizam as rotas metabólicas anaeróbias, porem se existe contato mais ou menos direto do solo com a atmosfera os microorganismos terão metabolismo aeróbio. Solos com muita matéria orgânica, determinarão um metabolismo anaeróbio (Calvo,1999). Nas condições de clima tropical e subtropical (temperaturas e umidade altas) a velocidade de mineralização da matéria orgânica é muito mais elevada quando comparamos com a velocidade de produção de biomassa, isto é um dos fatores dos baixos teores de MO encontrados, diminuindo com a profundidade dos perfís (Benites et al., 1998). Geralmente o horizonte B apresenta teores menores que 15gMO/kg, exceto em solos com horizonte A mais profundo que 20cm. A MO no solo torna o ambiente mais reduzido, diminuindo o Eh da solução do solo, e por outro lado, a grande concentração de CO2 devido ao processo de decomposição, eleva a concentração de H₂CO₃ no meio, como produto da reação do CO2 com H2O (Fassbender, 1984).

	Prof. (cm)	pH água 1:2	Eh água 1:2	C/N	MO (g/kg)
Perfil Teste A	0-40	6,21	64	10,7	22,0
Perfil Teste B	40-90	5,09	127	8,3	20,1
Perf Teste C	90-140	5,37	111	5,8	11,0
Perf Cont A	0-15	4,94	133	7,3	23,7
Perf Cont B	15-100+	4,86	139	8,9	16,9

Tabela 2. Valores de MO, médias dos valores de pH e Eh e razão C/N dos perfis Teste (horiz A, B e C) e Controle (horiz A e B).

Os elementos traço apresentam mobilidade reduzida com a elevação do pH, devido à precipitação de formas insolúveis como hidróxidos, carbonatos e complexos orgânicos (Azevedo, 2002). Cu e o Pb formam complexos estáveis com a matéria orgânica (Azevedo, 2002), e apresentam boa correlação (Fig. 1). O Zn

também pode ser adsorvido pela matéria orgânica, mediante a formação de complexos de alta estabilidade com os ácidos húmicos e fúlvicos, apresenta alta mobilidade que varia com a solubilidade, que por sua vez depende muito do pH (Calvo,1999). Numerosos estudos demonstram que a adsorção específica do Zn pelos



minerais do solo aumenta com o pH (Reddy e Perkins, 1974; Kalbasi, 1978; Bruemmer, 1986, citados por Sobrinho, 1997). Verifica-se que a solubilidade dos metais pesados adicionados ao solo decresce com o tempo, indicando a passagem de formas químicas mais lábeis como solúvel, trocável e carbonato, para frações mais estáveis e de menor mobilidade e/ou biodisponibilidade (óxidos de Fe, Mn, orgânica ou residual), formando complexos muito estáveis com gupos funcionais de superfície (Sobrinho, 1997).





O nitrogênio diminui com a profundidade do perfil (Calvo, 1999). O nitrogênio pode existir tanto na forma catiônica (NH⁴⁺), como na forma aniônica (NO³⁻). Em solos arejados o amônio transforma-se em nitrato rapidamente pela ação das bactérias nitrificadoras, e não é absorvido pelas cargas positivas do solo, sendo perdido facilmente por lixiviação ou transformado em formas gasosas de nitrogênio.(Tomé Jr., 1997).

Foram realizados testes estatísticos no banco de dados (Tab. 3A) e considerando os valores das duplicatas de

todos os metais analisados, e o conjunto dos dois perfis, foram achados coeficientes de variação (CV%) médios entre 2,4% e 39%, com média geral de 12%. Zn teve quatro CV% maiores que 40%, e as médias de Cu, Zn, Ca, K e Mg na fração óxido do horizonte B do perfil Controle também variaram mais de 40%.

Considerando que estas duplicatas da extração incorporam também os efeitos de matriz, estes resultados foram considerados precisos, e as próximas análises foram referentes às médias das duplicatas da tabela 3.

Tabela 3A. Média das concentrações (mg/kg) de duplicatas dos metais, nos perfis Teste (horiz A, B e C) e Controle(horizontes A e B), ligados as três fases: carbonatos (carb); óxidos (ox) e matéria orgânica (MO)

	Al	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Ca	К	Mg
Perfil Teste carb A	159	0,37	1,2	0,44	0,16	2,7	649	266	107
Perfil Teste carb B	411	0,66	2,8	1,7	0,47	7,7	268	114	36
Perfil Teste carb C	204	0,91	1,8	1,5	0,40	6,4	234	177	61
Perfil Teste oxid A	321	0,17	125	0,32	0,92	1,1	63	31	7,0
Perfil Teste oxid B	343	0,15	84	0,084	1,00	0,22	11	10	1,2
Perfil Teste oxid C	246	0,24	89	0,20	1,2	0,16	7,9	19	1,9
Perfil Teste MO A	1287	6,4	112	1,7	8,7	2,0	40	14	20
Perfil Teste MO B	1366	4,1	65	0,88	6,7	0,32	15	5,6	6,8
Perfil Teste MO C	747	1,7	52	1,3	4,0	0,87	67	24	64
Perfil Controle carb A	390	0,70	2,5	0,64	0,025	3,3	165	70	21
Perfil Controle carb B	346	0,31	1,21	0,23	0,025	0,89	57	21	5,8
Perfil Controle oxid A	303	0,037	149	0,045	0,099	0,42	11	4,5	1,3
Perfil Controle oxid B	240	0,035	50	0,025	0,060	0,067	3,0	1,96	0,50
Perfil Controle MO A	1323	1,1	243	0,33	0,78	0,76	12	5,3	2,7
Perfil Controle MO B	878	0,20	79	0,26	0,30	0,25	2,9	3,3	0,76



 Tabela 3B. Coeficientes de correlação de Spearman entre variáveis, ao longo dos perfis Teste e Controle. Somente valores significativos com alfa=0,05



Confirmando esta tendência, os gráficos de dispersão apresentados nas figuras 1 e 2, respectivamente, mostram que as relações entre as variáveis ao longo do perfil Teste, na fração ligada à matéria orgânica, são as mais representativas desta linearidade, para cobre e chumbo e nas frações ligadas a carbonatos e MO, para níquel e zinco. Ao retirar estes valores do conjunto, a tendência linear mantém-se para os valores menores.



Ao se comparar às médias das variáveis grupadas por perfil, usando o teste Kruskal-Wallis, só se detectou diferença significativa (alfa=0,05) entre chumbo, níquel e potássio. Pela análise de grupamentos, chumbo mostrou grande afinidade com cobre, níquel formou outro par próximo de zinco, e potássio grupou-se com cálcio na outra extremidade do dendograma, (Fig. 3). Alumínio mostrou-se mais distante das outras variáveis, provavelmente evidenciando assim sua origem na matriz do solo.







AGRADECIMENTOS:

Ao Dr Santelli, e aos técnicos Eliane Pádua e Waldonie do Depto. de Geoquímica da UFF; a Sarah Lawall e Leonardo do Lab. de Geociência e Pedologia da UFJF; a Dr. M^a Coletta Vidigal e Dr. Leônidas Passos do Lab. de Biotecnologia e Fisiologia Vegetal da Embrapa Gado de Leite em Juiz de Fora.

REFERÊNCIAS:

- Azevedo, M. L. 2002. Extração Sequencial e Especiação Iônica de Zn, Cu e Cd em Latossolos tratados com Biossólidos. ESALQ/USP.
- Benites, M. E. 1998. Propriedades eletroquímicas de um solo eletropositivo influenciadas pela adição de diferentes fontes de matéria orgânica. Revista de Ciências do Solo. Vol. 22, 2, 215-223 p.
- Calvo, M. S., 1999. Contaminación del Suelo: Estudios, Tratamiento y Gestión. Ediciones Mundi-prensa.

- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1999. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. DF, Embrapa Produção de Informação. Rio de Janeiro: Embrapa Solos.
- Fassbender, H. W. 1984. Química de Suelos, com énfasis em suelos de América Latina. Instituto Interamericano de Cooperacion para la Agricultura. San José, Costa Rica.
- Matos, B.A & Pacheco, A. 2000. Cemitérios e meio ambiente. Revista Tecnologias do Ambiente. Vol. 7, 33, 13-15 p.
- Oliveira, J. B. 1992. Classes Gerais de Solos do Brasil. 2 ed., FUNEP, Jaboticabal.
- Pereira, C. W. 2004. Impactos Ambientais do Cemitério Municipal Nossa Senhora Aparecida do Município de Juiz de Fora MG. UFJF.
- Silva, L. M. 1995. Os cemitérios na problemática ambiental. Biblioteca del Instituto Nacional del Agua,. 208-209 p, Argentina.
- Sobrinho, N. M. B. 1997. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. Revista de Ciências do Solo. Vol. 21, 1, 9-17 p.
- Tomé Jr., J. B. 1997. Manual para Interpretação de Análise de Solo. Guaíba, Ed. Agropecuária.



VARIAÇÃO DO BALANÇO DE CARGAS SUPERFICIAIS AO LONGO DO PERFIL DO SOLO E SUA INFLUÊNCIA NA MOBILIDADE DE ÂNIONS (NO₃, SO₄, CL) NA ZONA NÃO SATURADA

Borba, R.P¹.; Camargo, O.A¹.; Bettiol, W.² e Costa, V.L.³

1.–Instituto Agronômico, CP 28, 13001-970, Campinas-SP, borba@iac.sp.gov.br; ocamargo@iac.sp.gov.br;
 2- Embrapa Meio Ambiente (Jaguariúna – SP), bettiol@cnpma.embrapa.br;
 3-Bolsista de Iniciação Científica/IAC/Unicamp, van leca@yahoo.com.br

Palavras-Chave: anions, mobilidade, zona não saturada, carga superficial, solo

INTRODUÇÃO

As características químicas e mineralógicas do solo sofrem modificações nos diferentes horizontes do perfil, e também dentro de um mesmo horizonte, com o aumento da profundidade. As variações dos diferentes atributos do solo ao longo do perfil tais como composição mineralógica, pH, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e anions, ponto de carga zero (PCZ), influenciam na mobilidade dos íons em solução na zona não saturada. Esta influência é decorrente da retenção ou liberação destes íons em solução pelas superfícies reativas disponíveis no solo, presentes nos minerais, na matéria orgânica e em substâncias amorfas.

A caulinita e os oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (cristalinos ou amorfos) são usualmente os minerais e fases constituintes dos Latossolos. A adsorção ou dessorção de cátions e anions em solução nas superficies destes minerais dependerá, entre outros fatores, do balanço das cargas superficiais, se negativo ou positivo. As cargas superficiais destes minerais são controladas pelo pH; o balanço de cargas varia de positivo a negativo com a elevação do pH do meio, estas cargas superficiais de natureza anfotérica são denominadas cargas variáveis. Deste modo, o pH exerce uma grande influência na capacidade de um solo, com cargas variáveis, em retardar ou não o movimento de íons em solução na zona não saturada e mesmo na zona saturada, podendo,



Foto 1 - Poço de amostragem de água da zona não saturada

dependendo da natureza e concentração destes íons, levar à contaminação da água subterrânea.

O objetivo deste trabalho é avaliar o transporte de anions (NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl⁻) através da zona não saturada de um Latossolo que apresentou variações em seus atributos químicos ao longo do perfil.

MOBILIDADE DE ANIONS EM LATOSSOLO

Há cerca de sete anos é desenvolvido um projeto de utilização agrícola do lodo de esgoto, que é aplicado num Latossolo vermelho amarelo distroférrico no campo EMBRAPA experimental da Meio Ambiente (Jaguariúna-SP). O lodo é composto principalmente por C, N, P, K, Ca, Mg e S; além destes elementos podem ocorrer metalóides e metais pesados como As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Fe, Co, Mn, Mo, Hg, Sn e Zn. Os elementos presentes no lodo são liberados a partir de sua degradação e podem ser absorvidos pelas plantas, acumulados no solo ou ainda transportados para a água subterrânea, podendo causar toxicidade às plantas, aos animais e ao homem.

MÉTODOS

No campo experimental da EMBRAPA Meio Ambiente (Jaguariúna-SP) foram coletadas amostras de solo e de água (solução do solo) nas profundidades 100; 200; 300; 400 e 500 cm, de uma parcela que recebeu lodo de Barueri, SP (Fotos 1 e 2).



Foto 2 - Visão do poço com todos os lisímetros instalados, 3 em cada nível (100, 200, 300, 400, 500cm de profundidade), com as garrafas de coleta de amostras de água acopladas.



Nas amostras de solo, após a obtenção por peneiramento da fração argila, foram determinados o pH_{CaCl2} , a matéria orgânica (MO), as capacidades de trocas de cátions (CTC) e anions (CTA), o ponto de efeito salino nulo (PESN) e o teor de oxi-hidróxidos de Fe e de Al (cristalinos e amorfos), segundo os métodos propostos em Camargo *et al.* (1986). As determinações mineralógicas foram obtidas por difratometria de raios-X.

As amostragens de água foram feitas entre os meses de janeiro a julho de 2004. Após a filtragem das amostras de água, em membrana de $0,45\mu$ m de porosidade, foram determinados: pH, Eh, condutividade elétrica, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Cl, NO₂, NO₃, SO₄, alcalinidade total e Al.

Os anions foram analisados por cromatografía liquida de alta performance e os cátions por ICP-OES. A alcalinidade total foi determinada por titulação e assumida como sendo HCO₃⁻.

Utilizando-se o programa PHREEQC–2.11 (Parkhurst & Appelo, 1999) foi feita uma modelagem hidrogeoquímica das amostras de água com o intuito de

se obter os índices de saturação dos possíveis compostos formados por estes íons.

RESULTADOS

Ao longo do perfil do solo a mineralogia permaneceu invariável; os principais minerais determinados, com suas distribuições relativas foram: caulinita>quartzo>gibbsita >goethita.

Dentre os atributos do solo avaliados no perfil (Tab. 1) com o aumento da profundidade foi observada a redução dos teores: i) de matéria orgânica em 88%, variando de 35 a 4g/dm³ de solo; ii) dos oxi-hidróxidos de Fe amorfo (1 a 0,2mg/g de solo); iii) dos oxi-hidróxidos de Al amorfo (14 a 10mg/g de solo) e iv) dos oxi-hidróxidos Al cristalino (27 a 17mg/g de solo). Os oxi-hidróxidos de Fe cristalinos sofreram um pequeno aumento com a profundidade (70 a 76mg/g de solo). A CTC e a CTA tiveram comportamentos antagônicos: a CTC diminuiu pela metade (18 a 9mmol_{carga}/kg de solo) enquanto a CTA aumentou cerca de 30 vezes em profundidade (5 a 154mmol_{carga}/kg de solo).

Tubblu I. Milbluos quinicos do Solo												
		metal (mg) / g	de solo		g/dm ³			mmo	ol _c /kg			
Profundidade	Al-amorfo	Fe – amorfo	Al crist	Fe crist	MO	PESN	pH _{CaCl2}	CTC	CTA			
0-15 cm	14	1	27	70	35	3,2	5,2	18	5			
100-120 cm	21	0,8	28	71	11	3,6	4,2	14	89			
180-200 cm	18	0,5	28	71	12	3,5	4,1	14	98			
280-300 cm	15	0,2	26	72	5	6,2	4,3	10	133			
375-400 cm	11	0,2	18	73	5	7,4	4,9	10	163			
475-500 cm	10	0,2	17	76	4	7,5	4,6	9	154			

Tabela 1: Atributos químicos do solo

Os valores do PESN encontrados no perfil cresceram com o aumento da profundidade, variando de 3,18 em superfície a 7,5 a 500cm de profundidade, ao contrario do que ocorreu com o pH_{CaCl2} do solo, que diminuiu de 5,2 para 4,6.

As amostras de água da zona não saturada, coletadas de 100 a 500 cm de profundidade (Tab. 2), apresentaram valores de pH e de alcalinidade crescentes, variando de 5,5 a 6,4 e de 15 a 38 mg/L, respectivamente. As concentrações dos ânions decresceram ao longo do perfil.

O sulfato foi encontrado praticamente apenas a 100 cm de profundidade, diminuindo sua concentração de cerca de 300 mg/L para menos de 2 mg/L a partir de 200 cm de profundidade. O nitrato e o cloreto tiveram uma oscilação de suas concentrações: 100 para 200 cm de profundidade houve um aumento de 238 para 1113 mg/L e 11 para 19 mg/L, respectivamente. No intervalo entre 300 e 400 cm as concentrações de NO_3^- e de Cl⁻ variaram de 772 a 1,2mg/L e de 28 a 0,2 mg/L.

Tabela 2 - Composição química média de todas as amostras de água coletadas do poço (5 amostragens em cada profundidade)

Profundidade	pН	Eh	cond	Na	Κ	Ca	Mg	Mn	NO_2	Cl	NO_3	SO_4	Al	Mn	Alcalinidade Total
(cm)		(mV)	(µS/cm)								(mg/L)				
100	5,5	494	1126	4	1	165	32	0,3	7	11	238	304	0,2	0,3	15
200	4,2	600	2187	5	2	246	72	1,0	25	19	1113	1,4	16	0,9	6
300	5,4	528	1542	4	3	95	95	2,3	9	28	772	0,5	0,4	2,3	13
400	6,2	474	36	1	1	5	0,5	0,0	0,3	0,3	1,2	0,5	0	0,1	23
500	6,5	459	60	1	1	10	0,4	0,0	0,5	0,2	0,8	0,6	0	0,1	38

DISCUSSÕES

A aplicação do lodo de esgoto no solo para fins agrícolas eleva seu teor de MO, N, P, K, Ca, Mg e S. A MO presente no lodo, que pode ser liberada para o solo em função da degradação do lodo, contribui para o aumento das cargas superficiais negativas disponíveis no solo, em função do seu baixo PCZ da MO que é geralmente inferior ao pH dos solos (Sparks, 1995).

O PCZ é definido como o valor de pH no qual a carga liquida nas superfícies das partículas é igual a zero (Fontes *et al.*, 2001). Nos solos constituídos por minerais com predominância de carga variável, tais como argilas 1:1 e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (cristalinos ou



amorfos), nos quais as cargas superficiais provenientes de substituições em suas estruturas são desprezíveis, o PESN se iguala ao PCZ (Essington, 2004). Como esta situação é observada nos principais minerais presentes no Latossolo aqui estudado (caulinita, gibsita e goethita), o PESN será considerado como o PCZ. Valores de pH do meio superiores ao PCZ propiciam a formação de cargas negativas nas superficies das partículas, ao passo que valores de pH inferiores ao PZC favorecem a geração de cargas positivas superficiais.

cargas positivas superficiais. A redução de 88% da MO observada ao longo do perfil do solo (Tab. 1) proporcionou a diminuição das cargas negativas superficiais do solo, o que é refletido na

redução da CTC e no aumento dos valores da CTA e do PESN. Com a redução da MO, a goethita e a gibsita, que possuem PZC>7 (Essington, 2004), passam a ter influência maior no PESN do solo, proporcionando sua elevação.

As variações do PESN, do pH do solo e do pH da água (Fig.1) indicam que até 200 cm de profundidade o solo possui um balanço de cargas superficiais negativas. A inversão do balanço de cargas superficiais do solo, de negativa para positiva, ocorreu a partir dos 300 cm de profundidade, quando o PESN se torna superior ao pH do solo e do pH da água.



Figura 1 - As variações do PESN, do pH do solo e do pH da água e as relações as cargas superficiais predominantes no solo.

Com a inversão do balanço de cargas superficiais das partículas do solo abaixo de 200 cm (Fig. 1), a porção superior do solo possui maiores possibilidades de adsorção de cátions, enquanto que a adsorção dos anions deve prevalecer abaixo dos 200 cm.

A degradação do lodo no solo libera em solução a maior parte dos anions $(NO_3^-, SO_4^{-2^-} e C\Gamma)$ encontrados na água da zona não saturada. A modelagem hidrogeoquímica das amostras de água revelou que a partir dos os íons presentes nas amostras apenas os oxihidróxidos de Fe e de Al (cristalinos e amorfos) apresentaram índices de saturação positivos, ou seja, que dos possíveis compostos a serem formados por estes íons presentes nas soluções, apenas os oxihidróxidos de Fe e de Al (cristalinos de Fe e de Al (cristalinos e amorfos) teriam condições químicas para serem precipitados a partir das amostras de água. Deste modo, a concentração dos anions na água da zona não saturada deve ter sido controlada por processos de adsorção nas superfícies carregadas dos minerais e dos amorfos.

A mobilidade dos anions na parte superficial do perfil é favorecida pelo balanço de cargas negativo das superficies, que além de serem menos favoráveis à adsorção, causam ainda uma repulsão elétrica nos íons em solução. Para o sulfato, entretanto, ao alcançar a profundidade de 200 cm tem uma redução em sua concentração de 304 mg/L, a 100 cm de profundidade, para 1,4 mg/L. Neste ponto do perfil o balanço de cargas ainda é negativo (Fig. 1), porém o pH do meio, representado pelo pH da água, é extremamente favorável para a adsorção do sulfato pelos oxi-hidróxidos de Fe (Dzombak & Morel, 1990). Este deve ser o motivo pelo qual o sulfato foi seqüestrado da água da zona não saturada no intervalo entre 100-200 cm de profundidade.

Na presença do sulfato em solução, os experimentos de adsorção de nitrato em solo tem demonstrado que a adsorção do nitrato diminui, em relação a experimentos sem a presenca do sulfato, e chega até a ser negativa, o que significa a expulsão de nitrato previamente adsorvido no solo pelo sulfato (Kinjo & Pratt, 1971; Oliveira et al., 2000). Em experimentos de lixiviação de nitrato em colunas de solo foi constatado que a presença do sulfato na solução de lixiviação aumenta a velocidade de deslocamento do nitrato pela coluna de solo, em relação à lixiviação somente do nitrato (Kinjo et al., 1971). Esta competição entre o nitrato e o sulfato por sítios de adsorção, associada ao fato do balanço de cargas negativo no intervalo 100-200cm de profundidade, podem ser os fatores responsáveis pela elevação dos valores de nitrato observados em 200 cm de profundidade. Quando a solução alcança os 300cm de profundidade, numa situação onde o balanço de cargas superficiais já é

positivo, há uma diminuição na concentração do nitrato, provavelmente devido a sua adsorção nas superfícies dos minerais e dos sólidos amorfos. Ao ser transportado para maiores profundidades, atravessando um solo com balanço de cargas positivo, o nitrato é praticamente todo adsorvido ao alcançar os 300 cm de profundidade.

Apesar da retenção, as concentrações encontradas de nitrato na solução do solo a 300cm de profundidade são superiores àquelas permitidas para o consumo humano, que é de 44mg/L de nitrato.

O cloreto apresentou um comportamento semelhante ao do nitrato em relação ao sulfato: sua concentração aumentou quando a do nitrato diminuiu, o que pode indicar uma expulsão do cloreto já adsorvido pelo nitrato.

CONCLUSÕES

Ao longo do perfil do solo foi observada uma inversão no balanço das cargas superficiais do solo, de negativa para positiva. A inversão de cargas se deve principalmente à diminuição da concentração da MO com o aumento da profundidade.

A parte superior do perfil do solo com balanço de cargas superficiais negativa, até 200cm de profundidade, dificultou a adsorção dos anions da água da zona não saturada, que são provenientes principalmente da degradação do lodo de esgoto aplicado no solo.

A competição do sulfato e do nitrato por sítios de adsorção, aliada a uma predisposição da adsorção do sulfato pelos oxi-hidróxidos de Fe a pH \approx 4, fizeram com que o sulfato fosse praticamente todo adsorvido no intervalo 100-200cm de profundidade.

Com a predominância de cargas superficiais positivas e sem a competição com o sulfato, o nitrato passou a ser adsorvido pelo solo, sendo praticamente eliminado da água da zona não saturada aos 400cm de profundidade.

Uma vez que não houve reações de precipitação de minerais, a mobilidade dos anions na zona não saturada esteve condicionada às cargas superficiais do solo. Como estas cargas superficiais são variáveis e dependentes do pH, a adsorção dos anions pelo solo fica condicionada a relação entre o PESN, que depende dos constituintes do solo, e o pH da água que transporta os anions na zona não saturada.

Deste modo a retenção dos anions não pode ser considerada definitiva: os anions permanecerão retidos enquanto o pH do meio for favorável ou então não surgirem anions competidores por sítios de adsorção, como é o que ocorre entre o nitrato e o sulfato.

AGRADECIMENTOS

Projeto Financiado com recursos da FAPESP (Processos: 02/09667-3, 02/12671-2, 03/10949-6).

REFERÊNCIAS

- Camargo, O. A.; Moniz, A. C.; Jorge, J. A.; Valadares, J. M. A. S., 1986. Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do IAC. Campinas, IAC, 94 p.
- Dzombak, D.A.; Morel, F.M.M. 1990. Surface complexation modeling: hydrous ferric oxide. 1st ed. New York, John Wiley and Sons, 393p.
- Essington, M.E. 2004. Soil and water chemistry: an integrative approach. CRC Press, New York, 534p.
- Fontes, M.P.F.; CAMARGO, O.A.; SPOSITO, G. 2001. Eletroquímica das partículas coloidais e sua relação com a mineralogia de solos altamente intemperizados. Scientia Agricola, v. 58, n. 3, p. 627 – 646.
- Kinjo, T. & Pratt, P.F. 1971. Nitrate adsorption: II. In competition with chloride, sulfate and phosphate. SSSA, 35: 725-728.
- Kinjo, T.; Pratt, P.F.; Page, L. 1971. Nitrate adsorption: III. Desorption movement and distribution in andepts. SSSA, 35: 728-732.
- Oliveira, J.R.a.; Vilela, L.; Ayarza, M. 2000. Adsorção de nitrato em solos de cerrado do Distrito Federal. Pesq. Agropec. Bras., 35:1199-1205.
- Parkhurst, D. & Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochem. Calculations. USGS Water-Resources Investigations Report n°99-4259, 312p
- Sparks, D. 1995. Environmental soil chemistry. Academic Press, San Diego, 267p.



ð

GEOQUÍMICA, MINERALOGIA E DISTRIBUIÇÃO DE ²²⁶RA EM TESTEMUNHO DE SEDIMENTOS DO SISTEMA ESTUARINO DE SANTOS-CUBATÃO (SP)

Luiz-Silva, W.¹, Machado, W.², Angélica, R.S.³, Sanders, C.J.² e Patchineelam, S.R.²

Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, 13083-970, Campinas – SP, wanilson@ige.unicamp.br.
 Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, 24020-007, Niterói – RJ.
 Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 66075-110, Belém – PA

Palavras-chave: Radionuclídeos, Mineralogia, Contaminação, Ra-226, Estuário de Santos-Cubatão.

INTRODUÇÃO

A liberação de rejeitos de indústrias de fertilizantes vem sendo reconhecida como uma fonte antrópica de radionuclídeos para ambientes estuarinos (San Miguel *et al.*, 2003; Periáñez *et al.*, 2005). Embora os níveis de radiotividade sugiram contaminação em diversas regiões, estudos sistemáticos sobre o assunto ainda são escassos, particularmente em países em desenvolvimento (e.g. Absi *et al.*, 2004; Silva, 2004).

Atividades industriais desde os anos 1950 têm resultado em contaminação significante dos sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Geoquímica de sedimentos superficiais tem revelado concentrações anômalas de vários elementos-traço, de forma pontual (e.g. Mn, Cd, Zn, Pb, Cr) ou difusa (e.g. Hg) - Luiz-Silva et al. (2005). Neste sistema estuarino, o rio Morrão se destaca pelas anomalias multi-elementares, cujas reconhecidas fontes potenciais de contaminação (indústrias siderúrgica e de fertilizantes; CETESB, 2001) transforma este setor em um ambiente oportuno para se discutir anomalias antrópicas de radionucleideos. Com a presença de indústrias de fertilizantes, espera-se um incremento no aporte destes elementos, que pode ser refletido no registro sedimentar. Este estudo objetiva mostrar a evolução da concentração de 226Ra (meia-vida = 1620 anos) ao longo de um perfil de sedimentos (testemunho curto) do estuário do rio Morrão e sua relação com atividades industriais. Adicionalmente, dados de concentração de Fe, P, Th e U, e mineralogia usados discussões qualitativa são nas sobre contaminação.

ÁREA DE ESTUDO E AMBIENTE GEOLÓGICO

A área de estudo (estuário do rio Morrão) encontra-se a leste da cidade de Cubatão e a norte da cidade de Santos, litoral do estado de São Paulo. Integra o sistema estuarino de Santos-Cubatão que é alimentado por sedimentos drenados das encostas da Serra do Mar, formada por metassedimentos, como xistos, filitos, quartzitos e rochas cálcio-silicáticas, e um complexo gnáissico migmatítico (Almeida & Carneiro, 1998). Os corpos litológicos encontram-se alongados na direção NE da serra e são erodidos por drenagens ortogonais a esse alinhamento. Estas drenagens alimentam um conjunto de rios paralelos à direção da serra, o qual evolui para padrão anastomosado à medida que adentra na parte baixa do estuário, onde a quebra de relevo propicia maior deposição do que erosão. O conjunto complexo de canais divergentes e convergentes separados por ilhas ou elevações contribui para a mistura de sedimentos, promovendo um background geoquímico geogênico multi-elementar mais uniforme para os sedimentos do estuário (Luiz-Silva *et al.*, 2005), compatível com a média global dos folhelhos.

MATERIAIS E MÉTODOS

No rio Morrão, um testemunho com 150 cm (MOR-2) e um outro com 50 cm de profundidade (MOR-3) foram coletados, respectivamente, em 2001 e 2005 aproximadamente no mesmo local (UTM 358541 e 7356849) com um tubo de PVC. Os sedimentos foram amostrados em intervalos de 2 a 10 cm.

As amostras do testemunho MOR-2 foram secadas (a 30 °C), homogeneizadas, quarteadas e a fração < 63 µm foi separada, utilizando-se peneiras de nylon. Essa fração, em geral, representou >88% em peso da amostra e foi utilizada nas análises químicas, buscando-se evitar o efeito diluidor das frações granulométricas mais grossas dos sedimentos sobre sua composição química. Análises quantitativas de Fe, P, Th e U foram realizadas após digestão de uma alíquota de sedimento em água régia, a uma temperatura de 90 °C, durante 2,5 h. As concentrações foram determinadas por ICPAES. Quando superiores ao limite de detecção instrumental, as concentrações de Fe (>10%) e P (>1%) foram determinadas por fluorescência de raios-X, após fusão dos sedimentos com metaborato de lítio. Materiais de referência certificados e duplicatas de amostras foram analisados para o controle da qualidade analítica, cujas diferenças percentuais relativas foram sempre inferiores a 10%. A mineralogia de amostras distribuídas ao longo do testemunho MOR-2 foi qualificada por DRX (difração de raios-x) e MEV/EDS (microscopia eletrônica de varredura/espectrometria de energia dispersiva). Nas amostras do testemunho MOR-3 foi determinada a atividade do 226 Ra por meio de um detector hiperpuro de Ge (CAMBERRA HPGe detector).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As concentrações de Fe, P, Th e U ao longo do testemunho MOR-2 são mostradas na figura 1. O Fe variou entre 3 e 30%, com média de $9\pm7\%$, enquanto o P oscilou entre 0,06-11%, com média de $1,9\pm2,5\%$. Para o Th, foram medidas concentrações entre 12 e 61 mg kg⁻¹, com média de 26 ± 16 mg kg⁻¹. Os teores de U variaram


entre 3,4 e 65 mg kg⁻¹, com média de 23 ± 18 mg kg⁻¹. Apenas os valores mínimos encontrados para os elementos analisados foram compatíveis com a média global dos folhelhos (cf. Turekian & Wedepohl, 1961), sendo as concentrações de Fe, P, Th e U da área de estudo, em geral, bastante elevadas para um sedimento estuarino. Os altos coeficientes de variação dos dados de concentração (CV: Fe = 0,74; P = 1,31; Th = 0,6 e U = 0,8) podem ser um indicativo de contaminação industrial, conforme Luiz-Silva et al. (2005). O expressivo contraste entre as concentrações destes elementos nos sedimentos acima e abaixo dos 40-45 cm de profundidade (Fig. 1) é um forte aspecto que corrobora essa contaminação nos sedimentos mais ao topo.



Figura 1. Comportamento de Fe, P, Th e U no perfil do testemunho MOR-2 do estuário do rio Morrão.

As análises mineralógicas no testemunho MOR-2 revelaram uma paragênese bastante diversa, complexa e de difícil identificação nos difratogramas de raios-x, em decorrência de superposição de picos, associada ao elevado efeito de background, em função dos altos teores de ferro e da presença de matéria orgânica ou de fases minerais de baixa cristalinidade. Ao longo do perfil, alguns minerais apresentaram variações consideráveis. Nas amostras superficiais (0-2 e 10-15cm), a DRX mostrou que magnetita foi a fase mineral dominante, seguida por caulinita, quartzo, micas, hematita e pirita. Sedimentos em 55-60 cm de profundidade revelaram proporções relativas de magnetita e quartzo inferiores às amostras mais ao topo. Nestes sedimentos mais profundos (55-60 cm), dois fosfatos foram identificados: vivianita, com picos bem delineados, revelando alto grau de cristalinidade, e apatita, de baixa cristalinidade. Ao MEV, a magnetita ocorreu tanto como cristais irregulares com mais de 100 um, até esferas perfeitas, com diâmetro médio de 10µm, verdadeiros "pellets" da siderurgia. A análise ao EDS revelou que algumas dessas esferas eram de ferro metálico. Não foi possível separar, do ponto de vista textural, os dois tipos de fosfatos ao MEV/EDS, mas apenas o que foi denominado como "aglomerados ou massas fosfáticas", subarredondados, de diâmetros variáveis entre 10 a 50µm, bastante instáveis, e que se desfaziam com facilidade a simples tentativa de focalização do feixe eletrônico. As análises ao EDS nessas massas revelavam ora composição à base de P-Ca (interpretadas como apatita) e por vezes P-Ca-Fe (interpretadas como vivianita), não descartando a possibilidade de fosfogesso, produto das indústrias que produzem acido fosfórico para fertilizantes de fosfato. Outros acessórios identificados apenas ao MEV/EDS foram barita, monazita, ilmenita e zircão.

Resultados extremamente elevados de 226Ra foram obtidos ao longo do testemunho MOR-3 (Fig. 2), que mostrou atividades deste elemento variando de 142 a 744 Bqkg⁻¹, sendo a média igual a 395 Bqkg⁻¹. Considerando o comportamento de Fe, P, Th e U no local de estudo (Fig. 1), o perfil analisado para o ²²⁶Ra deve estar integralmente impactado por atividades industriais. Os valores de ²²⁶Ra encontrados são comparáveis aos obtidos nos sedimentos de um estuário na Espanha afetado por plantas industriais instaladas na década de 1960, que produzem ácido fosfórico para fertilizantes, nos quais as atividades de ²²⁶Ra reportadas por San Miguel *et al.* (2003) para um testemunho de sedimentos variaram de 13 a 320 Bqkg⁻¹. Neste mesmo estuário, os resultados relativos a sedimentos superficiais reportados por Absi et al. (2004) para as atividades de ²²⁶Ra variaram de 46 a 718 Bqkg⁻¹, antes do estabelecimento de uma política mais rigorosa de controle da contaminação, e de 20 a 271 Bqkg⁻¹, após o estabelecimento desta política.



De forma análoga ao perfil de atividade mostrado pelo testemunho estudado por San Miguel *et al.* (2003), a distribuição vertical da atividade do ²²⁶Ra no testemunho aqui estudado foi caracterizada por um decréscimo nos centímetros superficiais, em comparação com um horizonte inferior mais enriquecido em ²²⁶Ra. Isto pode significar uma redução no aporte deste radionuclídeo em um período mais recente, ou uma alteração na composição do material sedimentar neste período (por

exemplo, uma alteração granulométrica ou no aporte de matéria orgânica). É possível que a implantação de um programa de controle de emissão de efluentes no sistema estuarino de Santos-Cubatão a partir do ano de 1984 (CETESB, 2001) deva ter um papel importante nessa redução. Conforme esperado, no testemunho investigado não foi alcançado um horizonte onde atividades de ²²⁶Ra pudessem ser consideradas como naturais, implicando em um impacto radiológico em todo o perfil.



Figura 2. Atividade do ²²⁶Ra (Bq kg⁻¹) no testemunho MOR-3 do estuário do rio Morrão.

A taxa de produção de fosfogesso no Brasil é da ordem de 5×10^{6} tano⁻¹, e as atividades de ²²⁶Ra têm sido reportadas como variando entre 22 e 729 Bqkg⁻¹ (Mazzilli et al., 2000). Da produção nacional de fosfogesso, o setor industrial de Cubatão contribui com 1,46x10⁶tano⁻¹ (Silva, 2004). Embora os valores de atividades de ²²⁶Ra encontrados neste estudo possam ser inferiores aos obtidos em outras regiões (e.g. 950 a 1043 Bqkg⁻¹ em um estudo realizado em Portugal; Carvalho, 1995), vários trabalhos (e.g. Miguel *et al.*, 2003; Mazzilli *et al.*, 2000; Absi *et al.*, 2004) sugerem que emissões de rejeitos industriais podem explicar as elevadas atividades encontradas no estuário do rio Morrão.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados preliminares deste estudo sobre a contaminação radiológica no sistema estuarino de Santos-Cubatão sugerem consistentemente que um histórico de contaminação de ²²⁶Ra foi registrado no perfil sedimentar investigado do rio Morrão, como possivelmente pode ocorrer em diferentes áreas deste sistema e de outros ambientes estuarinos afetados por atividades industriais. Embora pareça haver uma relativa redução na atividade de ²²⁶Ra nas camadas mais superiores do perfil, as atividades deste radionuclídeo mantêm-se ainda elevadas até o topo da coluna sedimentar, onde as trocas entre os

sedimentos e a coluna d'água ocorrem e onde habita a maior parte dos organismos bentônicos. Devido à ocorrência de um aporte antrópico elevado de ²²⁶Ra para os sedimentos estudados, associada ao fato de o processo de produção de ácido fosfórico (indústria de fertilizantes) causar um distúrbio nas condições de equilíbrio secular na série de decaimanto do ²³⁸U anteriormente existente no minério utilizado (Righi *et al.*, 2005), não seria possível a datação dos sedimentos estudados por meio do uso da técnica do ²¹⁰Pb.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo financiamento da pesquisa (Processo N 0 04/00059-6).

- Absi, A.; Villa, M.; Moreno, H.P.; Manjón, G.; Periáñez, R., 2004. Self-cleaning in an estuarine area formerly affected by ²²⁶Ra anthropogenic enhancements. Science of the Total Environment 329, 183-195.
- Almeida, F.F.M. & Carneiro, C.D.R., 1998. Origem e evolução da Serra do Mar. Revista Brasileira de Geociências. 28, 135-150
- Carvalho, F.P., 1995. ²¹⁰Pb and ²¹⁰Po in sediments and suspended matter in the Tagus estuary, Portugal. Local enhancement of natural levels by wastes from phosphate ore processing industry. Science of the Total Environment 159, 201-214.



- CETESB, 2001. Sistema estuarino de Santos e São Vicente. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório, 141 p.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R.H.R.; Kristosch, G.C., 2002. Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do estuário de Santos-Cubatão (SP). Química Nova, 25, 753–756.
- Luiz-Silva, W.; Matos, R.H.R.; Kristosch, G.C.; Machado, W., 2005. Variabilidade espacial e sazonal da concentração de elementos-traço em sedimentos do sistema estuarino de Santos-Cubatão (SP). Química Nova, no prelo.
- Mazzilli, B.; Palmiro, V.; Saueia, C.; Nisti, M.B., 2000. Radiochemical characterization of Brazilian Phosphogypsum. Journal of Environmental Radioactivity 49, 113-122.
- Periáñez, R.; Absi, A.; Villa, M.; Moreno, H.P.; Manjón, G., 2005. Self-cleaning in an estuarine area formerly affected

by ²²⁶Ra anthropogenic enhancements: numerical simulations. Science of the Total Environ. 339, 207-218.

- Righi, S.; Lucialli, P.; Bruzzi, L., 2005. Health and environmental impacts of a fertilizer plant – Part I : Assessment of radioactive pollution. Journal of Environmental Radioactivity 82, 167-182.
- San Miguel, E.G.; Pérez-Moreno, J.P.; Bolívar, J.P.; García-Tenório, R., 2003. Validation of isotope signatures in sediments affected by anthropogenic inputs from uranium series radionuclides. Environmental Pollution 123, 125-130.
- Silva, P.S.C., 2004. Caracterização química e radiológica dos sedimentos do estuário de Santos, São Vicente e Baía de Santos. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H., 1961. Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. Geological Society of America Bulletin, 72, 175-192.



DISTRIBUIÇÃO DE METAIS PESADOS E CIANETO TOTAL EM SEDIMENTOS DE DRENAGEM E PILHAS DE REJEITO NA ÁREA DA MINA DE OURO E TUNGSTÊNIO DE BONFIM, LAJES, RN.

Pereira, L.B.F.¹ e Souza Neto, J.A.²

Pós-Graduação em Geociências, UFRN, Natal (RN), ludmilap@chesf.gov.br.
 Departamento de Geologia, Programa de Pós-Graduação em Geociências, UFPE, Recife (PE), adauto@ufpe.br

Palavras-chave: metais pesados, cianeto, geoquímica ambiental, depósito de ouro e tungstênio.

INTRODUÇÃO

A Mina Bonfim é caracterizada pela presença de *skarns* scheelitíferos e auríferos e possuem, ainda, teores anômalos de Bi e Te. A paragênese do minério scheelitífero é composta por scheelita e molibdenita e, subordinadamente, pirrotita, calcopirita, pirita e arsenopirita. A paragênese do minério aurífero é composta por alguns minerais raros tais como a série bismita-zavaritskita, bismuto nativo, bismutinita, joseíta, calcopirita, esfalerita, epidoto, prenita e clorita. A análise química desta paragênese mineral revelou que a mesma possui teores significativos de elementos de reconhecida toxicidade, entre os quais podem ser citados o As, Cu, Pb, Zn, Se, Bi e Te (Souza Neto, 1999).

No presente estudo, realizou-se um levantamento geoquímico multi-elementar (Ag, Al, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, S, Se, Sn, Te, Ti, V, W, Zn e Zr) e de cianeto total em amostras de material das pilhas de rejeito usadas na extração do W e Au, e de sedimento da rede de drenagem que atravessa a área da Mina Bonfim (Pereira, 2003).

Um outro problema relevante na área da Mina Bonfim é a aplicação de compostos cianetados na extração de ouro das pilhas de rejeito provenientes da extração de tungstênio. A toxicidade do radical cianeto (CN^{-}) pode ser perigosa durante o tratamento do minério (produção de gás letal HCN – ácido hidrocianídrico – se o pH da solução for diferente de 11), bem como devido ao seu descarte para o meio ambiente ou sua permanência nas pilhas de rejeito, podendo ocasionar a sua degradação natural, sob condições superficiais, gerando compostos de C e N, como o nitrato (NO_3^{-}).

RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS ANÁLISES GEOQUÍMICAS MULTI-ELEMENTAR

A análise da distribuição espacial dos teores obtidos para os elementos tóxicos em sedimento de drenagem possibilitou separá-los em três grupos, de acordo com a fonte atribuída aos mesmos:

GRUPO I (Bi, Cd, Mo, Te, W)

Formado pelos elementos químicos que mostram concentrações mais elevadas nos sedimentos de fundo da área da mina e dos açudes (maior teor de fração argila) à jusante da mesma, assim como nas pilhas de rejeito. A existência destes elementos nas áreas da mina e daquela sob influência direta da mesma, além do fato que os mesmos fazem parte da própria composição do minério, sugerem que a principal fonte destes elementos são os minerais das paragêneses das mineralizações de Bonfim. A atividade de extração mineral pode estar contribuindo por acelerar a lixiviação e aumentar a dispersão destes contaminantes, uma vez que em suas operações fragmenta as rochas, permitindo que os agentes intempéricos maior atuem com efetividade, desencadeando processos físicos químicos e (desintegração e dissolução) que lixiviam os elementos, e transportam-nos em meio aquoso nas drenagens.

GRUPO II (Cu, Ni, Co, Cr, Zr, Mn, As, Ti, Zr, Ni, Nb, Cr)

Constituído pelos elementos que apresentaram as maiores concentrações nos sedimentos de fundo dos afluentes da drenagem principal, alguns destes que atravessam outras frentes de extração mineral na área (columbita-tantalita em pegmatitos), e também em pontos da drenagem principal à jusante da confluência destes afluentes. Adicionalmente, estes elementos fazem parte da assinatura geoquímica principalmente das rochas encaixantes (xistos, xistos komatiíticos, mármores, quartzitos ricos em fucsita, rochas ígneas de afinidade ultrabásica e granitóides diversos) do minério da Mina Bonfim. Portanto, a principal fonte destes elementos é considerada como sendo as rochas encaixantes que ocorrem na área circundante da Mina Bonfim.

GRUPO III (Al, Co, Cu, Fe, Pb, S, Zn)

Os elementos que formam esse grupo são aqueles que apresentam uma distribuição relativamente homogênea em toda a área estudada, sendo encontrados em quantidades semelhantes, tanto na área sob influência da Mina Bonfim, como nas áreas que circundam a mesma e estão sem influência direta da mina. O comportamento aleatório mostrado pela distribuição destes elementos pode ser interpretado pela diversidade de rochas encontradas na área da Mina Bonfim. Outro fato trata-se da possibilidade de haver uma contribuição de litologias situadas à montante da área investigada. Assim, a fonte desses elementos é difusa, podendo ser ligada ao minério e às atividades mineiras, bem como ter origem geogênica vinculada a outras rochas encaixantes.

Comparando-se os dados analíticos obtidos na área da Mina Bonfim com aqueles das áreas sob influência do minério de W e da atividade de sua extração na Mina Brejuí (situada em Currais Novos, RN, a cerca de 100 km a sudoeste de Bonfim), que são minas com mineralização e condições climáticas similares, verifica-se que os



sedimentos da rede de drenagem principal em ambas as minas apresentam teores similares para todos os elementos analisados, exceto para Cr e Ni, que ocorrem em concentrações cerca de 2 vezes mais elevadas em Bonfim (Tab. 1). As concentrações de Cr e Ni relativamente mais elevadas provavelmente estão relacionadas à ocorrência de rochas encaixantes da Mina Bonfim.

Tabela 1. Comparação dos dados obtidos para a Mina Bonfim com obtidos em áreas contaminadas por atividade mineira na Mina Brejuí (Currais Novos, RN; Mendes, 2002).

		Mina Breju	ıí	Mina Bonfim					
Parâmetros Analisados	Valor mínimo	Valor máximo	Média aritmética	Valor mínimo	Valor máximo	Média aritmética			
Al, %	2,23	6,24	3,80	2	5,33	4,35			
As, mg/kg	0,5	4,8	1	1,3	8,8	3			
Bi, mg/kg	0,2	29	1,9	0,4	22,4	3,96			
Cd, mg/kg	0,1	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2			
Co, mg/kg	10	33	20	16	39	26,1			
Cr, mg/kg	12	171	92	90	493	190			
Cu, mg/kg	9	116	39	16	76	40,25			
Fe, %	2,44	7,19	4,60	2,18	6,31	4,69			
Mn, mg/kg	214	5689	1134	413	2392	1205,15			
Ni, mg/kg	7	88	48	49	208	89,8			
Ti, %	0,077	0,349	0,210	0,066	0,241	0,15			
Pb, mg/kg	4	32	11	4	12	8,35			
Zn, mg/kg	43	187	93	28	119	79,65			
Zr, mg/kg	0,5	4	0,8	3	13	6,25			

RESULTADOS E DISCUSSÕES DAS ANÁLISES DE CIANETO

Todas as amostras de sedimento de fundo apresentaram valores abaixo do limite de detecção do método analítico adotado (0,5 mg/kg). Comparando os dados obtidos neste trabalho com dados obtidos na literatura para solos contaminados por atividades mineiras (ouro), solos poluídos por outras atividades e solos não poluídos (Tab. 2), observa-se que os valores, mesmo estando abaixo do limite de detecção, estão abaixo dos valores apresentados para os solos não poluídos em terrenos americanos, que apresenta valores entre 0,005 e 0,5 mg/kg (valores baseados em 220 amostras, com uma média de 0,2 mg/kg. (O'Hearn e Kesler-Arnould, 1990 *in* Kjeldsen, 1999).

Dos valores analíticos de cianeto total obtido para as pilhas de rejeito, apenas duas amostras (BP1A – 1,44mg/kg e BP4A – 0,83mg/kg de cianeto total) apresentaram valores acima do limite de detecção do método analítico adotado. Segundo os valores analíticos para as pilhas de rejeito de minerações de ouro nos Estados Unidos da América tem-se que os valores encontrados nas pilhas de rejeito da Mina Bonfim não excedem os valores americanos (1,5mg/kg a 23mg/kg; White e MarkWiese, 1994 in Kjeldsen, 1999). O baixo teor ou a ausência de cianeto total, se realmente existiu, nos sedimentos da Mina Bonfim pode ser explicada devido à degradação natural do cianeto, a oxidação ou fotodecomposição principalmente (Linardi, 1998). Uma vez que as condições climáticas da região onde a Mina Bonfim se situa, clima quente e a má distribuição das chuvas marcante, proporciona a geração de dois produtos, o CO₂ e o N₂, sendo que este último pode gerar, por reações de oxidação, contaminantes reconhecidos dos corpos d'água o nitrito e o nitrato. Outro fator que explica a não detecção de cianeto total nos sedimentos de fundo das drenagens é tempo de permanência (o processo de cianetação utilizado na Mina Bonfim ocorreu a pelo menos dez anos atrás) do mesmo nas drenagens, o que permite que a degradação do cianeto para seus compostos secundários tenha ocorrido.



Localidade	Valor do cianeto total	Referência
Usinas de Gás Áreas alemãs	$10 - 1000^{a}$	Meeussen et al. (1994)
Áreas britânicas Área a Área b	10 - 5000 50 - 1800	Byers et al. (1994)
Pilhas de rejeito de ouro Áreas americanas	1,5 – 23	White e Markwiese (1994)
Solos não poluídos Áreas americanas	<0,005 – 0,5b	O'Hearn e Kesler-Arnold (1990)

Tabela 2. Exemplo de valores de cianeto total em amostras de solos. Valores em mg/Kg.

a. Média baseada em 12 amostras de solos cultivados.b. Baseado em 220 amostras. Fonte: Kjeldsen (1999)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Kjeldsen, P. 1999. Behaviour of cyanide in soil and groundwater: a review. Water, Air and soil Pollution, 115: 279-307.
- Linardi, V.R. 1998. Degradação biológica de cianetos: a importância do desenvolvimento de tecnologia para obtenção de um tratamento biológico. Revista de Biotecnologia, 4: 44-45.
- Mendes, F.S. 2002. Diagnóstico geoquímico ambiental de atividades urbanas, rurais e mineiras nos municípios de Currais Novos e Acari (RN): Implicações na qualidade das

águas dos açudes Gargalheiras, Dourado e Currais Novos. UFRN, Natal,,RN, Dissertação de Mestrado, 250p + anexos.

- Pereira, L.B.F. 2003. Distribuição de metais pesados e cianeto total nos sedimentos de drenagem e pilhas de rejeito na área da mina de ouro e tungstênio de Bonfim, município de Lages (RN). UFRN, Natal (RN), Dissertação de Mestrado, 137p + anexos.
- Souza Neto, J.A. 1999. Genesis of the Bonfim and Itajubatiba gold skarn deposits, Northeastern Brazil: a study based on isotopes, trace elements and fluid inclusions. Université Catholique de Louvain, Bélgica, Tese de Doutoramento, 240p + anexos.



CHUMBO E ARSÊNIO NOS SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO RIBEIRA DE IGUAPE – PR/SP

Idio Lopes Jr.¹, Bernardino R. Figueiredo², Jacinta Enzweiler², Maria Aparecida Vendemiatto²

1. CPRM/SGB, SUREG-SP, idiojr@sp.cprm.gov.br

2. UNICAMP, IG-UNICAMP, berna@ige.unicamp.br, jacinta@ige.unicamp.br, aparecida@ige.unicamp.br

Palavras-chave: Geoquímica Ambiental, Geologia Médica, Mapeamento Geoquímico de Baixa Densidade

Este trabalho de mapeamento geoquímico multielementar de baixa densidade, faz parte de um projeto patrocinado pela FAPESP, voltado a auxiliar na definição de áreas problemas, presentes e futuros, ao meio ambiente com enfoque na biota e na saúde humana. Durante sua execução foram coletadas 187 amostras dos sedimentos dos leitos ativos das drenagens e 25 de *overbank*, abrangendo toda a bacia hidrográfica do Rio Ribeira de Iguape, com cerca de 28.000km². Nos laboratórios do IG-UNICAMP foram secadas, peneiradas e analisadas por fluorescência de raios-X, nas frações menores do que 180 μ m (80#) e 63 μ m (230#), para 10 óxidos (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅) e 21 elementos traços (As, Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr).

CHUMBO

É um elemento que possui baixa mobilidade em meio ácido, alcalino e também em ambiente oxidante. Em ambiente redutor sua mobilidade diminui mais ainda, tornando-se praticamente imóvel. Possui a propriedade de co-precipitar facilmente com óxidos de Fe-Mn. Dessa forma, tanto as águas fluviais quanto os sedimentos de corrente perdem conteúdo de Pb rapidamente a partir de uma ocorrência ou um depósito mineral. A CPRM desenvolveu durante muitos anos, pesquisa de ouro na chamada "Faixa Piririca-São Pedro" e acabou por descobrir um depósito de ouro associado a sulfetos de arsênio, chumbo, zinco e cobre. Este depósito fica localizado no divisor de águas do Rio São Pedro e do Rio Ivaporunduva. Nesse local o chumbo no solo e em material de trincheira chegou a teores acima de 10.000ppm e, no entanto, nos pontos de coleta dos sedimentos de corrente, não tão distantes, não se apresentaram anômalos ou não passaram de 124ppm (valor de limiar).

Os mapas geoquímicos do Pb (Figs. 1 e 2) e os resultados analíticos das amostras de *overbank* (aluviões antigos), refletem na realidade a intensa exploração de chumbo no Vale do Ribeira, até meados dos anos 90. Os rejeitos do minério jogados dentro das drenagens e/ou estocados nas suas margens, associados a fortes desníveis topográficos e a freqüentes chuvas torrenciais, foram os responsáveis pelo enriquecimento dos sedimentos do Rio Ribeira desde a mina do Rocha no Paraná até sua foz no complexo estuarino de Iguape – Cananéia, no litoral sul paulista.



Figura 1. Mapa geoquímico do Pb mostrando sua distribuição nos sedimentos de corrente na fração menor que 80#



Figura 2. Mapa geoquímico do Pb mostrando sua distribuição nos sedimentos de corrente na fração menor que 230#

A mina de Panelas que pertencia a multinacional Plumbum, no município de Adrianópolis-PR, uma das responsáveis pelo chumbo no leito do Rio Ribeira, esta posicionada junto a sua margem direita, beneficiava o minério (predominantemente galena) e além de jogar em seu leito, empilhava rejeito e escoria do refino junto à margem (algumas destas pilhas podem ser observadas ainda hoje).Esse material também foi utilizado em pavimentação de ruas e quintais das vilas operárias (Vila Mota e Capelinha) adjacentes a mina. Trabalho de tese de doutorado (2003), da geoquímica Fernanda G.Cunha do SGB/CPRM, que incluíam crianças de 7 a 14 anos, dessa região, mostraram concentrações médias de 11,89 microgramas de Pb por decilitro de sangue (para os órgãos de controle de saúde o índice máximo para criança é de 10µg/dl) chegando-se a registrar até 37,8µg/dl em algumas delas.

Embora ausente das águas do rio Ribeira e de seus principais afluentes entre as cidades de Iporanga e Eldorado, como foi constatado pelo monitoramento realizado durante a execução do projeto, e dessa forma sem causar nenhum dano as populações e ao meio ambiente, o mesmo não se pode dizer dos sedimentos da calha do Ribeira e dos afluentes que possuem minas de chumbo nas suas bacias de captação. Isto pode ser comprovado através do trabalho realizado, com peixes do Ribeirão Furnas coletados entre 1998 e 2000, pela bióloga Rosana Moraes (2003) da Universidade de Tecnologia Chalmers em Gotemburgo, Suécia.

Neste trabalho a pesquisadora mostra que duas espécies de bagres e cascudos mostraram uma atividade 50% menor

da enzima ALAD (enzima relacionada à síntese de glóbulos vermelhos no sangue e, normalmente utilizada como indicador da presença de chumbo no ambiente), em relação aos da mesma espécie, de rios não contaminados. Essas espécies de peixes de fundo que procuram seus alimentos nos sedimentos argilosos sofrem forte impacto pois nessas frações o chumbo está fortemente concentrado. Na pratica foi observado altas concentrações de Pb em seus tecidos, uma menor relação comprimento/peso, baixa capacidade de reprodução e conseqüentemente menos peixes (75% menos) por área de que outros riachos de porte similar não contaminados da região.

Neste trabalho fica clara a diferença da dispersão iônica do chumbo, na faixa Piririca-São Pedro, da dispersão predominantemente clástica (particulado de minério e/ou escória) no leito do Rio Ribeira, única possibilidade de seus sedimentos ainda mostrarem valores anômalos a centenas de quilômetros à jusante da última fonte de chumbo, mesmo com a retirada de dezenas de toneladas/dia de areia para a construção civil da calha do Ribeira nas proximidades da cidade de Registro.

ARSÊNIO

O arsênio possui mobilidade média, um pouco mais alta que o chumbo, tanto em ambiente ácido quanto alcalino e com isso não se distancia muito da fonte que lhe deu origem, como podemos observar nos mapas geoquímicos (Figs. 3 e 4). Como não houve, ao contrário do chumbo, uma exploração intensiva de ouro cujo principal hospedeiro é a arsenopirita, também não ocorreu uma poluição de As ao longo do rio Ribeira.



Figura 3. Mapa geoquímico do As mostrando sua distribuição nos sedimentos de corrente na fração menor que 80#



Figura 4. Mapa geoquímico do As mostrando sua distribuição nos sedimentos de corrente na fração menor que 230#

Nos mapas, os sedimentos das sub-bacias enriquecidas (anomalias de 3° ordem) em As ou muito enriquecidas (anomalias de 2° e 1° ordem) refletem com fidelidade a presença, na área da bacia de captação, das antigas minas de chumbo fortemente associado ao arsênio (minas do Rocha, Laranjal e Furnas), bem como as zonas com mineralizações de ouro associado a sulfetos de arsênio, zinco e cobre (Faixa Piririca-São Pedro, com destaque para o rio Ivaporunduva, representado pela sub-bacia do ponto de coleta 132 e pelas cabeceiras do rio Pedro Cubas a montante do ponto de coleta 140). As sub-bacias que contem o rio Ribeira cujos sedimentos estão enriquecidos em As no trecho da Faixa Piririca, refletem um aporte de dispersão geoquímica daquelas zonas mineralizadas, bem como a presença de veios mineralizados que cortam o rio Ribeira no trecho do Bairro dos Castelhanos.

Durante a realização deste projeto, de caráter multidisciplinar, as populações expostas a estas anomalias geoquímicas de arsênio foram estudadas através da análise do arsênio urinário em adultos e crianças. Apesar do monitoramento das águas fluviais terem mostrado um enriquecimento em arsênio nos rios que drenam as zonas mineralizadas, suas concentrações são inferiores ao limite estabelecido pelo CONAMA e pela que é de 10µg/l.

- Cunha, F.G. 2003. Contaminação Humana e Ambiental por Chumbo no Vale do Ribeira, nos Estados de São Paulo e Paraná. Tese de Doutorado. UNICAMP, Instituto de Geociências. 111 p.
- Moraes, R.; Gerhard, P.; Andersson, L.; Sturwe, J.; Rauch, S.; Sverker M. 2003. Establishing causality between exposure to metals and effects on fish. Human and Ecological Risk Assessment, 9(1) pp. 149-169,



DISTRIBUIÇÃO VERTICAL DA CONCENTRAÇAO DE METAIS PESADOS E ELEMENTOS TRAÇO EM DOIS LOCAIS DA PLANÍCIE DE INUNDAÇAO DO BAIXO CURSO DO RIO JABOATAO, PERNAMBUCO, BRASIL, E SUA RELAÇÃO COM A MATÉRIA ORGÂNICA E TEOR DE FINOS (SEDIMENTOS <0,062MM).

Bruno, A.P.S.¹, Neumann, V.H.², Lima, E.S.³, Moraes, M.A.⁴, Barbosa, J.A.⁵

UFPE, Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cidade Universitária, Recife,PE / Brasil, apsbruno@yahoo.com.br; neumann@ufpe.br; delima@ufpe.br; amangiogeo@hotmail.com; barboant@hotmail.com

Palavras-chave: metais pesados, elementos traço, planície de inundação, Rio Jaboatão.

INTRODUÇÃO

A concentração de metais e elementos traço nos sedimentos pode variar de acordo com a razão de sua deposição, razão de sedimentação das partículas, natureza e tamanho das partículas e, a presença ou ausência de matéria orgânica e espécies complexantes (Jesus *et al.*, 2004). Por isso, eles não são distribuídos homogeneamente nas diversas frações e diferenças significativas em suas concentrações totais podem ser observadas em sedimentos de uma mesma localidade.

Em função da adsorção dos metais pesados e elementos traço pela matéria orgânica, em uma análise desses elementos em relação ao seu teor, espera-se encontrar uma correlação positiva entre os mesmos (Siqueira *et al*, 1999).

Assim, este trabalho tem como objetivo apresentar a variação da distribuição vertical da concentração de metais pesados e elementos traço em sedimentos de 2 locais da planície de inundação do baixo curso do Rio Jaboatão e sua relação com a variação do teor de matéria orgânica e finos (sedimentos <0,062mm).

MATERIAIS E MÉTODOS

A área de drenagem do Rio Jaboatão cobre 413,1km² e a extensão do seu curso de água principal é de 75km; dividido em dois trechos, o primeiro engloba as porções alta e média da bacia hidrográfica e; o segundo, seu baixo curso ou área litorânea. Atravessando núcleos urbanos densamente povoados e 02 distritos industrias, recebe em seus cursos d'água vários despejos industrias e domésticos.

Duas seções verticais com 110 cm de profundidade foram escavadas em dois locais (coordenadas UTM 283546 e 9097307 no local 1 e 283862 e 9094885 no local 2) da planície de inundação do baixo curso do Rio Jaboatão. Em cada seção foram retiradas 4 amostras em profundidades (25, 55, 80 e 100cm no local 1 e; 27, 54, 81 e 108cm no local 2) que variaram de acordo com o perfil do solo.

Os teores dos elementos (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V e Z) foram determinados através de análise química por ICP com digestão multiácida e digestão com água régia. Para análise granulométrica foram efetuados peneiramentos úmido e seco (este último no *Rot up*, cujo diâmetro das peneiras variaram de 1,000mm a 0,062mm). O teor de matéria orgânica foi obtido através da Perda ao Fogo.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As tabelas 1 e 2 sumarizam as concentrações dos elementos analisados, bem como os percentuais de sedimentos finos (<0,062mm) e matéria orgânica em todas as profundidades dos dois locais amostrados; sendo que a primeira apresenta os resultados analíticos efetuados através da digestão mutiacida e a segunda, por digestão com água régia.

Tabela 1 – Contração dos elementos (através da digestão multiacida), matéria orgânica e finos (sedimentos <0,062mm) nas duas seções amostradas

Profundidade	Ag	As	Ba	Cd	გ	ç	G	Mo	Ni	Pb	V	Zn	Fração < 0,062	MO
cm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
Local 1														
25	2,99	9,99	590	2,99	47	36	1011	2,99	2352	39	51	58	47,748	7,2
55	2,99	9,99	467	2,99	99	28	1138	2,99	2642	45	35	37	47,564	4,9
80	2,99	9,99	544	2,99	8,8	23	57	2,99	111	28	25	19	23,666	4,04
100	2,99	9,99	769	2,99	7,99	8,2	58	2,99	114	12	8,4	9,5	6,518	1,4
Local 2														
27	2,99	9,99	690	2,99	25	75	43	3,6	63	43	100	58	99,657	14,05
57	2,99	9,99	485	2,99	23	73	25	3,4	39	33	100	48	98,977	14,14
77	2,99	9,99	778	2,99	25	77	45	3,1	65	43	105	56	99,708	14,82
95	2,99	9,99	1472	2,99	9,4	117	26	2,99	39	13	31	20	99,667	13,71
					Valo	ores Orie	ntadores	pela Cet	esb					
Alerta	2	15	150	3	25	75	60	30	30	100		300		
Referência	0,25	3,5	75	<0,5	13	40	35	<25	13	17	275	60		

Valor máximo Valor mínimo



Tabela 2 – Contração dos elementos (através da digestão por água régia), matéria orgânica e finos (sedimentos<0,062mm) nas duas seções amostradas.</td>

Profundidade	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Zn	Fração < 0,062	MO
cm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	%
Local 1									
25	45	27	1283	2699	44	37	59	47,748	7,2
55	117	19	1649	3125	29	23	39	47,564	4,9
80	4,1	9,7	67	120	11	14	13	23,666	4,04
100	4,7	5	71	128	7,2	4,7	7,3	6,518	1,4
Local 2									
27	3,7	36	29	40	36	54	37	99,657	14,05
57	5,2	41	48	59	34	50	40	98,977	14,14
77	4,1	39	32	39	38	53	39	99,708	14,82
95	6,2	49	54	64	39	58	47	99,667	13,71
		Va	lores Orie	ntadores	pela Ce	tesb			
Alerta	25	75	60	30	100		300		
Referência	13	40	35	13	17	275	60		
				Valor m	áximo			Valor mínimo	

Na tabela 1 nota-se que a tendência de concentração dos elementos em ambos os locais se dá onde há maior percentual de teores de finos e de matéria orgânica. Comportamento similar foi observado na tabela 2, havendo porém no local 2, a tendência de maiores valores onde há menores percentuais de matéria orgânica. Vale salientar que nesta tabela alguns elementos estão ausentes em função da impossibilidade de detectar suas concentrações. As figuras 1 a 4 mostram que existe um padrão de distribuição dos elementos em 4 grupos distintos:

Grupo 1 – formado pelo Ba, cujo comportamento é similar em ambos os locais. Não foi possível detectar a concentração do elemento na digestão com água régia, entretanto verifica-se a existência de uma tendência de aumento da concentração com o aumento da profundidade na digestão multiacida (fig. 1);



Figura 1 – Concentração dos teores de metais pesados e elementos traço no grupo 1.

Grupo 2 - também não foi possível detectar na digestão com água régia e, na multiacida percebe-se que excetuando-se o Mo, não há variação na concentração de Ag, As, Cd, nos dois locais da planície;

Grupo 3 – a distribuição com a profundidade das concentrações de Co, Cu e Ni, são similares entre si, mas diferem entre os dois locais amostrados. As maiores concentrações ocorrem nas profundidades 25cm e 55cm, no local 1 e, 54cm e 108cm no local 2. Observa-se

também que há no local 1, um brusco decréscimo da concentração dos elementos da profundidade 55cm para 80cm (fig. 2);

Grupo 4 – no local 1, existe uma clara tendência de diminuição gradual das concentrações de Cr, Pb, V e Zn com o aumento da profundidade. O oposto pode ser observado no local 2, como também maiores concentrações em relação ao local 1 (fig. 3).





Figura 2 – Concentração dos teores de metais pesados e elementos traços no grupo 3.



Figura 3 - Concentração dos teores de metais pesados e elementos traços no grupo 4



As concentrações dos elementos obtidos neste trabalho (figs. 1 a 3) quando comparados com os valores orientadores para solos estabelecidos pela CETESB (Casarini *et al*, 2001) mostram que:

• os elementos Ag, As e Cd excederam os valores de referência em todas as profundidades amostradas nos dois locais da planície de inundação;

• os teores de Ba e Ag na digestão multiacida excederam os valores de referência e alerta;

• no local 1, nas profundidades de 25cm e 55cm, as concentrações de Co excederam os valores de referência e alerta, ao passo que no local 2, em todas as profundidades os valores de referencia foram excedidos apenas na digestão multiacida;

• o Cr excedeu o valor de referência apenas no local 2 e, em uma amostra (profundidade 95cm, realizada com digestão multiacida) excedeu o valor de alerta; • em todas as profundidades amostradas no local 1, os valores de alerta e referência para Cu foram excedidos. No local 2, apenas os valores de referência foram excedidos nas profundidades 57cm e 95cm;

• o Ni excedeu os valores de referência e alerta em todas as profundidades amostradas nas duas planícies;

• excetuando-se as profundidades 80cm e 100cm no local 2, o Pb excedeu os valores de referência nas demais profundidades de ambos locais da planície.

Os gráficos gerados mostram ainda que existe uma tendência de decréscimo das concentrações de matéria orgânica e partículas menores que 0,062mm com a profundidade no local 1; ao passo que no local 2 as concentrações permanecem quase que inalteradas. Entretanto, percebe-se que o padrão de distribuição de matéria orgânica e teor de finos são similares entre si, mas diferente entre os dois locais (fig. 4).



Figura 4 – Padrão de distribuição vertical das concentrações de matéria orgânica e finos (sedimento <0,062mm) nos perfis amostrados.

CONCLUSÃO

A análise dos resultados mostra que no local 1 a distribuição da concentração dos metais e elementos traço nos sedimentos se dá de forma inalterada (no caso do Ag, As, Cd e Mo) ou com tendência de decréscimo com o aumento da profundidade (no caso do Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V e Zn); ocorrendo o oposto para estes últimos elementos no local 2.

Os resultados obtidos mostraram ainda que as maiores concentrações estão nas profundidades 25 cm e 55 cm para o local 1 e 57cm e 95cm para o local 2, o que sugere um incremento do aporte de metais e elementos traço no baixo curso da planície de inundação do Rio Jaboatão em dois períodos distintos separados por um intervalo de tempo que corresponde 30-40 cm de deposição. Entretanto, uma melhor avaliação apenas será possível a partir da datação destes sedimentos.

A comparação destes resultados com os valores orientadores estabelecidos pela CETESB mostram que nos dois locais é necessário fazer um estudo da biodisponibilidade dos elementos e assim traçar seu potencial de risco para saúde humana, já que a planície de inundação é um local utilizado para plantio de culturas.

O estudo demonstrou que os elementos analisados apresentam um padrão de distribuição similar nos dois

pontos amostrados e nas duas digestões quanto à preferência de se concentrarem onde há maiores concentrações de elementos finos.

Tendo em vista a pequena variação das concentrações de matéria orgânica no local 2, os resultados deste trabalho permitem inferir que a matéria orgânica é possivelmente um dos fatores que controlam o padrão de distribuição dos elementos em ambos os locais da planície de inundação do baixo curso do rio Jaboatão.

- Casarini,D.C.P.; Dias,L.D.; Lemos,M.M.G; Batello,E.R.;
 Almeida,J.G; Capeteli,A.; Cury,M; Truzzi,A.C. 2001.
 Relatório de Estabelecimento de Valores Orientados para
 Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo.
 CETESB, São Paulo, Série Relatórios Ambientais, p. 19-33.
- Jesus, H.C.; Costa, E.A.; Mendonça, A.S.F.; Zandonade, E. 2004. Distribuição de metais pesados em sistema estuarino da Ilha de Vitória ES. Quim. Nova, 27(3):378-386.
- Siqueira, G.W.; Graga, E.S.; El-Robrini,M.; Silva, M.G.L.; Alves, M.A M.S. 1999. Associação do zinco e cromo com a matéria orgânica em sedimentos lamosos da plataforma continental do amazonas. Anais do V Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa & VII Congresso Brasileiro de Geoquímica. p.185-187.



CONTRIBUIÇÃO PARA A HISTÓRIA DA GEOQUÍMICA DO AMBIENTE EM PORTUGAL

M. Serrano Pinto

Unidade de Investigação ELMAS e Centro de Estudos de História e Filosofia da Ciência e da Técnica, Universidade de Aveiro, Campus de Santiago, 3810 Aveiro, mspinto@csjp.ua.pt.

Palavras-chave: Geoquímica ambiental, História, Portugal, Brasil

Uma história da geoquímica/ petrologia em Portugal foi publicada pela Academia das Ciências de Lisboa há 13 anos (Aires-Barros 1992). Quanto à história da geoquímica do ambiente em Portugal, ela está em boa medida por fazer, não obstante a sua antiguidade (como se procurará mostrar no presente trabalho) e o extraordinário desenvolvimento que esse domínio científico tem tido nas últimas décadas. De resto, a história da geoquímica ambiental a nível mundial carece também de tratamento aprofundado, ao contrário de outras disciplinas do grupo das ciências da Terra. Várias razões explicam essa carência, uma delas sendo a sua relativa pouca idade e outra a sua natureza interdisciplinar, pois nela se conjugam várias ciências (geologia, química, biologia, pedologia, hidrogeologia, medicina, etc.), cada uma destas parecendo deixar às outras o encargo de escrever tal história.

O presente trabalho só pretende ser uma pequena contribuição para o registo histórico em Portugal da geoquímica ambiental, mas feita numa perspectiva da saúde pública, ou seja, geoquímica ambiental enquanto matéria que pode ser inserida na geologia médica. Para esse efeito consideram-se diversos casos descritos por sete autores, dos séculos XVI, XVIII e XIX, em língua portuguesa.

Aceita-se aqui, como definição simples de geologia médica, o estudo de problemas de saúde decorrentes da exposição do Homem à componente geológica do ambiente. Tendo em conta que a geoquímica ambiental se ocupa principalmente da distribuição dos elementos químicos de impacto na saúde, e das radiações ionizantes, pelos diversos reservatórios do ambiente secundário, interessando-se pelos fluxos intra e inter-reservatórios, bem como pelos processos naturais ou antrópicos a estes associados, com facilidade se conclui que a geoquímica ambiental pode ser considerada um ramo da geologia médica e seguramente que um grande importância. ramo de 0 ciclo geoquímico global, se representado de modo a realçar o seu biocentrismo e a dar ênfase aos fluxos existentes nos ou entre os reservatórios sistema rochas (sedimentos, do jazigos minerais) / solos / águas / ar / plantas / animais (Homem) e seus sub-sistemas, evidencia como é que da transferência de elementos químicos pode resultar a presença em excesso (poluição, contaminação) ou a carência deles nesses reservatórios, em teores tais que provoquem problemas de saúde nos organismos, dadas as relações ecológicas, ou então sejam adequados ao bem estar destes. Assim, os exemplos históricos a seguir dados são tentativamente relacionados com processos que integram esse ciclo.

Tais exemplos encontram-se em obras de autoria de Gaspar Frutuoso (1522-1591), que estudou em Salamanca e se tornou vigário em São Miguel, Açores; de António Ribeiro Sanches (1699-1783), médico que, a partir de 1726, deixou Portugal para escapar à Inquisição, fixando-se depois de 1747 em Paris, onde faleceu; de Teodoro d'Almeida (1722-1804), padre oratoriano, que abandonou Portugal a partir de 1760, fugindo à perseguição pombalina, tendo regressado 1778; de Manoel Ferreira da Camara (1762?-1835), naturalista brasileiro formado em Coimbra que trabalhou para a Academia das Ciências de Lisboa e viajou pela Europa entre 1790 e 1798, regressando ao Brasil em 1800; de José Pinto de (1766?-1810), médico Azeredo brasileiro formado na Holanda (Leiden), que trabalhou no Brasil, em Angola e em Lisboa; Konrad H. Niemeyer (1756-1806), engenheiro militar alemão que trabalhou em Portugal, e John W. Webster (?), médico norte-americano que viveu uns meses, em 1817 e 1818, em São Miguel, Açores.



Gaspar Frutuoso, na sua obra magna Saudades da Terra, escrita entre 1580 e 1590, dá informações de ordem muito variada sobre os Açores, em especial sobre o vulcanismo e a sismicidade nas diversas ilhas do do arquipélago. Na parte dedicada à ilha de São Miguel tem um capítulo sobre os recursos minerais (geotermia, nascentes quentes e frias de água mineral, pedra de construção, argila, enxofre nativo, pedra ume, etc.) onde consta o seguinte: "Na Ladeira da Velha, entre a vila da Ribeira Grande e o Porto Formoso, da banda do norte, há muito enxofre e pedra ume em muitos lugares, que os trabalhadores não podem sofrer com o fedor grande que os derruba no chão; segundo dizem os homens que tratam em minas, procede de metais que estão debaixo, mas tem uma propriedade que, com duas horas depois do sol saído, mais levemente se pode sofrer o seu fedor, e hão de alçar da obra duas horas antes que se ponha o sol, d'outra maneira seria insofrível e morreria de improviso quem trabalhasse n'ela, se não usar de algum remédio, que é tapar os narizes com panos molhados em vinagre." (Frutuoso 1987, p.91). De resto o autor dá vários exemplos de casos em que as erupções vulcânicas açorianas, de que fez um registo histórico inestimável, originaram poeiras e fumos com efeitos nocivos nas populações.

Ribeiro Sanches, na sua obra Tratado da Conservação da Saúde dos Povos, publicada em Paris em 1756 e no ano seguinte em Lisboa, reserva um dos 31 capítulos que a compõem aos efeitos da atmosfera alterada ou podre no corpo humano e um outro à influência do ar corrupto (nitrogénio)na saúde humana. Para além disso, num apêndice ao corpo principal do Tratado de 1757, Ribeiro Sanches ocupa-se das causas e da natureza dos terramotos, dando ainda informações sobre os que tinham ocorrido em 1 de Novembro de 1755 noutras partes da Europa, além de Lisboa, bem como em África e na Ásia. Ora, neste apêndice o autor dá vários exemplos de locais em que nuvens de poeira causadoras de cegueira se tinham originado durante os terramotos; refere ainda a emissão de exalações e vapores de natureza sulfúrea, ácidas e salinas que tinham acompanhado estes tremores de terra, com efeitos nocivos sobre os corpos; e finalmente menciona que a 9 de Novembro de 1755, nas termas de Toeplis, na Boémia, após um leve tremor de terra, dos poços usados nos

tratamentos tinha saído água turva, com muita areia vermelha, o que havia preocupado seriamente os habitantes, receosos de que as propriedades curativas das águas se perdessem, ou alterassem.

Teodoro d'Almeida, em Recreação Filosófica, obra em vários tomos publicada entre 1751 e 1800, ocupa-se de vulcões em todo o mundo, mencionando erupções do Vesúvio nos anos de 471, 1631, 1638 e 1690, e do Etna em 1669 que encheram o ar com fumo e cinzas, para além de, no caso do Etna, ter "... um rio de enxofre e metal ardente[sido] despedido com tanta fúria que subiu à altura de trinta palmos..." com as terríveis consequências que se adivinham (Almeida, 1768, t. 3, p. 122). Almeida descreve em particular uma erupção perto da ilha de Thera, ou Santorin, no Mediterrâneo, em Maio de 1707, que deu origem ao aparecimento de uma ilhota vulcânica que foi visitada por habitantes daquela e que, por isso, quase ficaram sufocados por fumos e cinzas que subitamente começaram a ser emitidos. Particularmente interessantes são as concepções que o autor apresenta sobre a origem das fontes e dos rios e suas relações com a água do mar: "As fontes que trazem água salgada não a trazem do mar: passam por minas de sal e fica salgada a sua água ... umas fontes [serem] mais salutíferas, ou nocivas, que outras [isso] procede dos minerais por onde passam e cujas partículas as águas trazem consigo." (Almeida, 1762, t. 6, p. 423) E mais adiante: "... os Ingleses, bem engenhosos, e muito mais nas coisas que pertencem à marinha ...têm tentado muitos modos de purificar a água do mar em alambiques e fazê-la doce; e com efeito conseguiram que ao paladar ficasse boa; porém, mostrava a experiência que nunca se despia do sal; porque fazia grandes ardores na urina, até fazer sair misturado também o sangue ..." (Almeida, 1762, t. 6., p. 426).

Manoel Ferreira da Camara antes de viajar pela Europa fez análises, no laboratório da Academia das Ciências de Lisboa, de um carvão piritoso que ocorre na Carvoeira, zona centrooeste de Portugal, a fim de "... ver se dele poderia extrair-se com conta o enxofre ..." (Camara 1790, p.290), tendo concluído que ele poderia ser usado em forjas, mas que era preferível dar-lhe outros usos em que os operários não ficassem expostos aos vapores da



sua queima, por causa do ácido sulfuroso que se produzia, pelo enxofre que continham.

José Pinto de Azeredo, baseado nos métodos de J. Priestely para o 'ar puro' (oxigénio), e de T. Bergman para o 'ar fixo' (dióxido de carbono), e calculando, por diferença, o teor em 'ar mophete' (nitrogénio) analisou o ar do Rio da Janeiro com amostras colhidas em nove locais da cidade. Publicando os resultados em 1790 no Jornal Encyclopédico, de Lisboa, torna-se certamente um pioneiro nessa actividade no Brasil e muito provavelmente em toda a América Latina. No artigo faz considerações gerais sobre os efeitos desses 'ares' no Homem, nos animais e nas plantas e, mais interessante do que isso, especula sobre as causas das diferenças nos resultados analíticos que obteve para os diversos locais de amostragem no Rio, quer entre o ar do Rio e o da Europa. Assim, em relação ao 'ar mophete', ele escreve: "a nossa atmosfera contem geralmente menos ar puro e menos fixo, porém mais ar mophete do que na Europa. Será a maior quantidade deste ar (mophete) que há na nossa atmosfera a causa de tantos males? ... atraindo os vapores maus das lagoas, e aguas encharcadas, ainda servindo de alimento a certos insectos que atacam o nosso corpo, seja este ar, digo, a causa condutora das enfermidades?" (Azeredo, 1790, pp. 286 - 288). E em relação ao 'ar puro': "O ar puro sofre constantemente uma continua diminuição já pelos fogos, já pelos eflúvios das substancias podres, já pela respiração continua dos animais, e morreríamos todos sufocados se a natureza não nos providenciasse o meio de ressarcir este principio da vida, ou pelos vegetais que absorvem o ar depravado, e lançam o puro, ou pelo movimento das águas do mar. Será esta talvez a razão porque no principio do Mundo quando os fogos, e as podridões eram ainda raras, respirando os homens maior quantidade do ar puro, será esta, digo a razão da dilatada vida dos primeiros habitantes?" (Azeredo, 1790, pp. 265-266). E mais adiante "Pode ser que os vapores corruptos do Hospital ... e dos quartéis [do Rio de Janeiro] sejam a causa desta diminuição do ar puro." (p. 270). E a pp. 279-280: "Os contínuos fogos nos climas do Norte, durante o Inverno, fazem grande parte do ar puro converter-se fixo. As continuas neves sobre os campos, a decadência das folhas das arvores, a falta da impressão da luz sobre os vegetais proíbe que estes absorvam o ar impuro, e lancem o ar deflogistico. Estas razões eram bastantes para que houvesse maior quantidade de ar fixo nesses climas, que nos nossos."

Konrad Niemeyer que orientou trabalhos de pesquisa de mercúrio na área de Setúbal, referese, num relatório técnico datado 1799 ou 1800, nos seguintes termos às questões ambientais que essas minas colocavam: "A má fama dos efeitos da exalação nas Minas de Azougue, prejudicial aos indivíduos que nelas trabalham, é geralmente muito exagerada: no Ensaio sobre a Mineralogia e a Metalurgia do Marquês de Luchet, pág. 62, se vê que nas Minas de Azougue de Homburg e Idria na Carolina trabalharam mineiros 50 anos seguidos. As circunstâncias físicas que a Natureza oferece na Mina de Azouge em Coina não prejudicam a saúde, porque se acha o Azougue líquido, é a proporção das mais Minas em muito pouca profundidade; escavando meramente com as pás para o lancar nas tinas; com este trabalho não tem lugar exalação alguma, como pelo contrário sucede nas escavações daquelas Minas, em que o Azougue se acha mineralizado no quartzo, xisto e sobretudo combinado com o enxofre, chamado cinabre; na escavação de tais minas, ordinariamente as mais profundas que existem, com a acção de lançar continuamente com as picaretas para o escavar, a fricção deste movimento resulta, faz volatilizar também continuamente Azougue; este 0 vapor combinado com as exalações de enxofre e outras metálicas, são pois os efeitos mortíferos de tais Minas." (Mendes 1978, p. 232-233).

John Webster, conforme escreve em livro do primeiro quarto do século XIX (Webster 1821), interessou-se pela águas mineralizadas termais da ilha de São Miguel, nomeadamente das do Vale das Furnas, tendo pedido para uma delas ser analisada por James Edward Dana, professor de geologia do no Dartmouth College, New Hampshire. O seu interesse derivava das propriedades terapêuticas dessas águas em casos de dispepsia e de hidropisia. Webster menciona ainda a realização de análises de águas frias da ilha por um Dr. Gourlay publicadas em 1791, médico este que as achava laxantes e diuréticas. De resto, as águas desde o século XVI que eram utilizadas pelos habitantes locais em tratamentos diversos.

Os exemplos apresentados mostram que desde cedo em Portugal foram registados casos

ð

de impacto na saúde humana, com benefícios ou com malefícios, quer de processos geológicos (sismos e erupções vulcânica), quer da exploração e da utilização de recursos minerais.

Entre estes contam-se as águas termais cujo uso em Portugal tem uma longa tradição, desde a época de dominação romana, passando pela construção, em 1485, do primeiro balneário, na cidade de Caldas da Rainha. De resto também é longo o historial das análises químicas destas águas, bem como das de abastecimento público, a merecer mais atenção do que o que tem tido.

Os autores mencionados são de várias origens (três portugueses, dois brasileiros, um alemão e um norte-americano). Dando enfoque aos autores brasileiros, realça-se que M. F. da Câmara é o primeiro em Portugal a ocupar-se com os efeitos na saúde de profissionais da utilização de um recurso mineral: o carvão. Quanto a J. P. Azeredo, independentemente da validade e da justeza dos resultados analíticos que obteve e das suas especulações, o que ressalta é a sua "preocupação ambiental" derivada da qualidade do ar.

- Aires-Barros, L. 1992. A Geoquímica: breve percurso histórico. Sucinto panorama nacional actual. *In*: História e Desenvolvimento da Ciência em Portugal no Séc. XX. Publicações do II Centenário da Academia das Ciências de Lisboa. Lisboa: Acad. das Ciências de Lisboa. Separata.
- Almeida, T. 1762, 1768. Recreação filosófica, tomo 3, tomo 6. Lisboa: Oficina de Miguel Rodrigues.
- Azevedo, J. P., 1790. Exame quimico da atmosphera do Rio de Janeiro. *Jornal Encyclopédico*, Março, pp. 259-288. Lisboa.1790.
- Camara, M. F. 1790. Observações feitas por ordem da Real Academia de Lisboa acerca do carvão de pedra, que se encontra na Freguesia da Carvoeira. *Memórias Económicas da Academia Real das Sciencias de Lisboa*, t. II: 285-294.
- Frutuoso, G. 1987. Saudades da terra Livro IV, v.3°. Ponta Delgada: Instituto Cultural de Ponta Delgada.
- Mendes, G. 1978. A abertura e exploração da mina de azougue de Coina, no final do século XVIII, em 2 plantas da mapoteca do Instituto Geográfico e Cadastral. *Re. da Univ.de Coimbra*, xxvi:199-234.
- Sanches, A. R. 1757. Tratado da conservacam da saude dos Povos ... com hum appendix ...Lisboa: Officina de Joseph Filippe.
- Webster J. W.1821. A description of the Island of St. Michael comprising an account of its geological structure with remarks on the other Azores or Western Islands. R.P. & C. Williams, Boston.



AS IDADES DOS TERRENOS GRANITO - GREENSTONE DA REGIÃO DE MANICA, CENTRO DE MOÇAMBIQUE. ALGUMAS IMPLICAÇÕES TECTÔNICAS E METALOGENÉTICAS

Manuel Serrano Pinto¹; Colombo C. G. Tassinari²; Estêvão Sumburane³

¹Unidade de Investigação ELMAS, Universidade de Aveiro, Aveiro Portugal <mpinto@geo.ua.pt>
 ²Centro de Pesquisas Geocronológicas, Instituto de Geociências, USP, São Paulo, Brasil <ccgtassi@usp.br>
 ³Departamento de Geologia, Universidade Eduardo Mondlane, Maputo, Moçambique <sumburane@yahoo.com.mz>

Palavras-chave: geocronologia, petrogênese, granitóides, ouro, Moçambique

A região de estudo localiza-se no centro-oeste da República de Moçambique, na província de Manica, no distrito com o mesmo nome, situando-se entre os paralelos S 18° 50' e 19° 00' e entre os meridianos E 32° 40' e 33° 30'. Do ponto de vista geológico constitui parte integrante do Cráton do Zimbabwe (parte do Cráton do Kalahari), e também do Cinturão Moçambicano, ou seja, do "Mozambique Belt". Na área cratônica ocorrem granitóides de composições variadas, bem como seqüências metavulcano-sedimentares, sendo estas últimas a continuação em Moçambique do chamado "Odzi-Mutare (Umtali) Greenstone Belt", e daí que este tenha recebido a designação de "Odzi-Mutare-Manica Greenstone Belt" (Förster et al., 1996). Esta sequência estende-se por mais de 140 Km, formando uma estrutura levemente arqueada com orientação geral WSW-ENE e com concavidade aberta para sul, alargando-se na parte leste, onde atinge cerca de 20 Km de largura, e estreitando-se na parte oeste, onde apresenta largura de 1-3 Km (Chenjerai, 1996). As formações que compõem o "greenstone belt" apresentam-se envolvidas e intrudidas por granitóides de diversas naturezas e idades, nomeadamente do Arqueano tardio, tendo sido também afetadas por diversas rochas magmáticas (granitóides, doleritos e felsitos) de idades proterozóica e fanerozóica. Os grandes corpos graníticos envolventes são conhecidos regionalmente como "plutões externos", enquanto que as intrusões internas ao "greenstone belt" são conhecidas como plutões internos. No seu conjunto são conhecidos por 'granito-gnaisses cratônicos'.

As rochas do "greenstone belt" da região de Manica incluem-se em duas formações, a Formação de Macequece e a Formação de M'Beza-Vengo, que integram o chamado Grupo de Manica, de idade arqueana. A primeira é a unidade mais antiga da seqüência, sendo composta principalmente por um pacote de rochas vulcânicas máficas-ultramáficas metamorfizadas, no fácies xisto-verde. Litologicamente este pacote é composto por peridotitos, serpentinitos, talco-clorita-xistos, komatiitos e basaltos picríticos. A Formação de M'beza-Vengo repousa em discordância sobre a Formação de Macequece e é composta por uma seqüência metassedimentar com conglomerado basal, metagrauvacas e xistos. As principais estruturas que afetam as seqüências metavulcano-sedimentares orientam-se preferencialmente segundo as direções E-W, sendo cortadas por falhas inversas com orientação NNE-SSW. As idades desta rochas ainda não são conhecidas com total segurança, mas, por analogia, tem-se atribuído

a elas as idades obtidas para as seqüências similares que ocorrem no Zimbabwe, melhor estudadas. Estas rochas, na sua parte oeste, no Zimbabwe, foram datadas e estudadas sob o ponto de vista geológico entre outros por Jelma, 1993, Luais & Hawkesworth, 1994, Jelsma et al. 1996, Blenkinsop et al., 1997, Frei, 1999 e Dirks & Jelsma 2002, tendo estes trabalhos indicado idades variáveis entre 3,4 Ga e 2,6 Ga. As rochas do pacote superior da sequência ("Shamvaian Group") apresentam idades entre 2,7 e 2,6 Ga, a elas correspondendo, em Moçambique, as da Formação de M'beza-Vengo. As do pacote inferior ("Sebakwaian-Bulawaian Group") apresen-tam idades entre 3,4 e 2,70 Ga com as do "Bulawayan Group" com idades de 2,9 a 2,7 Ga. Às rochas deste pacote inferior correspondem as da Formação de Macequece (Oberholzer, 1963; SGMM, 1969; INGM, 1987; Förster et al., 1996).

Os terrenos granito - greenstone, no Zimbabwe, também apresentam idades entre 3,4 e 2,6 Ga, predominando as idades próximas a 2,6 Ga, calculadas para as suites Sesombi e Chilimanzi, que são menos deformadas. Menos freqüentes são as idades próximas a 2,7 Ga da suite Somabhula e as idades entre 3,5 e 3,35 Ga, e até mais antigas, obtidas em rochas mais deformadas. Já nos terrenos granito-greenstone a norte do "belt", Manuel (1992) distingue granitos de granitognaisses com idades de referência de 2,70 Ma e 3,32 Ma, respectivamente (idades Rb-Sr em rocha total, recalculadas no presente trabalho pelo programa de Ludwig, 2000). A sul do "greenstone belt" aquele autor encontrou granitóides de composição granodiorítica e trondjemítica com idade de referência de 2,55 Ma (idade Rb-Sr em rocha total, também recalculada). São ainda apresentados pelo mesmo autor dados relativos de um felsito envolvido por serpentinitos e xistos talcosos da Formação de Macequece que permitem uma datação Rb-Sr em rocha total de 2768 \pm 38 Ma (2 σ) (idade recalculada).

Manhica et al. (2001; 2002) apresentam, além de dados estruturais e de metamorfismo, dados geocronológicos para os granitóides cratônicos do Vumba e de Messica e ainda para os de Nhansipfe e Chimoio que pertencem ao "Mozambique Belt". Do "Vumba granite gneiss" são apresentados dados de Ar-Ar em duas biotites (1067±4 Ma e 1084±4 Ma); do "Messica granite gneisse" são dadas idades de duas errócronas Rb-Sr em rocha total de 2348±267 e 2353±175 (esta após exclusão de uma de seis amostras), e uma idade de Ar-Ar numa biotite de 535±2,5 Ma, sugerindo dados preliminares de Sm-Nd que a fonte do granitóide tenha uma idade de uns 3000 Ma. Para o



"Nhansipfe megacrystic orthogneiss" é apresentada uma idade ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb em zircões (análises SHRIMP) de 1112±18 Ma (média pesada) e uma idade mínima por Rb-Sr em rocha total de 981±Ma (após exclusão de uma de seis amostras); e o "Chimoio granodioritic gneiss" tem uma idade mínima sugerida de 1236±202 (Rb-Sr, rocha total, após exclusão de uma de seis amostras).

Na região de Manica foram estudadas amostras dos terrenos granito-greenstone do tipo TTG, incluindo termos enriquecidos em K, que forneceram idades isocrônicas Rb-Sr em rocha total entre 2,6 e 2,8 GA, com razões ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr iniciais baixas (0,702 a 0,705) similares às obtidas em rochas do Zimbabwe. As idades Sm-Nd modelo manto-empobrecido calculadas para estas rochas indicaram idades entre 3,1 Ga e 2,9 Ga, com valores de ϵ_{Nd} calculados para 2,7 entre -1,3 e -1,4. Estes dados indicam uma origem juvenil para os magmas parentais destas rochas, mas mostrando características geoquímicas de contaminação crustal. Portanto, podemos admitir que a suite TTG da região de Manica deve ter-se diferenciado do manto por volta de 2,9 a 3,0 Ga e, quando da sua cristalização há 2,8 - 2,9 Ga, já teria assimilado uma certa quantidade de material da crosta continental, indicando um ambiente já continental no Arqueano tardio.

O Cráton do Zimbabwe está limitado a leste pelo Cintu-

rão Moçambicano que possui uma orientação geral N - S, sendo constituído por rochas metamórficas de alto grau, bastante variadas, que indicam idades próximas a 1100 Ma, estando afetadas por processos tectono-metamórficos neoproterozóicos com idades entre 800 e 550 Ma (INGM, 1987; Pinna et al., 1993; Afonso et al., 1998). A separação entre o Cráton e o "Mozambique Belt" não se faz de modo nítido em toda a sua extensão, devendo ser enfatizado que, para ocidente desse limite, os quartzitos da Formação de Fronteira, com idade superior a 465 Ma, repousam sobre rochas do cráton (granito-gneisse de Messica), e são intrudidas pelo gnaisse granodiorítico de Tchinhadzande (Manhica et al., 2001), que corresponde ao granito s. l. sintectónico com microclina da folha V. Manica - V. Gouveia da Carta Geológica de Moçambique na escala 1:250.000 (Araújo & Gouveia, 1965; Araújo, 1966; SGMM, 1969). Para leste do limite do cráton observam-se rochas da Formação do Baruè, composta essencialmente por gnaisses de origem diversa e por migmatitos ("Vanduzi Migmatite Gneiss Complex" de Manhica et al., 2001).

As rochas que ocorrem no domínio do Cinturão Moçambicano a leste do cráton apresentaram idades Sm-Nd modelo manto-empobrecido mais jovens que as do cráton, sendo idades paleoproterozóicas entre 2,1 e 2,2 Ga e próximas a 1,9 Ga. Os valores calculados de ϵ_{Nd} , fortemente negativos, aliados a valores de razões iniciais ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr da ordem de ~0,711, indicam para as rochas estudadas do Cinturão uma origem a partir do retrabalhamento de rochas pré-existentes formadas no final do Paleoproterozóico, distinguindo-se assim perfeitamente das da área cratônica. Estes dados sugerem a ocorrência na região de Manica de dois eventos importantes de acresção crustal, um no Arqueano, entre entre 3,1 e 2,9 Ga, e outro no Paleoprotero-

zóico, entre 2,0 e 1,9 Ga.

Na área cratônica, no Zimbabwe, as mineralizações auríferas, geradas durante processos de deformação e metamorfismo e por eventos magmáticos associados, parecem estar associadas aos granitóides com idades da ordem de 2800 - 2600 Ma das suites Sesombi e Chilimanzi, sendo atribuída uma idade do final do Arqueano (2,6 Ga) às mineralizações auríferas (Förster et. al.,1996). Entretanto na região de Manica, a sul das sequências do "greenstone belt", onde parece não haver mineralizações de ouro, ocorrem granitóides com idades da ordem de 2,7 Ga e na parte a norte do "belt", onde ocorrem mineralizações aurífera,s as idades são mais antigas, ocorrendo granito-gnaisses com idades próximas a 3,2 Ga. Portanto esta aparente contradição entre a associação das mineralizações de ouro com os granitoides mais jovens Zimbabwe e mais antigos (Manica), poderá indicar que o ouro já estaria incorporado à crosta continental em 3,2 Ga e com a ocorrência dos eventos magmáticos, que teriam atuado como fontes de calor, ouro podia ter-se concentrado ao longo estruturas dúcteisrúpteis, em granitóides de idades mais antigas do que o período de reativação das grandes zonas de cisalhamento que cortam a região, que deve ter ocorrido entre 2,6 e 2,5 Ga, remobilizando e reconcentrando o ouro. Mas a área de Manica a norte do "greenstone belt" precisa de mais trabalho geocronológico.

É importante realçar que, com o estabelecimento do padrão de idades dos terrenos granito-greenstone de Manica, percebe-se a similaridade entre estes terrenos com terrenos similares de outras regiões cratônicas do mundo, como a que envolve a Província Mineral dos Carajás, no Craton Amazónico (Tassinari et al., 2000). Esta correlação abre perspectivas de descoberta de mais mineralizações do tipo Cu-Fe-Au, associadas às sequências metavulcano-sedimentares do "greenstone belt" de Manica, que poderiam, as mineralizações, teremse formado há 2,75 Ga e sofrido remobilizações há 2,5-2,4 Ga, por ação das zonas de cisalhamento e também há 2,1-2,0 Ga, térmica por ação dos eventos tectonomagmáticos, que estariam ocorrendo na área onde atualmente encontra-se o cinturão Moçambicano.

- Afonso, R.S., Marques, J.M. & Ferrara, A., 1998. A evolução geológica de Moçambique. Inst. Invest. Cient. Tropical e Dir. Nac. Geol. Moçambique. Lisboa, 95 p.
- Araújo, J. R. F., 1966. The Mozambique Belt in the Baruè area, Manica e Sofala District, Mozambique, with special reference to the petrology, stratigraphy and metamorphism. Unpublished Ph. D. thesis, University of Leeds,146 p.
- Araújo, J. R. & Gouveia, J. C., 1965. Contribuição para o estudo da geologia do distrito de Manica e Sofala -Formações pré-câmbricas. *Boletim Serv. Geol. Minas Moçambique, 33: 45-60.*
- Blenkinsop, T., Martin, A., Jelsma, H. A. & Vinyu, M. L., 1997. The Zimbabwe Craton. *In:* Greenstone Belts, Eds: De Witt, M. & Ashwal, L., Oxford Science Publications: 567-580.



- Chenjerai, K. G., 1996. The Mutare greenstone belt, Zimbabwe: geology, geochemistry and gold mineralization. Göttingen, Cuvillier Verlag, 180 p.
- Dirks, P. H. G. M. & Jelsma, H. A., 2002. Crust-mantle decoupling and the growth of the Archaean Zimbabwe craton. *Journ. African Earth Sc.*, 34: 157-166.
- Förster, H., Koenemann, F. H. & Knittel, U., 1996. Regional framework for gold deposits of the Odzi - Mutare - Manica greenstone belt, Zimbabwe - Mozambique. *Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. B: Appl. Earth sci.)*, 105, B 60 - B 73.
- Frei, R., Blenkinsop, T. G. & Schönberg, R., 1999. Geochronology of the late Archaean Razi and Chilimanzi suites of granites in Zimbabwe: implications for the late Archaean tectonics of the Limpopo Belt and Zibabwe Craton. S. Afr. Journ. Geology, 102, 1: 55-63.
- INMM (Instituto Nacional de Geologia de Moçambique), 1987. Carta geológica de Moçambique, escala 1:1 000 000.
- Jelsma, H. A., 1993. Granites and greenstones in northern Zimbabwe - Tectono-thermal evolution and source regions of granites and greenstones in Northern Zimbabwe. Ph. D. thesis, Free University, Amsterdam, 268 p.
- Jelsma, H. A., Vinyu, M. L., Valbracht, P. J., Davies, G. R., Wilbrans, J. R. & Verdurmen, E. A. T., 1996. Constraints on the Archean crustal evolution of the Zimbabwe craton: a U-Pb zircon, Sm-Nd and Pb-Pb whole -rock isotope study. *Contrib. Miner. Petrol.*, 124: 55-70.

- Manuel, I. R. V., 1992. Geologie, Petrographie, Geochimie und Laggerstatten de Manica Greenstone Belt, Moçambique. Tese de Doutoramento, Rheinisch-Westfalishen Technishen Hochschule Aachen.
- Oberholzer, W., 1963. A geologia de Manica. Rel. inéd., Serv. Geol. Minas Moçambique, Lourenço Marques.
- Pinna, P., Jourde, G., Calvez, Y., Mroz, S. P. & Marques, J. M., 1993. The Mozambique Belt in northern Mozambique. Neoproterozoic (1100-850 Ma) crustal growth and tectogenesis and superimposed Pan-African (800-500 Ma) tectonism. *Precambrian Res.*, 62: 1-59.
- SGMM (Serviços de Geologia e Minas de Moçambique), 1969. Carta geológica de Moçambique - Folha Sul-E-38/P, V. Manica - V. Gouveia.
- Tassinari, c.c.g., Bettencourt, J. S., Geraldes, m., Macambira, MO, J.B. & Lafon, J. M. 2000. The Amazonian Craton. *In*: Cordani, Milani, Thomaz filho e Campos (Eds.). Tectonic Evolution of South America. 31st Int. Geol. Congress: 41-98.

- Luais, B. & Hawkesworth, C. J., 1994. The generation of continental crust: na integrated study of crust-forming processes in the Archaean of Zimbabwe. *Journ. Petrology*, 35, 1: 43-93.
- Ludwig, K. R., 2000. Users manual for Isoplot/Ex version 2.3. Berkeley Geochronology Center. Special Publication no.1a.
- Manhica, A. D. S. T., Grantham, G. H., Armstrong, R. A., Guise, P. G. & Kruger, F. J., 2001. Polyphase deformation and metamorphism at the Kalahari craton - Mozambique belt boundary. *In*: Continental Reactivation and Reworking (Miller, J. A., Holdsworth, R. E., Buick, I. S., Hand, M., Eds.), Geological Society, London, Special Publications, 184, 303 - 322.
- Manhica, A. D. S. T., Grantham, G. H. & Kruger F. J., 2002. The chemistry and age of granitoids in the Manica -Chimoio area, western central Mozambique. Geocongress 2002, Windhoek, Vol. abstracts, 49 - 51.



O ATLAS GEOQUÍMICO DOS SOLOS DE PORTUGAL CONTINENTAL – UMA PRIMEIRA VERSÃO

Inácio, M., Pereira, V. & Serrano Pinto, M

Depto. de Geociências, Univ. de Aveiro, 3810-190 Aveiro, Portugal, minacio@geo.ua.pt; vpereira@geo.ua.pt.; mpinto@geo.ua.pt.

Palavras-chave: atlas geoquímico, geochemical baselines, solos, Portugal.

INTRODUÇÃO

O solo é um recurso natural escasso e não renovável à escala temporal humana. O último século foi caracterizado por uma pressão crescente das actividades antrópicas e o solo tornou-se um recurso vital a proteger.

A obtenção de dados geoquímicos dos solos de Portugal, de forma sistemática e recorrendo a procedimentos padronizados, é pois uma necessidade actual podendo contribuir de forma significativa para o estabelecimento de uma legislação nacional, até à data inexistente, visando a avaliação e gestão de locais contaminados.

Este trabalho insere-se no Projecto Internacional IGCP 259 (International Geochemical Correlation Programme) no âmbito do IGM (International Geochemical Mapping), patrocinado pela UNESCO (Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura) e pela IUGS (União Internacional das Ciências Geológicas) e IAGC (Associação Internacional de Geoquímica e Cosmoquímica). Em 1995, e no âmbito do projecto IGCP 259, surge a primeira publicação com as recomendações de metodologias (de amostragem, preparação física e análise das amostras, controlo de qualidade analítica etc.) a adoptar para a criação de uma base de dados geoquímicos globais (Darnley et al., 1995). Neste sentido o presente trabalho surge como a contribuição portuguesa para este projecto, no referente aos solos, permitindo que os dados agora apresentados possam ser comparados com dados resultantes de estudos similares realizados noutros países.

MATERIAIS E MÉTODOS

Na amostragem, preparação das amostras, análise e controlo de qualidade analítica foram seguidas as recomendações do projecto internacional IGCP 259 - "International Geochemical Mapping" (Darnley *et al.*, 1995).

Foram colhidas 652 amostras do horizonte superficial (horizonte A, 0-20cm "topsoils") e 195 amostras do horizonte orgânico. Em cada 10 locais, e de ambos os horizontes, foram colhidas amostras em duplicado. A análise foi realizada na fracção <0.18mm. Em 165 amostras do horizonte superficial foi também efectuada a análise na fracção <2.0mm.

A análise química foi feita num laboratório certificado para 32 elementos químicos - 9 maiores (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Ti) e 23 elementos traço (Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, La, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Th, Tl, U, V, W e Zn). A preparação química das amostras consistiu na digestão de 0.500g de amostra durante 1h com 3ml de água régia. A determinação do pH foi efectuada em água destilada na razão 1:2.5. A condutividade eléctrica (CE) do solo foi medida com um condutivímetro utilizando a proporção solo:água destilada de 1:10 e a leitura fez-se directamente no sobrenadante após uma hora de agitação seguida de 20 horas de repouso. Os resultados foram posteriormente convertidos em valores equivalentes aos de um extracto de saturação (Kalra & Maynard, 1992). A estimativa do teor de matéria orgânica (MO) presente nas amostras fez-se por perda ao rubro (LOI- Loss on Ignition). Estas análises foram realizadas no Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro. O controlo de qualidade analítica revelou resultados aceitáveis para campanhas desta natureza.

Os mapas de pequena escala (aproximadamente 1/3.000.000) apresentados no Atlas são de dois tipos: mapas de superfícies coloridas e de símbolos. Os mapas de superfícies coloridas, seleccionados para a cartografia do Al, As, Ba, B, Cd, Ca, Pb, Co, Cu, Cr, Sr, Fe, P, La, Mg, Mn, Hg, Ni, K, Na, Ti, Th, V e Zn e ainda do pH, CE e MO, foram elaborados utilizando como estimador a krigagem tendo por base uma análise geostatística. Os mapas de símbolos, elaborados segundo a metodologia proposta por Björklund & Gustavsson (1987) e Gustavsson et al. (1997), foram utilizados sempre que o número de amostras disponíveis ou a qualidade analítica foram considerados insuficientes. A análise variográfica foi efectuada utilizando o programa Variowin versão 2.21 (Pannatier, 1996) e para a krigagem e mapas de símbolos utilizou-se o programa Surfer versão 7.0 (Keckler, 1999).

APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

O Atlas Geoquímico dos Solos de Portugal Continental que agora se apresenta é o resultado do projecto iniciado há uma década atrás; alguns resultados preliminares poderão ser encontrados em Ferreira et al. (2001) e Inácio et al. (2002, 2003 e 2004). Neste Atlas encontram-se teores para 32 elementos químicos, pH, condutividade eléctrica e teores de matéria orgânica em dois horizontes e em duas fracções granulométricas. A apresentação de mapas de distribuição resultantes da análise de duas granulometrias diferentes poderá fornecer dados a um grupo de utilizadores mais vasto. De facto, é prática corrente que estudos ambientais e pedológicos utilizem para análise a fracção terra fina, <2.0mm, enquanto que fracções mais finas, <0.063mm ou <0.18mm, são as preferidas para estudos de prospecção e cartografia geoquímica regional.

Como exemplo apresentam-se os mapas de distribuição espacial para o Al e Pb.



A distribuição espacial do alumínio nos solos (Fig. 1) reflecte claramente a distribuição do material originário. A separação entre as Orlas Meso-Cenozóicas (Ocidental e Meridional), com os teores mais baixos, e o Maciço Hespérico, com teores mais elevados, é bem evidente. Os teores observados no Maciço Hespérico variam bastante, sendo mais elevados na zona NW de Portugal, onde predominam formações graníticas ou afins, ricas em aluminossilicatos, particularmente feldspatos e micas.



Figura 2- Distribuição espacial do Pb no horizonte orgânico (mapa 4) e no horizonte A, fracção <2.0mm (mapa 5) ou fracção <0.18mm (mapa 6).

A distribuição espacial do chumbo (Fig. 2) parece indicar dois tipos de origem para este metal nos solos: geogénica e antrópica. Os teores mais elevados de chumbo encontram-se em áreas graníticas e pontualmente em zonas onde se conhecem mineralizações e/ou explorações mineiras e respectivas escombreiras (e.g., Cercal-Odemira e São Domingos). Por outro lado, os teores observados junto aos grandes centros urbanos e os que ocorrem junto a áreas industriais estão possivelmente relacionados com a combustão de gasolina com chumbo. As imagens geoquímicas obtidas para os horizontes O e A na granulometria grosseira, acompanham em linhas gerais os padrões anteriormente referidos. No entanto, o horizonte O (mapa 4) mostra melhor enriquecimentos antrópicos, apresentando valores elevados junto a centro urbanos e/ou industriais como são Lisboa, Porto, Setúbal e Sines, estes últimos em Podzóis, solos naturalmente empobrecidos neste elemento. A imagem geoquímica obtida pela análise do horizonte A na fracção grosseira (mapa 5) encontra-se mais relacionada com ocorrências mineiras.

Muitas interpretações se poderão fazer dos mapas agora apresentados; contudo esperamos que fique criada uma primeira base de dados geoquímicos para solos portugueses, que deverá ser melhorada e completada e que possa ser útil a diversas áreas científicas, como sejam o ambiente, agricultura, silvicultura, pecuária, saúde publica e animal, prospecção, exploração e extracção de recursos minerais, contribuindo de forma decisiva para um planeamento racional do uso do solo, suporte de uma política ambiental globalizante.



Figura 2- Distribuição espacial do Pb no horizonte orgânico (mapa 4) e no horizonte A, fracção <2.0mm (mapa 5) ou fracção <0.18mm (mapa 6).

- Björklund, A. & Gustavsson, N. 1987. Visualization of Geochemical Data on Maps: New Options. Journal of Geochemical Exploration, 29, 89-103.
- Darnley, A.G.; Björklund, A.; Bölviken, B.; Gustavsson, N.; Koval, P. V.; Plant, J. A.; Steenfelt, A.; Tauchid, M. & Xie Xuejing 1995. A Global Geochemical Database for Environmental and Resource Management. Recommendations for international geochemical mapping. Final report of IGCP project 259. UNESCO Publishing.
- Ferreira A.M.; Inácio, M.; Morgado, P.; Batista, M.J.; Ferreira, L.; Pereira, V. & Pinto, M. S. 2001. Low density Geochemical Mapping in Portugal. Applied Geochemistry, 16, 1323-1331.
- Gustavsson, N.; Lampio, E. & Tarvainen, T. 1997. Visualization of geochemical data on maps at the Geological Survey of Filand. Journal of Geochemical Exploration, 59, 197-207.
- Inacio, M.; Pereira, V. & Pinto, M. 2002. Correlation of geochemical data based on coarse and fine fractions of soils. 17th World Congress of Soil Science; Bangkok, Thailand Scientific regitration n°1203, CDROM, 1-10.

- Inácio, M.; Pereira, V.M. & Pinto, M.S. 2003. Soil geochemical database of Portugal: application to the evaluation of quality standards for nine potentially harmful elements. - 6th InternationalSymposium on Environmental Geochemistry, Edinburgh. UK. International Symposium on Environmental Geochemistry, Edinburgh. UK.
- Inácio, M.M; Pereira, V.M. & Pinto, M.S. 2004. Comparison of element contents and their spatial distribution in organic horizons and topsoils from Portugal. 32nd International Geological Congress, Florença.
- Kalra, Y.P. & Maynard D.G. 1992. Méthodes d'analyse des sole forestiers et des tissus végétaux. Rapport d'information NOR- X- 319F. Region du Nord-Ouest, Forêts Canada, 129 pp.
- Keckler, D. 1999. Surfer for Windows Version 7, User's Guide. Golden Software, Inc., USA.
- Pannatier, Y. 1996. Variowin Software for spatial statistics. Analysis in 2D. Springer-Verlag, New York; ISBN 0-387-94679-9, 91p.

I.

SOLOS CONTAMINADOS POR MERCÚRIO ANTRÓPICO E SUA INFLUÊNCIA EM SEDIMENTOS DE CORRENTE DE LAVRAS DO SUL, RS, BRASIL

Grazia, C. A.¹ & Pestana, M. H. D.²

 CPRM - Rua Banco da Província, 105 Morro Santa Teresa CEP 90840-030 Porto Alegre, RS, Brasil; e-mail: grazia@pa.cprm.gov.br
 FEPAM - Rua Carlos Chagas, 55 Centro CEP 90030-020 Porto Alegre, RS, Brasil; e-mail: mariahdp@fepam.rs.gov.br

Palavras-chave: mercúrio antrópico, contaminação, solos, sedimentos de corrente, elementos traço

INTRODUÇÃO

A mineração de ouro no distrito aurífero de Lavras do Sul - RS (Fig. 1) data oficialmente do final do século XIX. As mineralizações, produtos de hidrotermalismo, constituem-se de veios de quartzo auríferos com algum sulfeto de Fe, Cu e/ou Pb, encaixadas em rochas graníticas e andesíticas. A amalgamação por mercúrio foi realizada na região nos moinhos Chiapetta, Paredão e Cerro Rico, também por faiscadores, e, no final da década de 1980, pela Companhia Rio-grandense de Mineração (CRM). A resultante contaminação residual por Hg na vizinhança de algumas dessas unidades de beneficiamento foi comprovada por Pestana e Formoso (2003) em amostras de solos coletadas na área da CRM e do moinho Chiapetta e por Pestana *et al.* (2001) em uma amostra de sedimento coletada na lagoa de tratamento do moinho Cerro Rico.

Os objetivos deste trabalho foram:

- confirmar a existência de contaminação por Hg nos solos próximos às unidades de beneficiamento

- verificar o grau de dispersão de solos contaminados por Hg nas drenagens, através de análises deste elemento em sedimentos de corrente.



Figura 1 – Mapa de localização da área estudada.



METODOLOGIA

Foram coletadas 11 amostras de solos, das quais 8 sobre andesitos e 3 sobre granitos, e 43 amostras de sedimento de corrente, sendo 24 na área granítica e 19 na área andesítica. As amostras de solos do horizonte A foram peneiradas via úmida para obtenção da fração < 230 mesh, com peneiras de PVC e malha de náilon. Posteriormente, foram secas à temperatura ambiente. Todas as amostras foram desagrupadas em almofariz de ágata. Das amostras de sedimentos de corrente foram separadas as frações < 120 mesh, a seco com peneiras de PVC e malha de náilon. Todas as frações granulométricas separadas das amostras de solos e sedimentos foram abertas com água régia (6 ml para 1 g de amostra), a 95 °C durante 1 hora para as determinações de As, Au, Cd, Cu, Hg, Fe, Mn, Pb e Zn por ICP-MS nos ACME Laboratórios (Canadá). No lote enviado para análise, foi incluída uma amostra de material de referência certificado para Hg (NIST-8407), cujo resultado mostrou erro de exatidão < 7% para o método analítico utilizado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho são avaliados os dados de amostras de solos coletadas em locais potencialmente contaminados por Hg antrópico. Os solos considerados como representativos de níveis de *backrground* ou de contaminações naturais são discutidos em Grazia & Pestana (2005a). Já os dados aqui mostrados de sedimentos de corrente referem-se exclusivamente a Hg. A avaliação completa, incluindo os demais oito elementos encontra-se em Grazia & Pestana (2005b).

A comparação das concentrações médias das amostras de solos sobre andesitos com valores de referência para solos conforme CETESB (2001) mostraram *backgrounds* naturalmente elevados para As, Cu e Pb nesta litologia vulcânica (Grazia & Pestana, 2005a). Os respectivos valores de referência utilizados por CETESB (2001) também foram ultrapassados para As, Hg e Pb em uma amostra coletada sobre granito.

As médias de concentração obtidas para solos sobre andesitos e os valores referentes a uma amostra coletada sobre granito, obtidos por Grazia & Pestana (2005a), foram usados aqui para calcular fatores de contaminação nas amostras de solos situados nas áreas de beneficiamento de ouro (Tab. 1). O Hg apresentou os maiores fatores de contaminação, seguido por Pb, Cu e As. Os solos mais contaminados para Hg e Au foram coletados no interior do moinho Chiapetta e na área da CRM, mostrando clara associação com perdas no processo de amalgamação. As amostras mais contaminadas para As, Cd, Pb e Zn, foram coletadas no moinho Chiapetta (interior e exterior) e para Cu, no moinho Cerro Rico. Os elementos com fraca ou nenhuma associação com a mineralização sulfetada, como Fe e Mn, apresentaram os menores fatores de contaminação.

A comparação dos dados obtidos em solos contaminados com valores de orientação adotados pela CETESB (2001) mostrou que as concentrações de Hg, Cu e As superaram os respectivos valores de intervenção para solos de uso residencial em 100% das amostras, e as de Pb, em 75% delas, indicando risco potencial à saúde humana. O Zn superou o valor de alerta em 50% das amostras coletadas em áreas de beneficiamento do minério, mais especificamente em ambas as amostras coletadas no moinho Chiapetta. Deve-se ressaltar, entretanto, que as concentrações dos elementos analisados nos solos de Lavras do Sul foram determinadas na fração silto-argilosa, enquanto o relatório da CETESB (2001) não especifica a fração granulométrica, o que leva a crer que se trate de amostra total.

Tabela 1. Teores em solos junto às instalações de beneficiamento de ouro e respectivas taxas de contaminação entreparênteses, calculadas como o quociente entre a concentração na amostra e o respectivo valor médio, que para granitos,
refere-se ao valor de uma única amostra. Valores orientadores seguem CETESB (2001).

Amostra	Substrato	As (ppm)	Au (ppb)	Cd (ppm)	Cu (ppm)	Fe (%)	Hg (ppb)	Mn (ppm)	Pb (ppm)	Zn (ppm)
7	Andesito CRM	24,5 (2,0)	688 (35)	0,2 (6,8)	270 (4,9)	3,03 (1,1)	18508 (511)	626 (1,3)	21 (3,8)	21 (2,1)
9	Granito Chiap Interior	127 (45)	13173 (2090)	<i>1,34</i> (44)	270 (26)	4,86 (2,7)	43497 (805)	418 (3,2)	18508 (77)	<u>561</u> (17)
10	Granito Chiap Exterior	59,3 (21,1)	2870 (455)	1,63 (54)	124 (12)	2,84 (1,5)	11021 (219)	566 (4,3)	18508 (58)	<u>500</u> (13)
12	Andesito Cerro Rico Exterior	163 (13,2)	1533 (78)	0,29 (7,2)	1469 (27)	5,68 (2)	10379 (287)	1029 (2,1)	18508 (13)	21 (4,5)
8*	Granito	8,2	6	0,03	10,3	1,84	54	131	18,9	54,9
MV	Andesitos	12,3	19,6	0,04	54,3	2,8	36,2	408	21	54,9

* (dados de Grazia & Pestana 2005a) MV = valor médio (n=5)

Valor maior que o valor de referência (em itálico) Valor de alerta (sublinhado) Valor de intervenção (em negrito)

Ressalvadas as peculiaridades da metodologia empregada na preparação e na abertura das amostras, a avaliação ambiental dos dados de sedimento de corrente foi feita com base na recentemente instituída Resolução Nº 344/2004 do CONAMA (aqui abreviada para RC), que estabelece dois níveis de qualidade para o material a



ð

ser dragado em águas juridicionais brasileiras. Estes são: o nível 1 abaixo do qual se prevê baixa probabilidade de efeitos adversos à biota; o nível 2, acima do qual se prevê um provável efeito adverso à biota. Porém, os sedimentos subaquosos cujas concentrações de As, Cd, Hg ou Pb estiverem acima do nível 1, devem ser submetidos a ensaios ecotoxicológicos (Art. 7 da mesma RC).

Limiares acima do nível 1 da RC foram encontrados para As em sedimentos da área de litologia granítica, e para As, Cu e Pb, na área andesítica (Grazia & Pestana 2005b). Essas observações estão em concordância com os valores de *background* naturalmente elevados, verificados para os três elementos, nos solos da litologia vulcânica (Grazia & Pestana 2005a). Nesta última, o limiar de 31 ppm de As para sedimentos de corrente ultrapassou inclusive o nível 2 da RC, de 17ppm.

As concentrações de Hg em solos e sedimentos de corrente encontradas em Lavras do Sul estão sintetizadas no Mapa de Distribuição de Mercúrio (Fig. 2). A escolha do mercúrio se deve ao fato de ser este elemento de alta toxicidade potencial à saúde humana, cujas concentrações mostraram os maiores fatores de enriquecimento antrópico nas amostras de solos. A Fig. 2 permite visualizar as relações de proximidade dos resultados obtidos com a localização de antigas minas e instalações de beneficiamento de ouro. Nela são salientados os valores de concentração de mercúrio que mereceram destaque, conforme os critérios apresentados e discutidos neste trabalho, permitindo inferir os graus de dispersão das elevadas concentrações encontradas em solos contaminados em relação aos sedimentos de corrente próximos. Nos granitos, salientam-se três amostras de sedimentos de corrente com concentrações de Hg entre 72ppb e 145ppb que estão acima do respectivo limiar de 56ppb estabelecido por Grazia & Pestana (2005b). Além dessas, outra amostra com 195ppb de Hg supera também o nível 1 da RC, de 170ppb.

A amostra coletada a jusante da Mina Valdo Teixeira, com 112ppb de Hg (Fig.2) também apresenta elevadas concentrações de Cu (306ppm), As (48ppm) e Pb (57ppm), todas superando os respectivos valores de nível 1 da RC, sendo que Cu e As ultrapassam o nível 2 (Grazia & Pestana 2005b). Nessa amostra, a elevada concentração de Au e as concentrações maiores que os limiares para Cd, Fe, e Zn, sugerem contribuição antrópica mineira em sedimentos de corrente contaminados por rejeitos da referida mina.





A amostra situada a jusante da área urbana de Lavras do Sul, com 145 ppb de Hg (Fig. 2) também mostra valores superiores aos limiares para Cd, Zn e Pb (Grazia & Pestana, 2005b), sugerindo uma mistura de contaminações antrópicas, tanto mineiras como por efluentes urbanos.

Já a concentração de 195 ppb de Hg superior ao limiar e ao nível 1 da RC para este elemento relaciona-se provavelmente às mineralizações presentes na área granítica. Além do Hg, também as concentrações de Au, Fe, As, Cu e Pb superaram os respectivos limiares, sendo que as dos três últimos elementos foram maiores que o nível 1 da RC (Grazia & Pestana 2005b). Esta amostra, entretanto, parece não ter contribuições de rejeitos mineiros por estar afastada das áreas mineradas ao sul e pelo teor de Au não ser elevado como nas áreas com rejeitos mineiros conhecidos (Fig.2).

Nos andesitos, duas amostras com concentrações de 89ppb e 92ppb de Hg superam o limiar de 88ppb estabelecido por Grazia & Pestana (2005b) para este substrato. Entretanto, destaca-se, sobretudo, a amostra com 958ppb de Hg. Nessa, a concentração de Hg é de origem principalmente antrópica, devido à proximidade com o moinho Cerro Rico, situado a montante (Fig.2), fato que explica o seu elevado valor, o único maior que o nível 2 da RC para o Hg (486ppb). Porém, uma parcial contribuição natural de Hg também é possível, pois, a análise de especiação em amostra de sedimento da lagoa de tratamento do moinho Cerro Rico (Pestana et al., 2000) mostrou a presença de sulfeto de Hg em percentual superior ao de Hg metálico.

Finalmente, deve-se salientar que os dados aqui avaliados mostram que a influência dos solos contaminados por Hg antrópico é discreta quanto à dispersão para sedimentos de corrente coletados em suas proximidades. Somente o moinho Cerro Rico mostra clara influência na contaminação de sedimentos a jusante, provavelmente por ser o único com lagoa de retenção de finos, passível de extravasar para a drenagem mais próxima. A síntese dessa avaliação encontra-se na tabela 2.

 Tabela 2. Classificação das contaminações em solos segundo valores orientadores (CETESB, 2001) e o grau de dispersão de Hg nas drenagens próximas.

Local	Alerta para	Intervenção para	Dispersão de Hg
CRM	As	Hg	Sem dispersão
Chiapetta	Cu e Zn	As, Hg e Pb	Discreta dispersão
Chiapetta	Cu e Zn	As, Hg e Pb	Discreta dispersão
Cerro Rico	nenhum	As, Cu, Hg e Pb	Notável dispersão

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os maiores fatores de enriquecimento em solos foram os de Hg, na área interna do moinho Chiapetta e na área da CRM. Os solos próximos às três instalações de beneficiamento CRM, Chiapetta e Cerro Rico estão antropicamente contaminados por As, Cu, Hg, Pb e Zn. A contaminação nos solos atingiu valores de intervenção (CETESB, 2001) para Hg junto aos três locais de beneficiamento; para As e Pb nos moinhos Chiapetta e Cerro Rico, e neste último, também para Cu. Valores de alerta nos solos (CETESB, 2001) foram superados para As e Cu na área da CRM, e para Cu e Zn no moinho Chiapetta.

Três tipos de contaminação antrópica em sedimentos foram evidenciados: a) beneficiamento de minério, a jusante do moinho Cerro Rico; b) desmonte mineiro, a jusante da mina Valdo Teixeira; e c) mista de beneficiamento e efluentes urbanos, a jusante da área urbana de Lavras do Sul. Contaminação natural associada à provável mineralização foi identificada em amostra com 195 ppb de Hg na parte nordeste da área granítica. Notável dispersão da contaminação por Hg de solos para sedimentos de corrente ficou evidenciada unicamente para o moinho Cerro Rico. A elevada concentração de 958 Hg em sedimento de corrente coletado a jusante do mesmo, superior ao nível 2 da RC, destaca-se ainda mais pelos baixos limiares de Hg em sedimentos de corrente tanto para granitos como para andesitos.

As recomendações são: 1) remediação das áreas de solos próximas às instalações de beneficiamento, por estarem contaminadas em níveis superiores aos de intervenção para Hg e/ou As, Pb, e Cu, representando risco potencial à saúde humana. 2) avaliação detalhada da extensão das contaminações verificadas, incluindo análises de risco e levantamentos junto às pessoas potencialmente mais expostas à contaminação por esses elementos; 3) realização de ensaios ecotoxicológicos nos locais cujas concentrações em sedimentos de corrente superam o nível 1 da RC, com prioridade para a drenagem afetada pela contaminação proveniente do moinho Cerro Rico, que supera o nível 2 da RC.

INSTITUIÇÕES ENVOLVIDAS

Este trabalho é parte do Projeto "Mercúrio Antrópico em Drenagens Associadas às Minerações Auríferas de Lavras do Sul", que está sendo executado em convênio entre o Serviço Geológico do Brasil - CPRM e a Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul - FEPAM. O Projeto citado integra o Programa Nacional de Pesquisa em Geoquímica Ambiental e Geologia Médica - PGAGEM, coordenado



pelo Departamento de Gestão Territorial - DEGET da CPRM.

- BRASIL. 2004. Ministério do Meio Ambiente, 2004. Resolução CONAMA nº. 344.
- CETESB. 2001. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas, SP, 245p.
- Grazia, C. A. & Pestana, M. H. D., 2005a. Mercury contaminated soils in gold mining areas of Lavras do Sul, RS, Brazil. In: International Conference On Heavy Metals In The Environment, 13, Rio de Janeiro. 4p.
- Grazia, C. A. & Pestana, M. H. D., 2005b. Contaminações por mercúrio antrópico em solos e sedimentos de corrente de Lavras do Sul, RS, Brasil. In: II Workshop Internacional de Geologia Médica, Rio de Janeiro, 11p.
- Pestana, M. H. D. & Formoso, M. L. L. 2003 Mercury contamination in Lavras do Sul, south Brazil: a legacy from past and recent gold mining. The Science of the Total Environment, n. 305, p.125-140,
- Pestana, M. H. D., Lechler, P. ; Formoso, M. L. L. ; Miller, J., 2000, Mercury in sediments from gold and copper exploitation areas in the Camaquã River Basin, southern Brazil, Journal of South America Earth Sciences, n. 13, p.537-547.



ACUMULAÇÃO DE METAIS-TRAÇO E *ACID-VOLATILE SULFIDES* (AVS) EM TESTEMUNHOS DE SEDIMENTOS ESTUARINOS DA BAÍA DE GUANABARA, ESTADO RIO DE JANEIRO

Machado, W.¹, Borges, A.C.¹, Oliveira, E.P.¹, Villar, L.S.², Claver, D.¹, Cordeiro, R.C.¹, Ferreira, R.L.¹ e Santelli, R.E.¹

1. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24020-007, wmachado@geoq.uff.br. 2. Programa de Pós-Graduação em Química, Niterói, RJ, 24020-007.

Palavras-chave: Metais-traço, Acid-volatile sulfides (AVS), contaminação, Baía de Guanabara.

INTRODUÇÃO

Metais-traço vêm sendo amplamente reconhecidos como poluentes de ambientes estuarinos impactados pela ação humana, como freqüentemente observado na Baía de Guanabara, Rio de Janeiro (Rebello et al., 1986). O potencial controle da acumulação de sulfetos sobre a acumulação destes elementos por sedimentos da Baía de Guanabara tem sido evidenciado (Machado et al., 2004). Conforme indicado por dados reportados por Perin et al. (1997) e Kjerfve et al. (1997), os esforços a serem realizados para a melhora da qualidade da água desta baía nas próximas décadas devem ter cautela quanto à dragagem ou outros distúrbios dos sedimentos, pois a oxidação dos mesmos pode resultar na liberação de metais. Desta forma, a caracterização do papel dos sulfetos metálicos na retenção de metais de interesse ambiental por sedimentos da baía é uma importante informação para a avaliação de impactos futuros por distúrbios destes sedimentos. Neste estudo, é apresentada uma comparação entre sedimentos coletados na área mais afetada pelo aporte de efluentes urbanos e industriais e numa área distante da mesma (APA de Guapimirim), na Baía de Guanabara, para se avaliar o possível papel da acumulação de AVS na distribuição vertical de Cu, Ni, Pb e Zn.

MATERIAIS E MÉTODOS

Em junho de 2005, dois testemunhos foram coletados utilizando-se tubos de acrílico, um no estuário do Rio São João de Meriti (MER1; 22°47'86''S e 43°16'13''W) e

outro no estuário do Rio Guapimirim (GUA2; 22°42'05''S, 43°02'51''W). As concentrações de AVS e metais, simultaneamente extraídos (Cu, Ni, Pb, Zn, Fe e Mn), foram determinadas de acordo com Allen *et al.* (1991), com algumas modificações. As concentrações de sulfeto foram determinadas por colorimetria, enquanto as concentrações de metais foram determinadas por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma (ICP OES).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A distribuição das concentrações de AVS nos perfis são observada na Fig. 1, enquanto um sumário destes dados encontra-se nas tabelas 1 e 2. Estes resultados demonstram um forte contraste entre os ambientes estudados, pois notou-se acumulação elevada de AVS no testemunho MER1, que atingiu, em média, valores 4 vezes maiores do que no testemunho GUA2. As distribuições verticais de AVS tiveram tendências inversas entre os perfis, havendo maior concentração na superfície do testemunho MER1, seguida de valores até duas ordens de grandeza menores nas camadas inferiores, enquanto o oposto foi observado no testemunho GUA2.

Estes resultados confirmam a tendência esperada de que ocorra uma condição mais favorável para a produção e acumulação de sulfetos metálicos na área mais severamente impactada da baía, em contraste com condições sedimentares menos favoráveis na APA de Guapimirim.



Figura 1. Distribuição das concentrações de AVS nos testemunhos GUA2 e MER1.

O perfil GUA2 sugere que uma acumulação (0,85) e Pb e Zn (r = (0,86) no GUA2. Estes resultados considerável de AVS só ocorre a mais de 10 cm de sugerem que fontes similares podem estar contribuindo profundidade, podendo refletir uma maior penetração de para o aporte destes metais e/ou processos físicos ou oxigênio do que no MER1, que mostrou um valor alto de diagenéticos similares estão controlando as distribuições AVS já nos primeiros 2cm de profundidade e o valor dos mesmos. Em ambos os perfis foram observadas máximo muito próximo à interface sedimento-água. Estas correlações significativas entre Fe e Mn (r = 0.80 e 0.91, concentrações de AVS estão entre os níveis reportados para MER1 e GUA2, respectivamente). No testemunho GUA2, não houve correlação significativa entre metais e para outras áreas sob impacto antrópico (Madureira et al., 1997; Teasdale et al., 2003), incluindo o estuário do Rio AVS. Já no testemunho MER1, ao se desconsiderar os Iguaçu, na margem oeste da Baía de Guanabara valores mais elevados em AVS no perfil (nos 10 cm (Machado et al., 2004).Nas figuras 2 e 3 estão superiores), pode-se observar correlações significativas apresentados os perfis das concentrações de metais, entre AVS e todos os metais (r = 0.85 a 0.97), exceto o enquanto um sumário destes resultados é também Mn. Isto pode ser explicado pela estabilidade inferior do apresentado nas tabelas 1 e 2. As médias das MnS em comparação com os monosulfetos dos demais metais (Lee et al., 2000). concentrações de Cu, Ni, Pb e Zn no testemunho MER1 foram 9, 6, 5 e 21 vezes maiores do que no testemunho GUA2, respectivamente. Nos dois testemunhos foi

Esta primeira comparação da relação entre AVS e metais de interesse ambiental entre os estuários estudados sustenta a hipótese de que com o incremento no nível de eutrofização existe uma maior importância dos sulfetos como fatores de influência sobre a distribuição de metais nos sedimentos da Baía de Guanabara.



Figura 2. Distribuição das concentrações de metais no testemunho GUA2.

observada uma distribuição vertical coincidente entre os

metais de interesse ambiental, como indicado por

correlações significativas (p < 0,05) entre todos estes

elementos no MER1 (r = 0.82 a 0.99) e entre Cu e Pb (r =

Figura 3. Distribuição das concentrações de metais no testemunho MER1.

6 8





Tabela 1. Concentrações médias, máximas e mínimas observadas no testemunho GUA2 (valores em μmol/g para AVS,
Fe e Mn e nmol/g para os demais metais).

	AVS	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
Média	5,2	34,8	10,4	19,1	148	91,2	0,51
Mínimo	0,2	22,1	4,8	12,6	102	46,9	0,27
Máximo	20,8	70,6	20,9	28,0	229	136	0,68

Tabela 2. Concentrações médias, máximas e mínimas observadas no testemunho MER1 (valores em μmol/g para AVS,
Fe, Mn e Zn e nmol/g para os demais metais).

	AVS	Cu	Ni	Pb	Zn	Fe	Mn
Média	21,6	326	66,8	96,0	3,2	63,7	0,42
Mínimo	1,7	64,2	12,5	30,1	0,38	23,1	0,18
Máximo	111	678	163	163	6,3	106	0,58

- Allen, H. E.; Fu, G.; Boothman, W.; Di Toro, D.; Mahony, J. D., 1991. Determination of acid volatile sulfides and selected simultaneously extractable metals in sediment. USEPA Report 821/12-91/100. USEPA, Washington, DC.
- Kjerfve, B.; Ribeiro, C.H.A.; Dias, G.T.M.; Filippo, A.M.; Quaresma, V.S., 1998. Oceonographic characteristics of na impacted coastal bay: Baía de Guanabara, Rio de Janeiro, Brazil. Continental Shelf Research 17, 1609-1643.
- Lee, J.-S.; Lee, B.-G.; Luoma, S. N.; Choi, H. J.; Koh, C.-H.; Brown, C. L., 2000. Influence of acid volatile sulfides and metal concentrations on metal partitioning in contaminated sediments. Environmental Science and Technology 34, 4511-4516.
- Machado, W.; Carvalho, M.F.; Santelli, R.E.; Maddock, J.E.L., 2004. Reactive sulfides relationship with metals in sediments from an eutrophicated estuary in southeast Brazil. Marine Pollution Bulletin 49, 89-92.

- Madureira, M. J.; Vale, C.; Simões Gonçalves, M. L., 1997. Effect of plants on sulfur geochemistry in the Tagus saltmarshes sediments. Marine Chemistry 58, 27-37.
- Perin, G.; Fabris, R.; Manente, S.; Rebello Wagener, A.; Hamacher, C.; Scotto, S., 1997. A five-year study on the heavy metal pollution of Guanabara bay sediments (Rio de Janeiro, Brazil) and evaluation of the metal bioavialability by means of geochemical speciation. Water Research 12, 3017-3028.
- Rebello, A.L.; Haekel, W.; Moreira, I.; Santelli, R.; Schroeder, F., 1986. The fate of heavy metals in an estuarine tropical system. Marine Chemistry 18, 215-225.
- Teasdale, P. R.; Apte, S. C.; Ford, P. W.; Batley, G. E.; Koehnken, L., 2003. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour, Western Tasmania. Estuarine, Coastal and Shelf Science 57, 475-487.

ð

GEOQUÍMICA E SAÚDE – RISCO DA EXPOSIÇÃO AMBIENTAL E OCUPACIONAL A SELÊNIO E URÂNIO NA PROVÍNCIA URANÍFERA LAGOA REAL – PGAGEM LAGOA REAL

José Erasmo de Oliveira

CPRM - Serviço Geológico do Brasil - Superintendência Regional de Salvador, erasmo@sa.cprm.gov.br

INTRODUÇÃO

As bases conceituais e metodológicas do Projeto Geoquímica Ambiental e Geologia Médica, estão sendo aplicadas em Lagoa Real (PGAGEM – Lagoa Real), região situada no centro-oeste do Estado da Bahia, abrangendo uma área de 1126 km², entre os paralelos de 13°45'00" e 14°07'30"S e os meridianos de 42°07'30" e 42°22'30"W.Gr (Fig. 1).

O PGAGEM Lagoa Real visa contribuir para a identificação de problemas relacionados à saúde da população local e à degradação do meio ambiente, assim

como para o gerenciamento das microbacias riacho Fundo e áreas adjacentes, com dados da província Uranífera Lagoa Real.

Para estabelecer-se as bases para um modelo geoquímico, o projeto foi dividido em três fases: 1) Avaliação de Dados; 2) Geoquímica Ambiental e Geologia Médica; e 3) Propostas de Remediação de Sítios Contaminados. A primeira fase foi concluída em junho de 2004 (Oliveira, 2004). Na segunda fase, em andamento, objeto desse trabalho, adota-se uma metodologia de geoquímica multielementar com multipropósito.



Figura 1. Área de estudo e dos pontos de anomalias geoquímicas



MATERIAIS E MÉTODOS

É hoje reconhecido que as minas de urânio podem constituir fontes de impacto ambiental, químico, físico e paisagístico nas áreas circundantes. Os métodos geoquímicos tiveram maior aplicação na área de influência da mina de urânio Cachoeira e adjacências.

Do ponto de vista metodológico, recorreu-se a métodos de características geo, pedo e hidrogeoquímica com geoanálises multielementar com multipropósitos.

As análises químicas para 32 amostras de solo, 30 amostras de rocha e 42 amostras de sedimento de corrente foram realizadas por ICP MS pela *Acme Analytical Laboratories* para um pacote de 51 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. Nd, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn e Zr). Para a determinação de 72 elementos nas 32 amostras de água subterrânea foram acrescidos ao pacote supracitado 21 elementos (Br, Cl, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Ir, Lu, Nd, Os, Pd, Pr, Pt, Rb, Ru, Si, Sm, Tb, Tm e Yb).

Os dados analíticos individuais e médios referentes a rocha, solo e sedimento de corrente foram normalizados pelo clarke (xi/c e $\overline{x/c}$), parâmetros importantes na definição de assinaturas geoquímicas da litologia e do meio secundário (sedimento de corrente e solo). Para as analises químicas de águas consideradas perigosas para a saúde dos seres vivos foram usados os limites para a classe II, da resolução n° 20/86, da Comissão Nacional do Meio Ambiente- CONAMA (1986)

GEOQUÍMICA E SAÚDE

Através de processos intempéricos físicos e químicos as rochas se decompõem para formar os solos sobre os quais cultivamos nossas safras e criamos animais, nosso suprimento alimentar. A água que bebemos move-se através das rochas e solos como parte do ciclo hidrológico, e parte do pó e alguns gases contidos na atmosfera são de origem geológica. Portanto, através da cadeia alimentar, da água e inalação dos pós e gases atmosféricos existem vínculos diretos entre a geoquímica e a saúde.

A Geoquímica no seu sentido estrito é o estudo da química dos materiais geológicos, e à primeira vista parece existir pouca ligação entre a composição destes materiais e a saúde humana. Contudo, os vários tipos de materiais contêm 92 dos elementos auímicos naturalmente ocorrentes encontrados na superfície da terra. Aproximadamente 25 dos elementos ocorrentes são essenciais ou tóxicos à vida vegetal ou animal. Para os humanos são essenciais como macronutrientes Ca. Cl. Mg, P, K, Na, S, e H e como micronutrientes Co, Cr, Cu, F, I, Fe, Mn, Mo, V e Zn, incluindo o selênio. Alguns elementos não têm função biológica ou a tem limitadamente e são geralmente tóxicos para pessoas: As Cd, Pb, Hg e Al. Estes incluem o elemento radioativo urânio.

RESULTADOS SELÊNIO

Os serviços de geoquímica exploratórios não são geralmente dirigidos para descobrir depósitos de selênio. Estes não formam depósitos econômicos, sendo que a maior parte desse elemento é obtida como subproduto do refino de outros metais ou associada a depósitos polimetálicos. Alimentos de plantas são as maiores fontes de dieta de Se no mundo.

Em certas áreas da crosta da terra, a produção de Se disponível torna a vegetação tóxica. Mas não é claro de qualquer forma se essas áreas são ricas em Se ou se os altos teores de Se são devidos a fatores químicos particulares naturais. Na Província Uranífera Lagoa Real, no entanto, é evidente o enriquecimento dos litotipos (11,20x) em relação ao clark para um teor médio de 0,560ppm Se.

A concentração de Se no solo determina a quantidade de Se nos alimentos e plantas que são cultivadas naquele solo. O Se entra na cadeia alimentar ao lado do Se contido na água potável, constituindo um elemento importante da nutrição e do desenvolvimento dos animais. Por outro lado, dependendo das concentrações, podem ocorrer distúrbios à saúde animal. Na região há um médio a elevado risco de selênio no solo (Tab. 1). O teor médio de 1,050ppm Se, supera em 21x o clarck.

ESTAÇÃO DE AMOSTRAGEM	DENOMINAÇÃO	COORD MERDIANO	RO	CHA	SOLO		ÁGUA		
	DENOMINAÇÃO	LONGITUDE UTMmE	LATITUDE UTMmN	Se	U mqq	Se	U mag	Se	U
EST-43	Mina Cachoeira	792.554	8.469.283	0,3	9,9	0,7	8.7	3.8	29.89
EST-47	Mina Cachoeira	796.258	8.468.982	0.8	2,1	1,2	3.2	1.9	158.79
EST-48	Mina Cachoeira	796.349	8.468,982	0,6	1,2	1,3	3,8	2.0	41.39
EST-58	Mina Cachoeira	795.749	8.469.438	0.5	2,0	0,6	3,4	11.3	42.11
EST-65	Fazenda Muquila	809.690	8.451.388	1,7	3.0	0.3	2,5	9.0	21.03
EST-67	Povoado São Timóteo	806.517	8.467.984	0,5	1,7	0,9	3,7	3.0	98,48
EST-72	Fazenda Juazeiro	799.705	8.465.694	1,2	2.2	1.4	3,1	8.0	566.85
EST-73	Fazenda Juazeiro	799.993	8.465.635	1.0	2,4	1,5	3,3	3.0	105.93

Tabela 1 - Riscos por exposição ambiental e ocupacional a selênio e urânio na Provincia Uranifera Lagoa Real



O Se é um elemento interessante por que a variação entre a deficiência (<0,001mg/l) e a toxidade (>0,01mg/l), é muito estreita. A deficiência de Se tem sido vinculada a uma doença cardíaca, chamada Doença de Keshan, que resulta em dano e aumento dos músculos cardíacos, que eventualmente leva a morte. Os níveis elevados de Se no sangue pode resultar em selenose. Os sintomas incluem viradas gastrointestinais, perda de cabelo, unhas marcadas de branca e alguns danos aos nervos.

É pouco provável a contaminação do homem e animais com Se na região por ingestão da água, considerando que os valores médios (3ppb Se) e os valores máximos (11,3ppb Se) são quase sempre inferior a 0,01mg/l (aproximadamente 10ppb), tido como o conteúdo máximo de Se em água para diversos usos, conforme a resolução CONAMA nº 20 (1986).

URÂNIO

A maior abundância de urânio em zonas mineralizadas e a dispersão aumentada desse elemento no ambiente através de processos como a mineração, podem levar a problemas de toxicidade. Nesses casos uma compreensão da geoquímica também é importante para determinar trajetórias de migração e rotas de exposição para populações de plantas, animais e humanas. Além disso, a toxicidade frequentemente depende da forma mineral e química do elemento.

Mesmo do lado de fora das áreas mineralizadas, abundância natural de U tóxico pode causar problemas como a situação atual de U em água subterrânea em Lagoa Real. Nos últimos 5 anos a INB (Industrias Nucleares do Brasil S.A.) construiu poços para evitar águas superficiais contaminadas com doença e para satisfazer as demandas criadas pela INB e a população local. Infelizmente as características geoquímicas da água desses aqüíferos não foram consideradas, e embora, solos e sedimentos do aqüífero não estejam mineralizados, as concentrações de U presente são suficientes para causar sérios problemas de saúde.

A província uranífera situa-se no contexto dos ortognaisses Lagoa Real, pertencentes a suite intrusiva homônoma que ocorre no Corredor de Deformação do Paramirim. Esses ortognaisses graníticos mesoproterozóicos apresentam faixas cataclásticas, metassomatizadas a albita-oligoclásio (albititos), por vezes mineralizados em urânio. O controle das mineralizações é litotectônico, havendo distribuição preferencial segundo a lineação. A uraninita é o principal mineral-minério, seguido de pechblenda finamente dispersa nas bandas máficas.

As extensões mineralizadas variam desde alguns metros até centenas de metros, enquanto a espessura é variável de centímetros até dezenas de metros; a continuidade em profundidade foi constatada por sondagens até a ordem de 700 metros. Na amostragem de rocha evitou-se a zona mineralizada portadora de teores aberrantes (*outliers*). O enriquecimento dos litotipos é localizado, com uma média igual a 1,920ppm U, ligeiramente depletados (0,83x). Os minerais secundários de urânio (uranofano e autunita) estão restritos às zonas de alteração intempérica, condicionadas principalmente pelo sistema de fraturas. Considerando que predominam na região os processos morfogenéticos associados ao intemperismo químico e ao entalhe fluvial, o que favorece os elevados teores médios de 4,480ppm U e 3,480ppm U equivalendo a enriquecimentos de 1,94x e 1,51x em solo e sedimento de corrente, respectivamente.

Foram destacados oito poços de água subterrânea ditos como poluídos por poluente radioativo (urânio) cujas concentrações estão listadas na tabela 1. O risco de contaminação de água por radiação foi definido pela probabilidade de contaminação dos poços alcançar teores acima dos padrões de qualidade recomendada para o consumo humano (0,02 mg/l U próximo a 20ppb U). A conversão do risco numa ameaça de contaminação do solo e rocha (pó) foi de 3,0ppm. Foram selecionadas oito estações de amostragem com risco potencial de contaminação da água subterrânea e solo, quase sempre relacionados a elevados teores de urânio em rocha, suscetível de trabalhos adicionais de monitoramento ambiental e geologia médica.

O urânio é um elemento radioativo, cancerígeno e letal. A poluição de água pode ser considerada a forma mais séria de prejuízo ambiental associada a lavra e ao processamento do minério de urânio. Os parâmetros de qualidade de efluentes podem ser alterados de diversas formas, principalmente por substâncias químicas adicionadas durante o processamento do minério ou produto químico adicionado durante o processamento.

Entre 20 a 23 de abril de 2000 ocorreu um vazamento de 5000m³ do licor uranífero na Bacia de Deposição e Reciclagem de Efluentes Liquídos provenientes da lixiviação ácida, por solução de ácido sulfúrico, da pilha de minério. É difícil estimar à extensão do vazamento e o quanto o solo ficou contaminado. Em que pese teores de urânio acima do normal do solo remediado, o vazamento não atingiu o lençol freático nem os rios, e nenhum funcionário da empresa foi contaminado.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Geocientistas têm investigado os vínculos entre geoquímica e saúde nos últimos 50 anos, mas esse tema se tornou de importância crescente no Brasil nos últimos 5 anos. Grupos de trabalho visam aumentar a colaboração entre geocientistas e médicos, biólogos, etc. e demonstrar que os geocientistas têm papel importante a desempenhar neste tema.

Da aplicação metodológica, avaliação, interpretação e integração dos dados foram obtidas as seguintes conclusões:

1) O método utilizado permitiu descrever assinaturas geoquímicas e hidrogeoquímicas compatíveis com os padrões obtidos para amostras de rocha e solo coletadas no mesmo sítio de amostragem, e evidenciam oito poços de água subterrânea como poluída ou, particularmente, contaminada por poluente radioativo (urânio);

2) Nos últimos anos tem se dado maior ênfase em Lagoa Real ao risco da contaminação das águas subterrâneas do



que aos problemas da exploração da mina de urânio Cachoeira, uma vez que a renovação da água do aqüífero, predominantemente tipo fissural, é lenta dificultando a recuperação de suas características qualitativas;

3) A maioria dos poços poluídos pelo urânio, poluente radioativo, corresponde a aqüíferos com média a alta salinidade e com expressivos teores em selênio significando uma redução do seu possível uso;

4) Tratando-se de uma zona rural, deve-se estudar amostras de solo, considerando que alguns deles podem estar sendo regados com água contaminada;

5) A dependência exclusiva da população local e da mineradora INB quanto ao aporte de água subterrânea conduz a possíveis conflitos de uso, que poderá levar à insustentabilidade do recurso hídrico principalmente no caso de contaminação de lençol freático;

6) Apesar da situação atual da produção/demanda da água da mineradora ser considerada satisfatória, tal condição pode ser revertida considerando que vários poços da região estão se exaurindo;

7) O urânio, por ser uma substância radioativa e letal, apesar dos avanços tecnológicos, os riscos de contaminação são sempre elevados, e são indispensáveis um monitoramento e um controle social constante. Convém observar que a fábrica de concentrado de Urânio (*yellow cake*) de Lagoa Real faz parte da primeira etapa do beneficiamento no ciclo de combustível nuclear, e que a técnica de lixiviação em pilhas elimina muitas fases do processo industrial, o que significa menor risco ao meio ambiente e à saúde de seus funcionários;

8) Um vazamento de 5000m³ ocorreu em abril de 2000; foi constatado, *a posteriori*, que o vazamento não causou danos significativos ao meio ambiente e à saúde dos funcionários da empresa; e

9) O número de casos com mortes por câncer nos últimos anos em Lagoa Real é muito pequeno do ponto de vista estatístico . Os resultados enfatizam a necessidade para a pesquisa adicional sobre o relacionamento entre o selênio e principalmente o urânio, e o câncer na área da Província Uranífera Lagoa Real.

- BRASIL. 1986. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 30 jul.
- Oliveira, J.E. 2004. Correlação geológica-geoquímica-geofísica de Lagoa Real-BA para aplicação em geologia médica. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 42., 2004, Araxá. *Anais...*Araxá: SBG Núcleo Minas Gerais, 1 CD ROM. EXPOGEO-2004.


CONSEQUÊNCIAS DE ALTAS CONCENTRAÇÕES DE FLUOR EM ÁGUAS SUBSTERRÂNEAS NO MUNICÍPIO JUSSIAPE - BAHIA

Nunes S. L. T.¹, Cruz, M.J.M..²

1.Superintendência de Recursos Hídricos do Estado da Bahia, SRH, Salvador, BA 2.Instituto de Geociências, UFBA., Barão de Geremoabo s/n, Campus Ondina, Federação. jerônimo @ufba.br

Palavras-chave: Fluor, Fluorose, Águas Subterrâneas.

O município de Jussiape está localizado na Bacia Hidrográfica do rio de Contas, com sede nas coordenadas geográficas: 13°30'58''S e 41°35'33''W.

O clima característico da região varia de semi-árido a subúmido com chuvas raras concentradas entre os períodos de outubro a janeiro. A pluviosidade anual média é de 625mm, com máxima de 1067mm e mínima de 182mm. A temperatura média anual é de 22,6°C, com máxima de 28,2°C e mínima de 18,6°C.

A vegetação que se desenvolve de forma destacada na região é de caatinga arbórea com palmeiras, parque sem floresta de galeria, cerrada arbórea aberta com e sem floresta de galeria, contato cerrado - caatinga. Parte significativa da área já se encontra desmatada, coberta de capim para pastagens e extensas plantações de cana de açúcar, sobretudo na região ribeirinha ao rio de Contas.

Os solos predominantes na região são de três tipos: Latossolos Vermelho-Amarelo distrófico, Podzólicos Vermelho-Amarelo eutrófico e Litólicos distróficos com textura variando de fina a média. O relevo predominante na região é o Pediplano Central da Chapada Diamantina, Pediplano Sertanejo e Serras da Borda Ocidental da Chapada Diamantina. A geologia da área é constituída estratigraficamente pelo embasamento cristalino contido no Complexo Metamórfico-Migmatítico do Bloco do Gavião, que servem de embasamento para a seqüência de rochas sedimentares que constituem o arcabouço geológico da Chapada Diamantina. A geometria aflorante alongada NNW – SSE de um corpo intrusivo granítico de caráter potássico em rochas augen-ortognássicomigmatíticas, sendo constituído por númerosas fácies anfibolítico. Nas zonas de interface dos granitos com os ortognaisses freqüentemente desenvolvem feições de alta mobilidade, com a presença marcante de pegmatitos gráficos de granulação grossa e diques aplitos. Nas interfaces augen-ortognaissicas e granitos ocorrem freqüentemente, minerais secundários, cristalizados sob regimes de alta fugacidade de água, como fruorita e calcita. As rochas predominantes são as de composição granítica de idade Arqueana.

O contexto hidrogeológico alvo da área estudada encontra-se sobre um aqüífero livre com porosidade secundária do tipo fissural, onde o potencial hídrico subterrâneo armazenado está diretamente condicionado pelo índice de fraturamento, grau de abertura das fendas e a interconexões das fraturas. Os migmatitos, bem como as rochas granitóides e gnáissicas, representam as principais unidades aqüíferas do embasamento cristalino do município de Jussiape.

O flúor que normalmente são encontrados em pequenas concentrações, mas às vezes encontram-se quantidades maiores nas águas subterrâneas que nas superficiais. A Portaria 1469/00 do Ministério da Saúde estabeleceu os mesmos níveis de concentração de até 1,5 mg/L de flúor nas águas subterrâneas e superficiais recomendados pela Organização Mundial de Saúde, acima deste limite torna-se inadequada para uso ou consumo humano. Foi constatado a existência de fluorose dentária em crianças (Foto 1), atribuída ao uso da água subterrânea proveniente do poço denominado Cruz IV.



Foto 1. Indivíduo com fluorose dental do povoado de Cruz.



A água deste poço apresenta teor de flúor da orde em de 3,91 mg/L de F. Estes elevados teores de flúor são provenientes da percolação das águas subterrâneas nas rochas ortognáissica que mobilizam este elemento químico, contaminando-as de forma natural. Nas concentrações ideais, o fluoreto utiliza a estrutura cristalina do esmalte dentário e, este foi o quadro constatado no município de Jussiape (Foto 1).

Não há tratamento eficaz para a síndrome avançada, com exceção das medidas ortopédicas e de sustentação, o que tem sido iniciado para os casos mais agudos, o que pode ser observado na foto 1, onde o portador da fluorose já iniciou os tratamento de sustentação dentária. É mister assinalar que os esforços devem ser dirigidos para a profilaxia, particularmente no que diz ao uso de águas potáveis. As águas altamente fluoretadas do poço Cruz IV deveriam ser adicionadas as águas do rio Água Suja (teores de 0,2 mg/L de Flúor), no reservatório que abastece o povoado de Cruz/Confins, tornando-se as águas adequadas para consumo humano, erradicando a incidência fluorose dentária nos indivíduos desse povoado.

REFERÊNCIAS

Lima, E.S.; Barros, S.D.; Lins, C.A., 2004



CARACTERÍSTICAS GEOQUÍMICAS DE MÁRMORES DO TERRENO RIO CAPIBARIBE, ZONA TRANSVERSAL DA PROVÍNCIA BORBOREMA NORDESTE DO BRASIL

Barreto, M.C.A.¹, Ferreira, V.P.¹, Sial, A.N.¹, Rangel, J.M.S.¹ e Moura C.V.²

UFPE, Departamento de Geologia, CP-7852, Recife-PE CEP-50670-000.
(cleliabar@yahoo.com.br); (valderez@ufpe.br), (sial@ufpe.br), (jmsr@ufpe.br).
2- UFPA, Centro de Geociências, Belém-PA; (cmoura@ufpa. br)

Palavras-chave: Isótopos de C, O, mármores, quimioestratigrafia, Província Borborema

INTRODUÇÃO

Mudanças geoquímicas em carbonatos são refletidas principalmente nos isótopos de C, O e Sr que resultam da interação de mecanismos endogênicos e exogênicos, como atividades tectônica e biológica, alterações climáticas, entre outras (Melezhik *et al.* 1997, Brasier e Lindsay 1998, Hoffman e Schrag 2002, Becker *et al.* 2002). Isótopos de C, O e Sr são utilizados amplamente como registro quimioestratigráfico de seqüências carbonáticas Pré-Cambrianas, na detecção de alterações na composição da água de mares primitivos e suas possíveis causas relacionadas às mesmas (Jacobsen e Kaufman 1999, Bartley *et al.* 2001, Lindsay e Brasier 2002).

Nas seqüências de mármores do Terreno Rio Capibaribe, pouco se sabe acerca de sua idade de sedimentação ou metamorfismo em virtude da carência de estudos realizados nesta região. Este trabalho tem como objetivo inferir a idade de deposição do Complexo Caroalina-Surubim, Terreno Rio Capibaribe, na Provincia Estrutural da Borborema, através do emprego da curva quimioestratigrafia de isótopos de C, O e Sr destas seqüências de mármores comprando-as às outras curvas previamente calibradas obtidas de outras seqüências carbonáticas estudadas no mundo, e tentar inferir como o metamorfismo pode afetar a composição isotópica original de C, O e Sr das mesmas e relacionar variações da composição isotópica da água do mar com eventos tectônicos globais.

AMBIENTE GEOLÓGICO E ASPECTOS DE CAMPOS

As lentes de mármores estudadas localizam-se geograficamente nas Folhas Caruaru e Surubim, leste de Pernambuco, englobando geograficamente os municípios de Surubim, Bezerros e Caruaru. Fazem parte de uma seqüência metassedimentar, idade Meso-Neoproterozóica, depositada sobre um embasamento gnaissicomigmatítico, sendo parte do Complexo Caroalina-Surubim (CCS), Terreno Rio Capibaribe (TRC) do Domínio Transversal (DT) da Província Estrutural da Borborema no Nordeste do Brasil (Fig. 1). Esta seqüência é caracterizada por biotita-gnaisses com moscovita, granada-biotita paragnaisses, com intercalações de mármores, rochas calciossilicáticas e gnaisses diversos (Santos & Medeiros 1997; Santos *et al.* 2002) metamorfisados na fácies anfibolito de idade Neo/Mesoproterozóica (Brito Neves *et al.* 1993).

Observações de campo mostram que as seqüências de mármores da Folha Caruaru têm composição mineralógica básica dada por calcita, dolomita, biotita, olivina serpentizada, além de acessórios como tremolita, grafita, titanita, sulfetos (pirita, pirrotita e galena). Macroscopicamente, são rochas de cor cinza claro, bem cristalizadas, normalmente bandadas, com granulação variando entre grossa a média. Dentro do pacote carbonático foram observadas algumas intercalações xistosas, além de veios de quartzo e de pegmatitos. São essencialmente calcíticos. Ocorrem também freqüentes intercalações xistosas, veios de quartzo e pegmatito.

Os mármores da Folha Surubim são de cor cinza clara a escuro, bem cristalizado, granulação média a grossa, duro, compacto, formados essencialmente por calcita e dolomita, tendo como acessórios: biotita e flogopita. Dentro do pacote carbonático existem intercalações xistosas, veios de quartzo e pegmatitos, no entanto, são poucos freqüentes. Estes calcários são muitos irregulares, sendo encontrados todos os tipos de calcários: calcítico, magnesianos, dolomíticos, dolomitos calcíticos e dolomito, embora sejam predominantemente dolomítico.

METODOLOGIA

Amostras de mármores foram coletadas estratigraficamente em lentes das duas regiões estudadas. Foram feitas seções delgadas para determinar suas características petrográficas e permitir a avaliação de quando as fases silicáticas ou a presença de grafitas tiveram algum efeito no registro isotópico das mesmas. Determinações de elementos maiores e menores, para dar suporte as análises petrográficas e posteriormente avaliar alterações pósdeposicional, foram obtidas por fluorescência de Raios-X (Rigaku RIX 3000 XRF, equipado com tubo Rh) no Laboratório de XRF, NEG-LABISE, Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco (DGEO-UFPE).

As análises de isótopos de C e O foram realizadas no Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE), no DGEO-UFPE. Amostras foram pulverizadas e atacadas com ácido ortofosfórico a 100%, durante 12 horas a 25°C. O CO₂ desta reação, foi extraído em linha de extração de alto vácuo utilizando-se a metodologia proposta por Craig (1957). As amostras de CO₂ foram analisadas para isótopos de C e O em espectrômetro de massa de fonte

gasosa multi coletor da Micromass Sira II. A composição isotópica foi comparada com um padrão interno Borborema Skarn Calcite (BSC), que calibrado com padrões NBS-18, NBS-19 e NBS-20 mostram uma composição isotópica de δ^{18} O=-1.28±0.04‰_{PDB} e δ^{13} C=-8.58±0.02‰PDB. Resultados foram apresentados na notação internacional 8‰ (delta permil), em relação ao padrão PDB. As razões isotópicas de 87 Sr/86 Sr foram obtidas no Centro de Geociências da Universidade Federal do Pará (PARÁ-ISO-UFPA). Na determinação da composição isotópica de Sr nos carbonatos, utilizou-se 5mg de amostras em pó lavadas em ácido acéticas (0,5M) e centrifugada para separar as frações dissolvida e insolúvel. O Sr foi purificado por cromatografia de troca iônica usando resina Sr-Spec. Valores de 87Sr/86Sr foram determinados no espectrometro monocoletor Micromass de fonte sólida Finningan. As razões isotópicas foram normalizadas no valor 0,1194 de 87 Sr/ 86 Sr e 2 σ <0,00009.



Figura 2- Diagrama de variação de óxidos de Ca e Mg das lentes de mármores estudadas (Folhas Caruaru e Surubim) no CCS.



Figura 1- Esquema de Terrenos Tectono-Estratigráficos do Domínio Transversal da Província Borborema e seus limites. Localização das lentes de mármores- Complexo Caroalina-Surubim-TRC, baseado em Santos *et al.* (1997).

QUÍMICA DE ELEMENTOS MAIORES

A composição química de CaO vs Mg está reporesentada na figura 2.

Na Folha Caruaru, a seqüência de mármores apresenta a composição predominantemente calcítica, com teores CaO variando de 18,56 a 59,47% e de MgO variando de 4,12 a 18,51_{%peso.} Embora algumas amostras apresentem teores elevados de SiO₂ e MgO e baixo CaO, representando mármores bandados com maior percentual de minerais silcáticos (anfibólio e clinopiroxênio) intercalados nas camadas de mármore maciço, elas representam apenas variação localizada desta seqüência onde há o domínio de calcita nas amostras coletadas, evidenciando de forma geral, um maior enriquecimento de CaO. As oscilações observadas nos óxidos de Si, Al e Fe se devem provavelmente a integração do mármore com paragnaísse presentes nas intercalações de rochas calciossilicáticas, bem como nos veios de guartzo e pegamtitos não diferenciados, que ocorrem na região.

Na seqüência de mármores da Folha Surubim observase que, embora em alguns locais ocorram rochas calciossilicáticas, há domínio de calcário dolomítico e calcítico (em menor extensão), apresentando raros cristais de minerais opacos xenomórficos, quartzo e anfibólio, de cores cinza claro, muito bem cristalizados e em muitos pontos apresentam localmente intercalações de micaxistos e bandeamento composicional caracterizado pela alternância de níveis cinza e branco. Sua composiçao química apresenta teores de CaO variado de 39,56 a 60,14_{%peso} e de MgO de 10,02 a 40,14_{%peso}.

DADOS ISOTÓPICOS DE C, O e Sr

Estratigraficamente, os perfis das lentes de mármores apresentam da base para o topo, variações dos valores isotópicos de C, O e Sr apresentados nos diagramas da Figura 3. Inicialmente, na seqüência de mármores da Folha Caruaru (Fig 3a), observa-se que os valores de δ^{13} C variam de \cong -2,6 a -0,4‰_{PDB} e δ^{18} O varia de -11,5 a 11, 8,



seguindo-se um estágio com predomínio de oscilações nos valores de δ^{13} C e δ^{18} O, iniciando com uma excursão positiva de \cong -0,6‰_{PDB} e posteriormente voltando a \cong +2,2‰_{PDB}, caindo depois para valores de cerca de \cong -0,3‰_{PDB} e finalmente aumentando para valores positivos +4,9‰_{PDB} na parte mais superior da seqüência estratigráfica.



Figura 3- Perfil estratigráfico da lente de mármore da Folha Caruaru apresentando a composição isotópica de O e C em ‰PDB, Ca, e Mg em %peso e Sr e Si em ppm.

Este mesmo comportamento dos valores isotópicos de δ^{13} C foi encontrado para as lentes de da folha Surubim: no primeiro estágio δ^{13} C varia de -2,6 a +1,3‰_{PDB} seguido do estágio com δ^{13} C variando consideravelmente, iniciando com uma excursão negativa de e ≅-0,4‰_{PDB}, posteriormente voltando a $\cong +2,8\%_{PDB}$, caindo depois para valores de cerca ≅+0,4‰_{PDB} com oscilações até o topo da camada, atingindo finalmente no último estágio, há aumento de valores com excursões positivas $(\cong +3,9\%_{PDB})$ (Fig.3. b). Com relação aos valores de δ^{18} O nos mármores da Folha Caruaru que corresponde aos perfís (MAND, ODGRAV E SAGRAV) os dados de δ^{18} O variam de -10,8 a -8,8‰_{PDB} e na Folha Surubim que corresponde aos perfís (VLPG e VLPM) ocorrem poucas variações de -5,1 a -4,3‰PDB. A variação isotópica de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr destas seqüências de mármores, obtidas a partir de análises isotópicas e representadas no perfil quimioestratigráfico, (da base para o topo) da Folha Carauru, apresenta poucas variações com valores médios de 0,70734 a 0,70784. Nos mármores da Folha Surubim os valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr apresentam maiores variações com oscilações mais acentuadas, como observadas no perfil quimioestratigráfico (Fig3. b) com valores da razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr variando de 0,70634 a 0,71901. É importante lembrar que nestes mármores, a elevada ocorrência de silicatos implica numa maior atuação de reações de descarbonatação e, conseqüentemente gera valores bem mais baixos de ¹³C.

DISCUSSÃO

Com estes parâmetros construiu-se um diagrama representativo da curva de variação secular (Fig 4) compilada de curvas anteriores obtidas por Sial et al. (2000), Veizer & Compston, Veizer et al. (1983), Kah et al. (1999), Bartley et al. (2001, entre outros), sugerindose para esta seqüência de mármores, uma idade de deposição oscilando em torno de 1,0 a 0,9 Ga. Esta idade é interpretada como idade de deposição ocorrida durante o evento tectono-metamófico denominado Cariris Velhos, ocorrido possivelmente no final da deposição (Brito Neves et al. 1993), coerente com dados de Santos et al. (2002) para outras lentes calcarias neste terreno (887 Ma) e no Terreno Alto Moxotó (822 Ma). Também Sá et al. (1997) em trabalhos anteriores, através do método de datação de U-Pb, em frações de zircão de ortognaisses granodioríticos e augen gnaisses do terreno Rio Capibaribe, encontraram valores de 1973±34 Ma e 1571 \pm 7 Ma respectivamente, idades estas citadas como época de cristalização destas rochas. Em resumo, é provável que, para esta região, o embasamento tenha sido afetado Transamazônico. pelo Ciclo com intrusões. provavelmente sintectônicas. nos ortognaisses granodioríticos Paleoproterozóicos (augen gnaisses) com idade 1,52 Ga. Um período compressivo no início do Mesoproterozóico (Ciclo Cariris Velhos - Espinhaço 1,0-0,96 Ga) gerou as foliações de baixo grau registradas nos augen ganisses. Considerando que valores primários obtidos nas seqüências carbonáticas (mármores) correspondem à assinatura isotópica do ambiente deposicional, que indica a idade em que o pacote sedimentar (carbonático) foi depositado nas rochas encaixantes (Hoffman et al. 1998).

CONCLUSÃO

Baseado em Shieh e Taylor (1969) a presença de minerais silicatados e/ou grafita tem sido considerado como um potencial fator capaz de gerar alterações pósdeposicional na assinatura original do C isotópico dos carbonatos, levando a depleção nos valores de δ^{13} C. E ainda, a presença de minerais silicatados pode afetar a assinatura original de δ^{18} O e 87 Sr/ 86 Sr e que, adicionalmente, é estabelecido que a depleção de *trends* quimioestratigráficos de δ^{18} O e δ^{13} C pode ocorrer durante alteração isotópica pós-deposicional (Chacko *et al.* 1991, Valley e O'Neil 1984, Valley 2001).

O comportamento isotópico de δ^{18} O e δ^{13} C deve ser interpretado localizando a geocronologia dos eventos tanto deposicional quanto orogenético da região, para que se tenha como base o intervalo de tempo da escala geológica a ser agrupado às rochas em estudo.

Dos resultados obtidos nestas seqüências. de mármores e associados a evidências de campo e estudos petrológicos desenvolvidos, permitiu inferir-se um

paleoambiente de deposição das mesmas. Ao correlacionar-se os dados analíticos obtidos com os *trends* de variação secular de δ^{18} O dos oceanos e as idades de deposição de carbonatos marinhos, concluindo-se que os mármores mostram uma tendência de ter sua origem em ambiente marinho de deposição, com uma idade de aproximadamente 900Ma.

A quimioestratigrafia isotópica de C, O e Sr permite concluir que: (a) as curvas seculares dos carbonatos do Complexo Caroalina-Surubim registraram flutuações primárias na composição isotópica de C, O e Sr da água do mar durante a passagem Meso-Neoproterozoico na Província Borborema; (b) o ciclo orogênico Grenville, a ocorrência de rifteamento e formação de arcos magmáticos continentais (= evento Cariris Velhos), e a formação do supercontinente Rodinia, controlaram a composição isotópica de C, O e Sr da água do mar durante os estágios isotópicos observados nestas lentes de mármores.

REFERĒNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bartley J, Semikhatov M, Kaufman A, Knoll A, Pope M, Jacobsen S. 2001. Global events across the Meso-Neoproterozoic boundary: C and Sr Isotopic evidence from Siberia. Prec. Res. 111: 165-202.
- Bekker A, Karhu J, Eriksson K, Kaufman A. 2002. Chemostratigraphy of the Paleoproterozoic carbonate successions of the Wyoming Craton: Tectonic forcing of biochemical change? Prec. Res. 120: 279-325.
- Brasier M and Lindsay J. 1998. A billion years of environmental stability and the emergence of Eukaryotes: New data from Northern Australia. Geology. 26: 555-558.
- Brito Neves, B.B., Van Schumus, W.R, Babinski, M., Sabin, T., 1993. O Evento de magmatismo de 1,0 Ga nas faixas móveis ao norte do cráton de São Francisco. Resumos Expandidos In Simp. Craton de São Francisco, Salvador, 243-245.
- Craig, H. 1957 Isotope standard for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometry analysis of carbon dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta. 12: 133-149.
- Chacko T, Mayeda T, Clayton R, Goldsmith J. 1991. Oxygen and carbon isotope fractionation between CO_2 and calcite. Geochim. Cosmochim. Acta 55: 2867–2882.
- Hoffman, P., Schrag, D. 2002. The snowball Earth hypothesis: Testing the limits of global change. Terra Nova. 14: 129–155.
- Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., Halverson, G.P. 1998. Comings and goings of Global glaciations on a Neoproterozoic Tropical Platform in Namibia. GSA Today, 8 (5), 1-10.
- Jacobsen, S.B. & Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. Chemical Geology 161:37-57.
- Kah I, Sherman A, Narbonne G, Kaufman A, Knoll A, James N. 1999. Isotope stratigraphy of the Mesoproterozoic Bylot supergroup, Northern Baffin Island: Implication for regional lithostratigraphic correlation. Can. J. Earth Sci. 36:313-332.
- Knoll A, Kaufman A, Semikhatov M. 1995. The carbon isotopic composition of Proterozoic carbonates: Riphean successions from

northwestern Siberia (Andabar Massif, Turukhansk uplift). Am. J. Sci. 295: 823-850.

- Lindsay J and Brasier M. 2002. Did global tectonics drive early biosphere evolution? Carbon isotope record from 2.6 to 1.9 Ga carbonates of western Australian basins. Prec. Res. 114: 1-34.
- Melezhik V, Fallick A, Clark T. 1997. Two billion years-old isotopically heavy carbon: evidence from the Labrador Trough, Canada. Can. J. Earth Sci. 34 (3): 271-285.
- Sá, J.M., McReath, I., Leterrier, J. 1997. Petrology, geochemistry and geodynamic setting of Proterozoic igneous suites of the Orós fold belt (Borborema Province, Northeast Brazil). J.S.Am. E. Sci, 8: 299-314.
- Santos, E. J., VanSchmus, W. R.; Brito Neves, B. B.; Oliveira, R.; Medeiros, V. C. 1997b. Terrenes and their boundaries in the Proterozoic Borborema Province, Northeast Brazil. Simp. Nac. Est. Tect. 7th, 2: 121-124 Lençois-BA/Brazil.
- Santos, V.H. 2000. Quimioestratigrafia isotópica (C e Sr) em lentes de mármores nos terrenos Rio Capibaribe e Alto Moxotó, Zona Transversal da Província Borborema, NE do Brasil. Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Dissertação de Mestrado, 124p.
- Santos, V.H., Ferreira, V.P., Sial, A.N., Babinski, M., Pimentel, M.M., (2002) C, Pb and Sr isotopic chemostratigraphy in Proterozoic carbonate sequences in the eastern northeastern Brazil. XLI. Congr. Brás. Geol., João Pessoa, p. 507.
- Sial, A.N., Ferreira, V.P., Romano, A.W., Parente, V.P., Costa, M.L., Santos, V.H., 2000. Carbon isotope fluctuations in Precambrian carbonate sequences localities in Brazil. Anais Acad. Bras. Ci. 72 (4), 1-21.
- Valley J and O'Neil J. 1984. ¹³C/¹²C exchange between calcite and graphite a possible thermometer for Greenville marbles. Geochim. Cosmochim. Acta 45: 411–419.
- Valley J. 2001. Stable isotope thermometry at high temperatures. In Valley J and Cole D (Ed.) Stable isotope geochemistry. Min. Soc. Am. Geo. Soc. Reviews in Mineralogy and geochemistry. Vol. 43. p. 365-414.
- Veizer, J. 1983. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. Rev. Mineral.11: 265-299.
- Veizer, J., Compston, W., Clauer, N. and Schidlowski, M. 1983. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in Late Proterozoic carbonates: evidence for a "mantle" event at ~900 Ma ago. Geochim, Cosmochim. Acta, 47: 295-302.

Proterozoico



(1983). Lentes da Folha Caruaru (MAND, ODGRAV e SAGRAV) e da Folha Surubim (VLPG e VLPM)

 $\diamond \diamond \diamond \diamond \diamond \diamond \diamond$



SCLERACTINIA DOS PARRACHOS DE MARACAJAÚ: ANÁLISE DE ESTRESSE TÉRMICO UTILIZANDO ISOTÓPOS ESTÁVEIS DE C E O

Elga M. Mayal¹; Alcides N.Sial²; Valderez P.Ferreira²; Mara Fisner¹, Bárbara Pinheiro³

LACE. Dept. de Zoologia, UFPE, Recife, PE, 50740-530;elgamayal@yahoo.com.br; marafisner@yahoo.com.br
NEG-LABISE Dept. de Geologia, UFPE C. P. 7852 Recife, PE, 50670-000; sial@ufpe.br; valderez@ufpe.br
Dep. Oceanografia, UFPE, Recife,PE; bárbara.pinheiro@ufpe.br

Palavras-chave: Scleractinia, estresse térmico, isótopos estáveis, Maracajaú.

Aumento ou diminuição de temperatura pode provocar estresse térmico em corais, e isto é um dos fatores que podem levar ao branqueamento.

O branqueamento também pode ter como causa a combinação de elevação da temperatura do mar com radiação ultravioleta (Fitt & Werner, 1995; Iglesias-Prieto, 1997; Jones, 1997).

Os escleractínios são bons indicadores de qualidade ambiental porque os impactos resultam na mudança de estrutura da comunidade. Os impactos causados pela sedimentação e temperatura são provavelmente os mais comuns e têm grande influência nos recifes de coral e suas fauna e flora associadas. A variação da temperatura na água do mar pode ser calculada a partir de análises de isótopos estáveis do O e a produtividade zooxantelar pela utilização de isótopos de C, determinados nos esqueletos dos corais (Maÿal et al., Inédito).

Os Parrachos de Maracajaú estão localizados a norte do Estado do Rio Grande do Norte, no nordeste brasileiro e passou a ser uma Área de Proteção Ambiental (APA) em junho de 2001. Estes recifes estão localizados a 7 km da costa, a qual apresenta erosão marinha e falésias que fazem parte da Formação Barreiras. Há cerca de 2 km da costa há o canal do Cabo de São Roque que atinge aproximadamente 5-10 metros de profundidade. Os pináculos são separados entre si por um fundo de lama, com uma profundidade na baixa-mar de 0,5 a 3m, sobre o platô onde se encontram. Antes dos parrachos há um prado de fanerógamas marinhas da espécie Halodule wrightii. Estes pináculos são constituídos de uma espessa crosta de Melobésias e pelo molusco vermetídeo Dendropoma sp. Segundo Kempf et al (1967), nestes pináculos encontra-se uma verdadeira crosta algálica. semelhante à encontrada nos recifes dos oceanos Índico e Pacífico.

Os corais foram coletados em mergulho livre (apnéia) e com SCUBA (escafandro autônomo). Os espécimens coletados foram transportados em depósitos plásticos para o LACE (Laboratório de Ambientes Coralíneos e Estuarinos), onde foram lavados com água corrente comum e posteriormente colocados em peróxido de hidrogênio a 15%. Em seguida, foram lavados com água destilada e postos a secar em temperatura ambiente. No LABISE (Laboratório de Isótopos Estáveis) foram cortados no sentido da linha de crescimento e com um motor de suspensão FAVA e brocas EDENTA AD 1511 foram retiradas amostras; o pó retirado foi pesado (20mg) e utilizado para as análises isotópicas, de acordo com o método de McCrea (1950). Os valores isotópicos do C e O foram obtidos através das análises do CO_2 em um espectrômetro de massa de fonte gasosa VG ISOTECH, de dupla admissão e triplo coletor, usando como gás de referência o BSC (Borborema Skarn Calcita). Os resultados foram expressos em relação à escala internacional PDB de acordo com Craig (1957). Os valores das temperaturas foram calculados a partir de valores do δO^{18}_{PDB} , assumindo um equilíbrio isotópico com a água do mar e utilizando a equação de Horibe & Oba (1972) para a aragonita. Para o cálculo da paleosalinidade (S‰_{PDB}), foi usada a equação de Craig & Gordon (1965).

Foram analisados 6 espécimens da espécie *P.astreoides* com um total de 39 análises isotópicas; 10 espécimens da espécie *F.gravida* com 49 análises isotópicas (Fisner et al., 2003) e 4 espécimens da espécie *S.stellata*, com 40 análises isotópicas, além de terem sido calculadas as respectivas paleosalinidades.

Espécimens da espécie *S.stellata* analisada para o ano de 2000 (fig.1), apresentam valores de δC^{13} entre $-0,1 e - 1,0\%_{PDB}$, e valores de δO^{18} ‰_{PDB} permitem o cálculo de temperaturas variando de 24,7° a 28,5°C. Ao longo dos esqueletos dos espécimens, δC^{13} variou de +0.4 a -1.5 ‰_{PDB}, δO^{18} -3.9 à -2.4‰_{PDB} e temperaturas de 31.6° a 24.7°C (fig.2).



Figura 1. Variação dos valores iusotópicos de C e O, T°C e S‰ _{PDB} na espécie *S.stellata* no ano de 2000.









Figura 2. Variação dos valores isotópicos de C e O, T°C e S‰_{PDB} em cada espécimen ao longo do esqueleto da espécie *S.stellata*.

A espécie *P. astreoides* analisada para o ano de 2000 (fig.3), mostra os valores de δC^{13} variando de -0,6 a $-3,8\%_{PDB}$ e δO^{18} variando de -3,9 a $-3,1\%_{PDB}$, de modo que as temperaturas calculadas são todas anômalas, variando de $32,3^{\circ}$ a $28,3^{\circ}$ C. Ao longo dos esqueletos os valores de δC^{13} variaram de -0,5 a $-3,7\%_{PDB}$; os valores de δO^{18} variaram de -4,2 a $-3,1\%_{PDB}$ e as temperaturas calculadas variaram de $28,3^{\circ}$ a $33,8^{\circ}$ C (fig.4).



Figura 3. Variação dos valores isotópicos de C e O, T°C e S‰_{PDB} na espécie *P.atreoides* no ano de 2000.



Figura 4. Variação dos valores isotópicos de Ce O, T°C e S‰_{PDB} em cada espécimen ao longo do esqueleto da espécie *P.astreoides*.

A espécie *F. gravida* analisada para o ano de 2000 (fig.5), apresentou valores de δC^{13} variando de -0,5 a - 2,7‰_{PDB} e δO^{18} variando de -3,8 a -1‰_{PDB}, com temperaturas calculadas de 18,4 a 31,7°C. Ao longo dos esqueletos os valores de δC^{13} variaram de +0,2 a - 3,0‰_{PDB}, os de δO^{18} variaram de -1,0 a -4,4‰_{PDB} com temperaturas calculadas variando de 18,4 e 34,6°C (fig.6).



Figura 5. Variação dos valores isotópicos de C e O, T°C e S‰_{PDB} na espécie *F.gravida* no ano de 2000.



Figura 6. Variação dos valores isotópicos de C e O, T°C e S‰_{PDB} em cada espécimen ao longo do esqueleto da espécie *F.gravida*.

As paleosalinidades estiveram no ano de coleta entre 27,4‰ e 28,1‰_{PDB} na espécie S.stellata, que foi a espécie que não apresentou temperaturas de branqueamento, embora estivesse branqueada, como foi possível observar in situ. Isto implica que esta é uma espécie que não é boa bioindicadora de estresse térmico. Apesar de ser uma espécie tolerante a condições adversas como altas salinidades, baixa salinidade em poças de maré, não mantém um bom registro de temperatura no esqueleto. espécie chama a atenção no seu Aliás. esta desenvolvimento: mostra-se pequena no topo dos recifes, em pequenas poças, mas, à medida que aumenta a profundidade elas se tornam maiores, podendo chegar a mais de 1m de diâmetro. Isto foi observado tanto em espécimens encontradas próximo ao continente na costa, como no Atol das Rocas. Já no Arquipélago São Pedro e São Paulo, foram obtidos espécimens pequenos a 33m de profundidade.



A espécie F.gravida, bem como a espécie S.stellata, apresenta uma boa tolerância a condições adversas, e freqüentemente é encontrada em poças de maré no topo dos recifes de arenito, formando agregados. No entanto, o padrão de crescimento não se altera e esta espécie mantém um bom registro de temperatura no esqueleto. Os espécimens encontrados em profundidades de 2 a 3 metros ou um pouco mais, por exemplo, não são tão grandes. As paleosalinidades da espécie F.gravida apresentaram pouca diferença da espécie anterior (S.stellata), ficando entre 25‰ e 27‰PDB. As temperaturas dos espécimens da espécie F.gravida foram altas, sendo de branqueamento. Em todos os 10 espécimens analisados, apenas em 3 deles não apresentaram ao longo do esqueleto temperaturas anômalas (fig.1).

A espécie *P.astreoides* apresentou paleosalinidades no ano de coleta entre 25,3‰ e 27‰_{PDB}. Ao longo dos esqueletos os valores calculados foram semelhantes.

Suzuki et al (2003) estudaram espécimens do gênero *Porites* e analisaram o branqueamento, utilizando isótopos estáveis de C e O. Eles observaram que no crescimento dos corais, no período de branqueamento, as bandas de crescimento nesses corais estressados mostram-se irregulares, com crescimento descontínuo. Isso demonstra que apesar do coral continuar crescendo nestes períodos de estresse térmico, podem ocorrer interrupções no crescimento.

REFERÊNCIAS

- Craig, H. 1957. Isotope Standard for Carbon and Oxygen and Correction factors for Mass Spectometry Analysis of Carbon Dioxide.*Geoch.*. *Cosmoch.* ACTA 12:133-149.
- Craig, H. & Gordon L.I. 1965. Deuterium and oxygen -18 variation in the ocean and the marine atmosphere. In

Stable Isotopes in Oceanographic studies and Paleotemperatures. Spoleto, July 26-27,1965 Consiglio Nazionale delle Ricerche, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, 1-22.

- Fisner, M.; Mayal, E.M.; Pinheiro,B.R.; Ferreira,V.P. and Sial, A.N. 2003. C and O Isotopes and thermal stress in corals from Northeastern Brazil. *IV South American Symposium* on Isotope Geology Vol. II, pp.427-429ISSN 1679 – 3684.
- Fitt, W.K. & Warner, M.E. 1995. Bleaching Patterns of four Species of Caribbean Reef . Corals. *Biol. Bull.* 189:198-307.
- Horibe, Y. & Oba, T. 1972. Temperature scale of aragonite water and calcite – water systems (in japanese) Fossils, 23/24, 69-79 In: Faure, G. 1986. Principles of Isotopy Geology. John Eiley & Sons 589p.
- Iglesias-Prieto, R. 1997. Temperature Dependent Inactivation of Photosystem II: Symbiotic Dinoflagellates.*Proc.* 8th Int. Coral Reef Symp 2:1313-1318.
- Jones, R.J. 1997. Changes in zooxanthellar densities and chlorophyll concentrations in corals during and after a bleaching event. *Marine Ecology Progress Series* 158:51-59.
- Kempf, M. 1967/1969. A plataforma Continental de Pernambuco(Brasil). Nota preliminar sobre a natureza do fundo. *Trab.Oceanog.Univ.Fed.PE,Recife*,5(9/11):111-124.
- Maÿal,E.M.;A.N.Sial; V.P.Ferreira; M.Fisner; B.R.Pinheiro Scleractinia from the Rocas Atoll: Thermal stress assessment using carbon and oxygen isotopes. (Submetido Aca. Bras. Cien.-2004).
- McCrea, J.M. 1950. On the isotope chemistry of carbonates and paleotemperature scale. *Jorn. of Chemical Physics* 18:849-857.
- Suzuki, A.; Gagan, M.K.; K .Fabricius, K.; Isdale, P.J.; Yukino, I.; Kawahata, H. 2003. Skeletal isotope microprofiles of growth perturbations in *Porites* corals during the mass bleaching event. 1997-1998 *Coral Reefs*.22:357-3.

ANÁLISE DE ESTRESSE AMBIENTAL NA REGIÃO DE TAMANDARÉ UTILIZANDO ISÓTOPOS ESTÁVEIS DE C E O NA ESPÉCIE *Porites astreoides* Lamarck, 1816

Mara Fisner¹, Elga M. Maÿal¹, Valderez P. Ferreira², Alcides N. Sial²

1. LACE, Departamento de Zoologia / UFPE, 50670-420, Recife, PE, Brasil - E-mail: marafisner@yahoo.com.br;

elgamayal@yahoo.com.br

2. NEG-LABISE, Departamento de Geologia / UFPE, 50670-000, Recife, PE, Brasil – E-mail: valderez@ufpe.br; ans@ufpe.br

Palavras-chave: Scleractinia, Isótopos de C e O, Estresse térmico, Branqueamento, Tamandaré.

Os recifes de corais são um ecossistema de grande importância nos oceanos por serem exportadores de nutrientes e auto-sustentados; além de sua capacidade de proteger o litoral de tempestades, erosões e enchentes decorrentes da redução da ação das ondas ao longo do litoral tropical (Hoegh-Guldberg, 1999).

Os corais escleractínios (Scleractinia) possuem um esqueleto formado por carbonato de cálcio (CaCO₃) o que lhes permite registrar temperaturas das águas ao seu redor - até mesmo pequenas variações ($0,5^{\circ}$ C). Por este motivo, desde o último grande aquecimento causado pelo Fenômeno El Niño Oscilação Sul (1998-99) análises dos isótopos estáveis de C e O têm sido realizadas nos esqueletos dos corais, com o objetivo de verificar a ocorrência de estresse térmico ambiental em diversas regiões.

A composição isotópica do oxigênio no esqueleto dos corais reflete uma combinação entre a temperatura superficial da água e o δO^{18} da água do mar, o qual é relacionado à salinidade superficial da água (Watanabe et al, 2001). O fracionamento de isótopos de oxigênio é uma função da temperatura absoluta, e não da pressão. Sendo assim, quanto mais alta for a temperatura, menor será o fracionamento (Faure, 1986). As razões isotópicas (O^{18}/O^{16}) num esqueleto de coral registram a temperatura do ambiente em que este se encontra durante a deposição do CaCO₃ (Porter et al, 1989). Os valores de δC^{13} indicam o controle de fatores como luminosidade, atividade fotossintética e respiração (Mitsuguchi et al, 1997). A razão zooxantelar aumenta proporcionalmente com o aumento da razão C^{13}/C^{12} durante a fotossíntese (Porter et al, 1989) e a distribuição de C¹³ no esqueleto dos escleractínios depende de proporções de água do mar e CO₂ respirado usado na esqueletogênese, somado à fotossíntese zooxantelar (Weber & Woodhead; Goreau; Muscatine et al In Leder et al, 1991; Swart, 1983).

A praia de Tamandaré está localizada a aproximadamente 110 km ao sul da cidade de Recife (PE); 08° 41' e 08° 47' S e 35° 05' 06"W (Lima et al, 2004). Devido a sua localização possui clima tropical úmido - As' - segundo a classificação de Koeppen; e apresenta temperatura média de 24°C (CPRH, 2003). Refletindo a ação do clima sobre os demais componentes do meio físico, os solos do litoral Sul de Pernambuco variam, desde os dominantemente arenosos, localizados nos terraços litorâneos, até os de textura argilosa, que recobrem os morros e colinas situadas à oeste da Planície

costeira, e constituem a associação Latossolo Vermelho Amarelo e Podzólico Vermelho Amarelo (CPRH, 2003).

Nesta região os recifes ocorrem em três linhas descontínuas e paralelas à costa, cobertas por uma fina camada de corais, algas calcáreas e vermetídeos (Maida & Ferreira *In* Guerra et al, Inédito).

A espécie *P.astreoides*, foi escolhida na realização deste trabalho por ser considerada um bom indicador térmico segundo trabalhos anteriores, e existir em consideráveis proporções na praia de Tamandaré (PE). O trabalho de campo foi realizado durante a estação seca (2002) e chuvosa (2003). A coleta de 4 espécimens no ano de 2002 e 5 espécimens em 2003 foi realizada em mergulhos livres (apneia) com o auxílio de escopro e martelo. Os exemplares coletados foram identificados, acondicionados em depósitos plásticos e levados para o Laboratório de Ambientes Costeiros e Estuarinos (LACE - Departamento de Zoologia, CCB/UFPE).

O material coletado foi lavado em água corrente comum e em seguida colocado imerso em um recipiente contendo peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% por 24 horas, para que todo o material orgânico fosse removido. Em seguida foi lavado com água destilada e deixado em temperatura ambiente até secar. Posteriormente foi levado ao Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE Departamento de Geologia, CTG/UFPE), onde os esqueletos dos exemplares foram cortados e perfurados a cada 2 mm, com motor de suspensão FAVA e brocas EDENTA ED 1511, para a retirada de pó. O pó coletado foi colocado em tubos e deixado para reagir com o ácido ortofosfórico 100% (H₃PO₄). No dia seguinte os tubos de reação foram colocados numa linha de extração a vácuo e o CO₂ foi extraído de cada exemplar. O gás obtido foi analisado num espectrômetro de massa de dupla admissão e triplo coletor (VG Micromass SIRA II).

Os resultados foram expressos em $\delta^{\circ}/_{\circ\circ}$ de acordo com a escala PDB. (Assumindo um equilíbrio isotópico entre a aragonita e a água do mar, a temperatura de cada exemplar de coral foi estimada através da equação de Horibe & Oba (*In* Faure, 1986) e $\delta O^{18}_{\text{%PDB}}$.

Neste estudo foram consideradas como temperaturas de estresse (branqueamento), aquelas acima ou iguais a 30°C. As análises isotópicas para o ano de coleta em 2002 apresentaram as seguintes variações isotópicas: δC^{13} varia de +0,7 a -1,3‰_{PDB} e δO^{18} varia de -2,2 a -3,9‰_{PDB}, com temperaturas calculadas entre 23,9 e 32,2°C (Tabela 1 e Fig. 1). Nos 4 exemplares coletados somente dois

apresentaram temperaturas de estresse e um, uma temperatura bem próxima a esta (29,4°C).

Tabela 1. Razões isotópicas do C e O (°/_{00PDB}) e

variações de temperatura nos anos de 2002 e 2003 na

(29,7°C) (Fig.2). É importante observar que estas análises são referentes ao mesmo espécimen.

Ano de Coleta	Espéc imen	δC	δ0 ¹⁸	TC
2002	1	-1,1	-3,3	29,4
	2	0,7	-2,2	23,9
	3	-1,1	-3,9	32,2
	4	- 1,3	-3,8	31,7
2003	1	-2,4	-3,9	32,4
	2	-2,2	-3,9	32,1
	3	- 1,2	-3,4	29,8
	4	-1,4	-3,2	28,6
	5	-1.2	-2,7	26,4



Figura 1. Variação isotópica de C e O, e de temperatura calculada na espécie *P.astreoides* em 2002.

Ao longo do esqueleto do espécimem 1, as análises isotópicas mostraram a seguinte variação: δC^{13} -0,6 a - 1,5‰_{PDB} e δO^{18} -2,6 a -5,1‰_{PDB}, com temperaturas calculadas entre 26,1 e 38°C. Neste exemplar analisou-se 14 pontos, e em nove deles, verificaram-se temperatura de branqueamento (Fig. 2).

O espécimen 1, no qual foram feitas 4 réplicas, as variações isotópicas foram: $\delta C^{13} + 0.4 \text{ a} - 3.6\%_{PDB} \text{ e} \delta O^{18}$ -2,2 a -4,3‰_{PDB}, com temperaturas calculadas variando de 23,9 a 33,9°C. As temperaturas não apresentaram em sua totalidade valores de branqueamento. A réplica 1 apresentou as seguintes variações isotópicas: δC^{13} de -1,2 a -3,5‰_{PDB}, δO^{18} de -3,5 a -4,3‰_{PDB} e temperaturas calculadas de 30,4 a 33,9°C, sendo todas elas temperaturas de branqueamento (Fig. 2). A réplica 2 apresentou a seguinte variação isotópica: δC^{13} de +0,4 a -2,2‰_{PDB} e δO^{18} de -2,2 a -4,1‰_{PDB}, com temperaturas calculadas entre 23,9 e 33,3°C; apenas duas temperaturas (das 14 observadas) não eram de branqueamento (Fig.2). Na réplica 3, os valores isotópicos variaram da seguinte forma: δC^{13} -0,9 a -3,6‰_{PDB} e δO^{18} -3,0 a -4,3‰_{PDB}, com temperaturas calculadas entre 28 e 33,9°C; sendo encontradas três temperaturas (entre 13 analisadas) que não foram de branqueamento, inclusive no ano de coleta e duas estiveram próximas à temperatura de estresse (29,5 e 29,8°C) (Fig. 2). Na réplica 4 houve a seguinte variação isotópica: $\delta \bar{C}^{13}$ -0,9 a -2,7‰ $_{PDB}$ e δO^{18} de -2,6 a -5,1‰_{PDB}, com temperaturas calculadas de 29,7 a 34,2°C; somente uma temperatura (entre as 13 analisadas) que não foi de branqueamento, porém estava bem próxima



Figura 2. Variação isotópica de C e O, e de temperatura calculada nas réplicas do exemplar 1 de *P.astreoides* em 2002.

O espécimen 2 apresentou as seguintes variações δC^{13} +0,7 à -1,5‰_{PDB}, δO^{18} -2,0 à -4,1‰_{PDB} com temperaturas de 23,1 a 32,9°C; cinco temperaturas (em 9) não eram de branqueamento, inclusive no ano de coleta (Fig. 3).

No espécimen 3 com as variações isotópicas foram: δC^{13} de -0,4 a -1,2‰_{PDB}, δO^{18} de -3,7 a -4,3‰_{PDB} e temperaturas entre 31 e 34°C; todas as temperaturas foram de branqueamento (Fig. 3).

O espécimen 4 apresentou as seguintes variações isotópicas: δC^{13} de -1,2 a -1,6‰_{PDB}, δO^{18} de -2,4 a -4,0‰_{PDB} e temperaturas calculadas de 24,9 a 32,8°C; nesta análise, cinco temperaturas (de 11) não foram de estresse, sendo 3 delas próximas à temperatura de branqueamento (28,8°C, 28,9°C e 28,9°C, inclusive no ano de coleta (Fig.3).





Figura 3. Variação isotópica de C e O, e de temperatura calculada nos exemplares de *P.astreoides* em 2002.

As análises dos cinco espécimens de *P. astreoides* coletados em 2003 (Tabela 1 e Fig. 4) mostram as seguintes variações isotópicas: δC^{13} de -1,2 a -2,4‰_{PDB}, δO^{18} de -2,7 a -3,9‰_{PDB} e temperaturas calculadas entre 26,4 e 32,4°C (Fig. 4); apenas dois exemplares estiveram sob temperatura de branqueamento no ano de coleta.



Figura 4. Variação isotópica e de temperatura em *P.astreoides* no ano de 2003.

Ao longo do esqueleto do espécimen 1, as análises apresentaram as seguintes variações isotópicas: δC^{13} de - 0,9 a -2,4‰_{PDB}, δO^{18} de -3,9 a -5,2‰_{PDB} e temperaturas calculadas de 32 a 38,3°C; todas de branqueamento (Fig. 5).

No espécimen 2, observaram-se a seguintes variações isotópicas: δC^{13} de +0,3 a -2,2‰_{PDB}, δO^{18} de -3,3 a -4,2‰_{PDB} e temperaturas calculadas entre 29,4 e 33,7°C; apenas três pontos (dos 11 analisados) não apresentaram temperatura de estresse (Fig. 5).

O espécimen 3 apresentou as seguintes variações isotópicas: δC^{13} de -0,9 a -2,5‰_{PDB}, δO^{18} de -2,8 a -3,6‰_{PDB} e temperaturas calculadas entre 26,9 e 30,5°C; apenas uma temperatura (dentre 7) foi de estresse (Fig. 5).

O espécimen 4 que apresentou as variações isotópicas: δC^{13} de -0,3 a -2,3‰_{PDB}, δO^{18} de -2,4 a -4,2‰_{PDB} e temperaturas calculadas de 25,2 a 33,7°C; somente seis temperaturas (em 16 análises) não foram de branqueamento (Fig. 5).

No espécimen 5 com as variações isotópicas: δC^{13} de -1,2 a -2,4‰_{PDB}, δO^{18} de -2,7 a -3,8‰_{PDB} e temperaturas calculadas entre 26,4 e 31,7°C; somente quatro temperaturas (entre 14 observadas) foram de estresse (Fig. 5).

Nos últimos 30 anos, tem havido uma forte tendência de aquecimento térmico; os motivos são, principalmente, os aumentos nas taxas de gases liberados na atmosfera, responsáveis pelo efeito estufa - segundo comunicado da NASA.

De acordo com o Boletim da Fapesp (on-line 9/3/05), as quatro maiores médias de temperatura registradas nos últimos anos foram em 1998, 2002, 2003 e 2004. Sendo assim, as coletas foram realizadas em anos considerados de temperaturas altas.

Este estudo mostrou que um mesmo espécimen de Scleractinia pode apresentar variações isotópicas e térmicas quando analisadas consideradas réplicas ao longo do seu esqueleto.





Figura 5. Variação isotópica e de temperatura em cada exemplar de *P.astreoides* em 2003.

A espécie *P.astreoides* é considerada um bom bioindicador térmico por muitos pesquisadores, porém é necessário que sejam realizados novos estudos contendo réplicas em um mesmo exemplar de coral para não deixar dúvidas quanto à eficiência destes animais como indicadores de estresse térmico.

A região de Tamandaré esteve sob aquecimento térmico nos anos de 2002 e 2003, porém estes não foram severos quanto o último grande aquecimento.

REFERÊNCIAS

- Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH). 2003. Diagnóstico Socioambiental – Litoral Sul de Pernambuco. Publicações CPRH / MMA-PNMA. 87p.
- Faure, G. 1986. Principles Isotope Geology. Wiley, 2nd edition, 589p.
- Guerra, N.C.; Ferreira, V.P. e Maÿal, E. M. (Inédito) Coral Reefs of Brazil and their substrates.
- Hoegh-Guldberg, O. 1999. Climate change, coral bleaching and the future of the world's coral reefs. Mar. Fresh. Res. 50:839-866.
- Lima, D.; Araújo, T.; Seoane, J.C. 2004. Efeitos da presença dos recifes costeiros sobre a faixa litorânea – Tamandaré – PE – Brasil. ABEQUA CD-ROM.
- Mitsuguchi, T.; Matsumoto, E.; Abe, O.; Uchida, T. & Isdale, P.J. 1997. Magnesium/calcium ratio of coral skeletons as a paleothermometer. Proc 8th Int Coral Reef Sym 2:1701-1706.
- Porter, J.W.; Fitt, W.K.; Spero, H.J. & Rogers, C.S. 1989. Bleaching in reef corals: Physiology and stable isotopic responses. Proc. Natl. Acad. Sci. vol.86, p. 9342-9346.
- Swart, P.K. 1983. Carbon and oxygen isotope fractionation in scleractinian corals: a Review Earth-Sci. Rev., 19:51-80
- Watanabe, T.; Winter, A. & Oba, T. 2001. Seasonal changes in sea surface temperature and salinity during the Little Ice Age in the Caribbean Sea deduced from Mg/Ca and O¹⁸/O¹⁶ ratios in corals. Marine Geology 173: 21-35.

ESTRATIGRAFIA ISOTÓPICA DE DOIS INTERVALOS CARBONÁTICOS NA BORDA DA BACIA DOS PARECIS

Della Giustina¹, M. E. S., Alvarenga², C. J., de, Dardenne³, M. A., Santos⁴, R. V., Dantas⁵, E. L., Pimentel⁶, M. M., Sial⁷, A. N.

¹UnB, Instituto de Geociências, schutesky@geologicadf.com.br
²UnB, Instituto de Geociências, alval@unb.br
³UnB, Instituto de Geociências, marceldardenne@yahoo.fr
⁴UnB, Instituto de Geociências, rventura@unb.br
⁵UnB, Instituto de Geociências, elton@unb.br
⁶UnB, Instituto de Geociências, marcio@unb.br
⁷UFPE, Departamento de Geologia/NEG-LABISE, ans@ufpe.br

Palavras-chave: Isótopos de Carbono, Isótopos de Estrôncio, Neoproterozóico, glaciação, estratigrafia isotópica.

INTRODUÇÃO

Depósitos glaciais Neoproterozóicos recobertos por capas carbonáticas são conhecidos em todo mundo e interpretados como resultado de uma rápida elevação do nível do mar em resposta ao fim da glaciação (Hoffman & Schrag, 2002; Day et al., 2004). Na Faixa Paraguai ocorrem duas glaciações do Neoproterozóico. O evento glacial *Marinoan* (~630 Ma) inclui rochas glaciogênicas da Formação Puga (Alvarenga et al. 2004), sobrepostas pelos carbonatos do Grupo Araras. Evidências da Glaciação Gaskiers (580 Ma) foi encontrada nos diamictitos da Formação Serra Azul recobrindo o Grupo Araras (Figueiredo et al., 2004; Alvarenga et al., submetido).

O poço 2-SM-MT (PETROBRAS - Salto Magessi-MT), intercepta duas unidades carbonáticas separadas por aproximadamente 500m de pelitos e diamictitos de datação duvidosa devido à ausência de fósseis e outros elementos de datação. Considerando a existência de carbonatos tanto no Neoproterozóico da Faixa Paraguai como no Paleozóico da Bacia dos Parecis, este trabalho pretende buscar dados para uma melhor correlação através dos isótopos de C, O e Sr.

GEOLOGIA REGIONAL

A borda sudeste do Cráton Amazonas é recoberta pela por rochas neoproterozóicas (650-540 Ma), depositadas em margem passiva e parcialmente deformadas por uma fase tardia da Orogênese Brasiliana - Pan Africana (540-500 Ma) (Alvarenga 1990, Alvarenga & Saes, 1992; Alvarenga & Trompette, 1992, 1993; Trompette 1994; Alvarenga et al. 2000, 2004). Sua estratigrafia consiste de quatro megassequências com variações faciológicas laterais (Alvarenga & Trompette 1992, Alvarenga et al. 2000, 2004). A megasseqência inferior (Formação Puga e Grupo Cuiabá) é composta por unidades glaciogênicas. A sequência carbonatada intermediária consiste do Grupo Araras, cujo equivalente estratigráfico (Grupo Corumbá) apresenta fósseis como Corumbella werneri (Walde et al., 1982), Cloudina lucianoi (Zaine & Fairchild, 1985, 1987) e Eoholynia corumbensis sp. (Gaucher et al., 2003), o que sugere idade de deposição em torno de 570 Ma (Fairchild 1978, 1984) ou pós-glaciação *Varanger*. Uma terceira seqüência inclui os diamictitos e pelitos da Formação Serra Azul (Figueiredo et al., 2004; Alvarenga et al., submetido). O topo é constituído por um intervalo siliciclástico (formações Raizama, Sepotuba e Diamantino).

Sobre todo o conjunto Proterozóico ocorre a Bacia dos Parecis, composta por cinco supersequências siluro-devonianas a cretáceas, individualizadas por discordâncias regionais (Siqueira, 1989).

SEÇÃO ESTUDADA

O poço Salto Magessi, perfurado até a profundidade de 5780m, teve os seus 2000m basais como alvo deste estudo. Cinco intervalos litoestratigráficos foram descritos (figura 1).

Arenitos arcosianos, finos a médios e extremamente recristalizados assinalam a base da seção (seqüência I). São compostos por grãos angulares a sub-angulares, de baixa esfericidade e selecionamento moderado. Apresentam evidências de compactação e diagênese, como contatos côncavo-convexos e substituição de feldspatos por carbonato, além de cloritização incipiente.

O segundo intervalo (II) consiste de um espesso pacote de dolomitos/calcários com intercalações de dololutitos micríticos e níveis com intraclastos. Observase, em todo o intervalo, anidrita nodular em geral substituída por calcita ou gipsita, bem como fragmentos detríticos (quartzo, muscovita e feldspatos).

Recobrindo os carbonatos ocorre uma seqüência siliciclástica (III), dominada por folhelhos negros laminados com intercalações de diamictitos, arenitos, conglomerados e brechas lamelares calcíferas da unidade precedente.

No quarto intervalo (IV) há um espesso nível de calcários (~500m), com dolomitos estromatolíticos colunares no topo. Agulhas de anidrita são muito freqüentes nesse intervalo.

Por fim, o último intervalo (V) caracteriza-se por siliciclásticos finos a médios, feldspáticos, bem selecionados e arredondados.







Figura 1-Curvas quimioestratigráficas do poço Salto Magessi.

AMOSTRAGEM E MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises foram realizadas em amostras de calha e testemunhos de sondagem.

Os resultados de análise química foram obtidos por fluorescência de raios-x, e as leituras das razões isotópicas de C e O foram realizadas no espectrômetro de massa, ambos no LABISE-UFPE.

As razões de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr foram obtidas no Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dolomitos do intervalo carbonático inferior (intervalo II) possuem, nos 200m iniciais, valores homogêneos e negativos de $\delta^{13}C_{PDB}$, de -1,74% a -1,97%, passando a valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ positivos com ampla variação, desde +1,6% a +5,0%. A razão de ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ desse intervalo estratigráfico varia entre 0,70708 e 0,70747, valores estes que podem ser correlacionáveis aos carbonatos que recobrem à Glaciação *Marinoan*.

A segunda seqüência carbonática (intervalo IV) compõe-se apenas por valores negativos de $\delta^{13}C_{PDB}$ (entre – 6,96‰ a –0,05‰). As razões isotópicas de ${}^{87}Sr/{}^{86}Sr$ para os calcários são muito semelhantes, em torno de 0,70776, diferindo apenas nos dolomitos do topo com o valor de 0,70938.

As determinações isotópicas sugerem que a unidade carbonática inferior esteja relacionada aos carbonatos do Grupo Araras. O segundo intervalo carbonático pode ser equivalente aos depósitos da Formação Serra Azul, na Faixa Paraguai, que sucedem a glaciação Gaskiers.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alvarenga de, C.J.S. 1990. Phénomènes sédimentaires, structuraux et circulation de fluides développés à la transition chaînecraton. Exemple de la chaîne Paraguai d'âge protérozoïque supérieur, Mato Grosso, Brésil. Thesis doct. Univ. Aix-Marseille III, France, 177 p., unpubl.

- Alvarenga, C. J. S. de & Saes, G. S. (1992) Estratigrafia e sedimentologia do Proterozóico Médio e Superior da região sudeste do Cráton Amazônico. *Rev. Bras. Geociênc...*, v. 22 (4): 493-499.
- Alvarenga de, C.J.S. & Trompette, R. 1992. Glacial influenced turbidite sedimentation in the uppermost Proterozoic and Lower Cambrian of the Paraguay Belt (Mato Grosso, Brazil). *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, 92, 85-105.
- Alvarenga de, C.J.S. & Trompette, R. 1993. Evolução tectônica brasiliana da Faixa Paraguai: a estruturação da região de Cuiabá. *Rev. Bras. Geociênc.*, 23,1, 18-30.
- Alvarenga, C. J. S. de, Moura, C. A. V., Gorayeb, P. S. S. & Abreu, F. A. M. (2000) Paraguay and Araguaia Belts. In: *Tectonic Evolution os South America*, eds. U.G.Cordani, E.J.Milani, A.Thomaz Filho & D.A. Campos. p183-193, 31st International Geological Congress.
- Alvarenga, C.J.S.; Santos, R.V.; Dantas, E.L. 2004. C-O-Sr isotopic estratigraphy of cap carbonates overlying Marinoanage glacial diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. *Precambrian Research*, 131: 1-21.
- Alvarenga, C.J.S. de; Figueiredo, M.F.; Babinski, M.; Pinho, F.E.C. Submetido à *Journal of South American Earth Science*.
- Day, E.S.; James, N.P.; Narbonne, G. M.; Dalrymple, R.W. A sedimentary prelude to Marinoan glaciation, Cryogenian (Middle Neoproterozoic) Keele Formation, Mackenzie Mountais, northwestern Canada. *Precambrian Research*, 133: 223-247.
- Fairchild, T. R., (1978) Evidências paleontológicas de uma possível idade ediacariana ou Cambriano inferior, para parte do Grupo Corumbá, Mato Grosso do Sul. In: Bol. Esp. 30° Congr. Bras. Geol., Soc. Bras. Geol., Recife. pp. 181.
- Fairchild, T. R., (1984) Caution: an ediacaran or early Cambrian age for the Corumbá and Jacadigo Group (Sw-Brazil) stil requires definitive proof. Abstract, XXVII International Geologic Congress, Moscow, 1, 38-39.
- Gaucher, C.; Boggiani, P.C.; Sprechmann, P.; Sial, A.N.; Fairchild, T.R. 2003. Integrated correlation of the Vendian to Cambrian Arroyo del Soldado and Corumbá Groups (Uruguay and Brazil): palaeogeographic, palaeoclimatic and

palaeobiologic implications. *Precambrian Research*, 120: 241-278.

- Figueiredo, M.F.; Babinski, M.; Alvarenga, C.J.S. de; Pinho, F.E.C. 2004. Diamictites overlying Marinoan-age carbonates of Araras Formation, Paraguay Belt, Brazil: evidence of a new glaciation?. *In*: Symposium on Neoproterozoic-Early Paleozoic Events in SW-Gondwana, 1, Extended Abstracts, IGCP Project 478, Second Meeting, Brazil, p. 18-19.
- Hoffman, P.F. & Schrag, D. P. 2002. The Snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova*, 14: 129-155.
- Siqueira, L.P. 1989. Bacia dos Parecis. *Bol. Geoc. PETROBRÁS*, 3 (1/2): 3-16.
- Walde, D.H.G.; Leonardos, O.H.; Hahn, G.; Pflug, H.D., 1982. The first pre-Cambrian megafossil from South America, *Corumbella werneri . An. Acad. Bras. Ciênc.*, 54: 461.
- Zaine, M.F. & Fairchild, T.R. 1985. Comparaison of Aulophycus Lucianoi BEURLEN and Sommer from Ladário (MS) and the genus Cloudina Germs, Ediacaran of Namibia. An. Acad. Bras. Ciênc, 57: 180.
- Zaine, M.F. & Fairchild, T.R. 1987. Novas considerações sobre os fósseis da Formação Tamengo, Grupo Corumbá, SW do Brasil. *In*: An. X Congr. Bras. Paleont., Rio de Janeiro, pp. 797-806.





ISÓTOPOS DE C, O E SR COMO INDICADORES DE SUPERFÍCIES ESTRATIGRÁFICAS NA PLATAFORMA CARBONÁTICA ARARAS, NEOPROTEROZÓICO DA FAIXA PARAGUAI, SUL DO CRÁTON AMAZÔNICO

Nogueira^{1*} A. C. R., Riccomini², C., Sial³, A. N., Moura⁴, C. A. V.

1.Departamento de Geociências Universidade Federal do Amazonas, Av. Gal. Rodrigo O.J. Ramos, 3000, Coroado, 69077-000, Manaus, AM, Brasil; anogueira@ufam.edu.br

2. Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, 05508-080, São Paulo, SP, Brasil; riccomin@usp.br

3. NEG-LABISE, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, CP 7852, 50670-000, Recife, PE, Brasil;

ans@ufpe.br

4.Laboratório de Geologia Isotópica-Pará-Iso, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, CP 1611, 66.075-900, Belém, PA, Brasil; c_moura@ufpa.br

Palavras-chave: Isótopos de C, O e Sr, Superfície estratigráfica, Grupo Araras, Faixa Paraguai, Cráton Amazônico.

INTRODUÇÃO

Variações isotópicas de carbono, oxigênio e estrôncio comumente utilizadas como são marcadores paleoambientais e na elaboração de arcabouços quimioestratigráficos carbonáticas de sucessões neoproterozóicas (Jacobsen & Kaufman, 1999). Os valores quando considerados primários são interpretados como representativos da composição isotópica da água do mar, enquanto que as variações ao longo da sucessão refletiriam as mudanças desta composição através do tempo geológico. Estas modificações de grande escala são facilmente observadas em sucessões espessas, enquanto que na escala de afloramento importantes excursões isotópicas têm sua resolução reduzida quando incluídas em curvas isotópicas gerais. Além disso, a falta de um arcabouço estratigráfico detalhado não permite interpretar a sua provável origem. A avaliação de isótopos de C, O e Sr em conjunto com a análise de fácies e estratigráfica da porção inferior da sucessão carbonática neoproterozóica do Grupo Araras, permitiu deduzir que importantes excursões isotópicas podem ser utilizadas como marcadores de superfícies estratigráficas e parecem representar uma resposta aos eventos deposicionais ou diagenéticos.

As rochas carbonáticas do Grupo Araras estão expostas ao longo da borda sul do Cráton Amazônico e porção norte da Faixa Paraguai, estado do Mato Grosso. Alcançam mais de 600 m de espessura, sobrepõem diamictitos correlatos à glaciação *Marinoan* (625-600 Ma), e incluem a primeira e bem documentada seqüência de capa carbonática da América do Sul inserida na hipótese de *snowball Earth* para as glaciações neoproterozóicas (Nogueira *et al.*, 2003). (Fig. 1). O Grupo Araras foi depositado em plataforma marinha profunda a rasa, sendo constituído pelas formações Mirassol d'Oeste, Guia, Serra do Quilombo e Nobres (Fig. 1).

VARIAÇÕES DE ISÓTOPOS DE C, O E Sr Comportamento geral

Valores de δ^{13} C para a sucessão Araras, interpretados como representativo da água do mar original (δ^{18} O >-10‰), exibe uma tendência de valores fortemente

negativos em torno de -9‰ na base a valores enriquecidos em composições de ¹³C em direção ao topo da sucessão quando alcança valores acima de 0‰ (Fig. 1). A sucessão da capa carbonática, depositada em plataforma profunda, é composta de depósitos de dolomitos finos (Formação Mirassol d'Oeste) sobreposta por calcários finos rico em crostas e cimento (base da Formação Guia). Estas rochas exibem valores de δ^{13} C em torno de -5‰ e estruturas sedimentares anômalas como estrutura em tubo, pseudo-tepee e leques de cristais de calcita considerados como pseudomorfos de aragonita. A sucessão de calcários finos e folhelhos betuminosos de plataforma profunda (Formação Guia) apresenta uma curva homogênea de isotopo de C, com valores de δ^{13} C em torno de -2,5 a -1‰. Para o topo da sucessão, os valores tendem a ser positivos (+0,1 to +0,3‰) nos dolomitos e brechas de plataforma moderadamente profunda a rasa (Formação Serra do Quilombo), porém exibem oscilações para valores negativos nos depósitos de perimaré (Formação Nobres). Os valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr seguem o trend geral do carbono, com valores aumentando para o topo da sucessão, desde 0,7074 a 0,7088 (Fig. 1).

Superfícies estratigráficas

Próximo das superfícies estratigráficas (S), associadas aos depósitos de plataforma profunda da seqüência de capa carbonática (Seqüência 1), o comportamento isotópico de C e O alcança picos anômalos (Fig. 2). Os valores de ¹⁸O são mais elevados, situados entre -6 a -2‰. Os valores de ¹³C são mais empobrecidos e situam-se entre -6,7 a -8,9‰. Os valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr são sempre mais elevados, superiores a 0,709 e esporadicamente entre 0,707 e 0,708. Carbonatos cristalinos marcam as S1, S2 e S3 indicando a presenca de fluidos diagenéticos (eodiagenéticos ou mesodiagenéticos) que promoveram processos de neomorfismo e dolomitização e, conseqüentemente, podem ter modificado as composições originais de C e Sr. Estes processos foram favorecidos pelos múltiplos eventos deposicionais registrados por estas superfícies relacionados à deformação sinsedimentar, soerguimento, erosão e inundação (Fig. 2)





Figura 1. Estratigrafia generalizada do Grupo Araras mostrando a nomenclatura estratigráfica, superfícies estratigráficas e dados gerais de carbono (144 amostras de 4 seções) e estrôncio (18 amostras de 2 seções). A seqüência 1, considerada uma seqüência de capa carbonática, é a unidade analisada neste trabalho. As espessuras não estão em escala.

A S1 é a base da capa carbonática e representa uma superfície de inundação marinha formada após a glaciação Puga (Fig. 1, 2). Os valores depletados de δ ¹³C, em torno de -5‰, representam a excursão negativa típica das capas dolomíticas encontradas em todo o mundo interpretada como produto de ressurgência, decréscimo da produtividade biológica no modelo de snowball Earth e desestabilização de hidratos de gás (Kennedy et al. 2001, Hoffman & Schrag 2002). Por outro lado, os valores fortemente empobrecidos de δ^{13} C, associados à superfície 1, representam provavelmente um artefato diagenético superimposto ao valor médio primário de -5‰ das capas carbonáticas. Uma tendência de enriquecimento isotópico logo acima da superfície é interpretada como uma resposta ao evento transgressivo pós-glacial (Fig. 2).

A S2 assim como as S4 e S5 não são marcadas por variações de carbono expressivas. Entretanto, a S2 é marcada por um aumento na concentração de Sr acima de 0,709 (Fig. 2). Interpretadas como limites de fácies, estas superfícies sem expressão regional não envolvem significativo tempo de formação e por isso podem não registrar variações isotópicas expressivas.

A S3 representa o início do evento transgressivo marcado por uma excursão negativa com valores acima de -8‰ (Fig. 2). Em seguida os valores tornam-se mais enriquecidos, em torno de -5‰ (Fig. 2). As rápidas subidas do nível do mar eustático são refletidas diretamente nas deflexões abruptas das razões isotópicas de carbono. A rápida mistura dos δ^{13} C depletados de águas profundas com águas rasas por ressurgência é outra hipótese para o empobrecimento isotópico inicial que marca a S2. A superfície 3 também marca o aparecimento dos primeiros níveis ricos em cimento e crostas aragoníticas, indicando um evento de supersaturação em CaCO₃. O aumento na concentração de CaCO₃ é outro fator que pode ser considerado com indutor do empobrecimento dos valores de δ^{13} C.

A S6 é marcada por composições isotópicas que mostram um rápido enriquecimento, variando de -1.5‰ para -0,5‰. Este enriquecimento é compatível tanto com um *trend* transgressivo associado à inundação máxima, quanto com eventuais modificações impostas pelos eventos de sismicidade (Fig. 2).

O aumento no valor de 87 Sr/ 86 Sr é um forte indício de modificação diagenética (Jacobsen & Kaufman, 1999). Estes valores altos diferem consideravelmente do valor médio encontrado para cada associação de fácies (Fig. 2). Valores 87 Sr/ 86 Sr de amostras próximas às S1, S2 e S3, dentro da associação de plataforma, mostram um aumento desde 0,708 até valores acima de 0,711 (Fig. 2). Mesmo as amostras consideradas inalteradas pelo critério do δ 18 O (>-10‰) divergem da média e tendem a mostrar uma grande variação se comparados com os valores de δ



valores alterados diageneticamente.



Figura 2. Resposta isotópica de C e Sr com relação às superfícies estratigráficas da seqüência de capa carbonática. Note que as excursões negativas anômalas de δ^{13} C e aumentos abruptos dos valores de 87 Sr/ 86 Sr são correlacionados diretamente com as superfícies. Os valores de δ^{13} C acima das superfícies 1, 3, 5 e 6 mostram um padrão de enriquecimento correlato aos eventos transgressivos. Este comportamento é refletido em picos de redução dos valores de 87 Sr/ 86 Sr.

CONCLUSÕES

As variações dos valores isotópicos de carbono, oxigênio e estrôncio se revelaram como poderosas ferramentas na composição do arcabouço estratigráfico do Grupo Araras. De fundamental importância foi a constatação de que os valores isotópicos apresentam variações bruscas positivas ou negativas próximos às superfícies estratigráficas que parecem refletir os eventos de inundação, transgressão, erosão que caracterizam a gênese destas superfícies, ou ainda diagênese. Esta aplicação dos isótopos estáveis abre perspectivas para o entendimento do significado das composições isotópicas associadas às superfícies estratigráficas comumente encontradas em sucessões carbonáticas neoproterozóicas.

REFERÊNCIAS

- Hoffman, P.F., Schrag, D.P., 2002. The Snowball Earth hyphothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova*. 14, 129-155.
- Jacobsen, S.B., Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 37-57.
- Kennedy, M.J., Christie-Blick, N., Sohl, L.E., 2001. Are Proterozoic cap carbonates and isotopic excursions a record

of gas hydrate destabilization following Earth's coldest intervals?. *Geology*. 29, 443-446.

Nogueira, A.C.R., Riccomini, C., Sial, A.N., Moura, C.A.V., Fairchild, T.R., 2003. Soft-sediment deformation at the Neoproterozoic Puga cap carbonate (southwestern Amazon Craton, Brazil): conformation of rapid icehouse to greenhouse transition in snowball Earth. *Geology*. 31, 613-616.





QUIMIOESTRATIGRAFIA DE C, O E SR DOS CARBONATOS EDIACARIANOS DA FAIXA PARAGUAI, MATO GROSSO

Figueiredo M.F.¹, Babinski M.¹, Alvarenga C.J.S.², Pinho F.E.C.³ e Simon C.M.¹

1. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 05508-080, mimff@hotmail.com e babinski@usp.br 2. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília-DF, 70910-900, alva1@unb.br

3. Departamento de Recursos Minerais, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá-MT, 78060-900, aguapei@yahoo.com

Palavras-chave: Grupo Araras, Formação Serra Azul, quimioestratigrafia, glaciações.

INTRODUÇÃO

A Era Neoproterozóica foi marcada por importantes mudanças climáticas que podem ter influenciado a Explosão Cambriana de vida, despertando o interesse de muitos pesquisadores. No entanto não há consenso sobre quantas glaciações ocorreram durante esta Era ou sobre a idade delas. Trabalhos recentes (Halverson *et al.*, 2004; Kendall *et al.*, 2004) sugerem três glaciações Neoproterozóicas: a mais antiga denominada Sturtiana-Raptiana (ca. 740 Ma), Marinoana (ca. 600 Ma) a segunda, e a mais jovem chamada Gaskiers ou Varanger (ca. 580 Ma).

É neste contexto que se depositou a Faixa Paraguai, na base da qual se encontra registrada a glaciação Marinoana nos sedimentos glaciomarinhos e glaciais do Gr. Cuiabá e das formações Puga e Bauxi (Nogueira *et al.*, 2003; Alvarenga *et al.*, 2004). Sobre estes, uma espessa seqüência de carbonatos plataformais do Gr. Araras (Almeida 1964, Alvarenga *et al.*, 2000), incluindo capa carbonática (Nogueira *et al.*, 2003; Alvarenga *et al.*, 2004). Depositada sobre esta seqüência carbonática, foram recentemente encontradas rochas glaciais capeadas por calcários, denominadas Formação Serra Azul (Figueiredo *et al.*, 2004; Figueiredo *et al.*, 2005; Alvarenga *et al.*, no prelo).

São as rochas carbonáticas do Gr. Araras e da Fm. Serra Azul o objeto de estudo quimioestratigráfico com os isótopos de C, O e Sr deste trabalho, evidenciando uma nova glaciação Neoproterozóica no limite com o Cambriano.

GEOLOGIA REGIONAL

A Faixa Paraguai está localizada na borda sudeste do Craton Amazônico, composta de rochas sedimentares depositadas numa margem continental passiva durante o Neoproterozóico, posteriormente dobradas pela orogenia Brasiliana-Pan Africana durante o Cambriano (Alvarenga e Trompette 1993; Trompette *et al.* 1994; Trindade *et al.*, 2003).

Na base da Faixa Paraguai encontra-se o Gr.Cuiabá formado, da base para o topo, de sedimentos compostos de folhelhos ricos em matéria orgânica e dolomitos, sobrepostos por sedimentos glaciomarinho e turbidítico, como diamictitos, conglomerados, arenitos e folhelhos (Alvarenga e Trompette, 1992; Alvarenga *et al.*, 2000). Esta seqüência grada lateralmente para a Formação Puga, composta principalmente de diamictitos depositados na área cratônica, de forma penecontemporânea àquela durante a glaciação Marinoana (Nogueira et al., 2003; Alvarenga et al., 2004).

Estas rochas glacialmente influenciadas são cobertas por cerca de 1300m de carbonatos do Gr. Araras, dividido em duas formações. Na base tem-se a Fm. Guia composta de uns 250m de calcário e marga laminados. Acima desta está a Fm. Nobres com mais de 1100 m de dolomito de plataforma rasa (Almeida 1964; Alvarenga *et al.*, 2000).

Depositada sobre o Gr. Araras está a Fm. Serra Azul, composta por uns 70m de diamictito na base e cerca de 250m de laminito com alguns grânulos e seixos variegados no restante da seqüência, capeados por uns 12m de camadas calcáreas intercaladas no topo (Figueiredo *et al.*, 2004; Figueiredo *et al.*, 2005; Alvarenga *et al.*, no prelo).

A unidade superior da faixa consiste de rochas siliciclásticas do Gr. Alto Paraguai, dividido em duas formações geológicas: Fm. Raizama composta de conglomerados, arcóseos e arenitos; e Fm. Diamantino composta de folhelhos vermelhos, silitios e arcóseos.

MÉTODOS UTILIZADOS

Foram coletadas sistematicamente cerca de 122 amostras de carbonatos não metamorfisados do Gr. Araras e Fm. Serra Azul, na região do Município de Nobres (figura), com intervalos variando entre 1,5 a 20m, de acordo com as condições de campo. Destas amostras foram escolhidas 51 para estudo petrográfico, onde se selecionou as porções inalteradas para *drilling* com broca diamantada de 1mm de diâmetro, excluindo aquelas que apresentaram qualquer indício de alteração, como recristalização, dissolução, estilólitos, veios, microfalhas e componentes detríticos. Também análise química por Fluorescência de Raio-X para os elementos Si, Al, Mn, Mg, Ca, Na, K, Ti, P, Fe, Rb e Sr, que auxiliam na identificação de processos diagenéticos e dolomitização que podem influenciar nas razões isotópicas.

As análises isotópicas (C, O e Sr) foram realizadas no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo) do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. As análises dos isótopos estáveis de carbono e oxigênio foram obtidas através da reação da amostra pulverizada com H_3PO_4 100%, a 25°C por 24 horas (McCrea, 1950). O CO₂ liberado foi analisado no espectrômetro de massa Europa Geo20 do CPGeo. A precisão destas análises é de cerca de 0,2‰. As análises isotópicas de estrôncio foram obtidas através da reação dos carbonatos pulverizados com ácido acético 0,5M. O estrôncio foi separado dos demais elementos através da técnica de troca iônica, e

suas composições isotópicas determinadas no espectrômetro de massa VG-354. As razões 87Sr/86Sr obtidas no padrão NBS 987 neste equipamento apresentam um valor médio de 0.710240 ± 0.00008 .

SEÇÕES ESTUDADAS

Todas as seções litoestratigráficas estudadas constituem uma seqüência estratigráfica contínua de uns 1700m, estudadas separadamente pela dificuldade de exposição da seqüência completa. As camadas encontram-se subverticalizadas na região de Nobres.

FORMAÇÃO GUIA

Esta seção encontra-se a pouco mais de 600m a noroeste da Pedreira Copacel II. Neste local a Fm. Guia está sobreposta aos diamictitos, de matriz arenosa com clastos máficos e graníticos, da Fm. Puga. O contato basal com a mesma não pode ser observado, assim como os primeiros 20m basais, devido aos depósitos de talus. Embora sejam poucos os afloramentos expostos, pôde-se amostrar com intervalos irregulares de 2,5-20 m uma seqüência de aproximadamente 80m. É composta basicamente de calcário cinza, na maioria das vezes laminado, mas também apresentando estratificação *hummucky* ou maciço com gretas de contração. São comuns estilólitos de pequena amplitude entre os planos de acamamento. Alguns níveis apresentam glóbulos de sílica cinza com calcário no seu interior.

INTERCALAÇÃO ENTRE DOLOMITOS E CALCÁRIOS

A seção foi detalhada na frente de lavra da Pedreira Copacel II, com amostragem de 4m, onde se observa uma intercalação persistente de calcário predominantemente laminado e lentes espessas de dolomito por quase 200m de espessura, provavelmente uma transição da Fm. Guia para a Fm. Nobres. Entre o topo da seção anterior e a base desta, há cerca de 50m encobertos pelo manto de alteração intempérica. Em direção ao topo têm-se camadas centimétricas de calcário cinza claro, com filmes de argila vermelha (apenas na base), alternadas com calcário laminado cinza escuro com filmes de matéria orgânica entre as lâminas e camadas. Seguem com intercalação de camadas decimétricas de brechas sedimentares de matriz clara e clastos arredondados e alongados de calcário escuro da camada sotoposta. Do meio da seção em direção ao topo, observa-se calcário laminado, porém alternando lâminas milimétricas escuras e claras ritmicamente. Em um nível de poucos centímetros. esse ritmito deposita-se de forma concordante sobre uma brecha de granulometria média, pouco desordenada (com laminação rítmica intensamente microfalhada), possível sismito. Lentes de dolomito ocorrem intercaladas aos ritimitos ao longo da seção, possuindo 1,5-2m de espessura, com base reta e topo ondulado. Em alguns níveis centimétricos ocorrem nódulos de chert escuro.

FORMAÇÃO NOBRES

Esta seção inicia-se com perfil a cerca de 100 m a sudeste da pedreira Copacel II em direção à Serra "Vai quem qué", com amostragem variando de 10-20 m. Persiste pelos primeiros 240 m a mesma intercalação de calcário laminado rítmico intercalado a espessas lentes de dolomito e algumas camadas de brecha sedimentar semelhante à descritas acima. Na base é possível identificar laminas claras fortemente recristalizadas. Algumas das lentes são claramente de dolomito secundário, devido à sua porosidade, cristalinidade e presença de microdrusas, as vezes guardando a laminação original. Os 450 m restantes são de uma monótona sucessão de dolomitos, com alguns intervalos, em direção ao topo, de: dolomito bastante recristalizado com microdrusas; dolomito parcialmente silicificado; presença de camadas de arcóseos cinza de granulometria média com feldspatos de 10 cm e arcóseo róseo de granulometria fina com feldspatos de 3-5 cm; níveis totalmente silicificados; dolomito róseo devido à grande quantidade de terrígenos presente; doloarenito próximo ao topo, às vezes repletos de nódulos de chert, outras vezes apresentando estratificação cruzada ou hummucky gradando para uma laminação incipiente e maciço; intraclastos milimétricos e estromatólitos colunares ramificados no topo. No alto da Serra "Vai quem qué" esta seção faz contato erosivo com arenitos, com estratificação cruzada, da Fm. Raizama.

FORMAÇÃO SERRA AZUL

Esta seção constitui parte da Fm. Serra Azul e foi estudada na cava de argila da Indústria Cimento Itaú. Encontram-se expostos cerca de 80 m de laminito vermelho, sobreposto por 12 m de calcário seguido de uns 15 m de laminito cinza e intercalação de camadas de arenito no topo, gradando para Fm. Raizama. Os calcários foram amostrados com intervalos irregulares de 1,2-4 m, apresentando várias estruturas, em direção ao topo: maciço, algumas camadas com gradação crescente, estratificação cruzada, *hummucky*, filme de argila vermelha entre algumas camadas e laminação.

QUIMIOESTRATIGRAFIA

Segue-se uma breve descrição dos valores obtidos em cada seção litoestratigráfica analisada (Fig.1).

FORMAÇÃO GUIA

Para esta seção foram analisadas 6 amostras de calcários, que apresentaram valores de δ^{13} C levemente negativos, variando entre –0,757 e –0,078 ‰, sendo os valores mais negativos estratigraficamente mais basais. As análises petrográfica e química demonstraram que as amostras não sofreram alterações pós-deposicionais, conforme demonstram as baixas razões Mn/Sr <0,15, Fe/Sr <0,4 e Rb/Sr <0,006. No entanto estão presentes estilólitos, comuns a calcários, que foram devidamente evitados no *drilling*. A composição isotópica de δ^{18} O varia entre –8,381 e –7,432‰, sem correlação com a razão Mg/Ca. Duas amostras, próximas uma à base e outra ao topo, desta seção foram analisadas para 87 Sr,

apresentando valores isotópicos de 0,707466 e 0,707789, respectivamente. As composições isotópicas de Sr parecem refletir a composição original, conforme as baixas razões de Rb/Sr (acima) e alta concentração de Sr (525,7 e 1261,8 ppm).



Figura 1 : Contexto geológico da região de Nobres-MT e perfis quimioestratigráficos empilhados

INTERCALAÇÃO ENTRE DOLOMITOS E CALCÁRIOS

Foram analisadas isotopicamente 17 amostras desta seção, com valores δ^{13} C entre 0,029 e -1,704‰, sendo que, dentro deste intervalo, os valores maiores que -1%estão nos primeiros 92m e os valores menores que -1‰ estão nos 96 m subseqüentes. Os calcários deste intervalo aparentemente não sofreram alteração por processos posteriores, como se observa nas baixas razões Mn/Sr <0,12, exceto uma camada de dolomito calcífero laminado com Mn/Sr de 0,311, ainda assim não muito alta. As razões Fe/Sr variam (entre 0,039 e 3,443) conforme o conteúdo de sílica aumenta (0,05 a 11,21%), certamente como reflexo de conteúdo terrígeno, ainda que baixo, em algumas amostras. Os valores de δ^{18} O obtidos variam de -6,554 a -8,852‰, com a mesma posição dos valores para δ^{13} C, os valores maiores que – 7,4 ‰ situam-se na primeira metade da seção, enquanto os menores que -7,4 ‰ estão na metade superior, parecendo não haver correlação com as razões Mg/Ca. Desta seção, cinco amostras (com razões Rb/Sr <0,008) foram analisadas para ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, obtendo-se valores entre 0,707647 e 0,707710, oscilando em zig-zag ao longo da seqüência.

FORMAÇÃO NOBRES

Para esta seção foram selecionadas 18 amostras para análise isotópica de C e O, na maioria dolomitos. Os resultados de δ^{13} C variam entre –1,343 e 3,906 ‰, ressaltando-se que os valores negativos encontram-se nos primeiros 380m da seção, valores próximos de zero (0,087 a 0,149‰) na porção intermediária (~380 a 580 m) e valores positivos de 0,430 a 3,906 ‰ próximo ao topo (nos 150m finais). Os calcários apresentam razões Mn/Sr <0,063 e Rb/Sr <0,009, enquanto que nos dolomitos essas razões aumentam (Mn/Sr 0,398-0,916 e Rb/Sr 0,014-0,111), mostrando possível alteração diagenética, não muito intensa, talvez devido ao processo de dolomitização de alguns carbonatos. Os valores de δ^{18} O oscilam entre –3,213 e –8,288‰, sem correlação com a razão Mg/Ca. Para análises isotópicas de Sr foram selecionadas 3 amostras de calcário (apenas da base da seqüência) com razões Rb/Sr <0,009, que forneceram resultados 87 Sr/ 86 Sr variando entre 0,707630 e 0,707793, continuando o padrão oscilatório da seção anterior.

FORMAÇÃO SERRA AZUL

Nesta seção de topo foram analisadas 7 amostras de calcário. Os valores de δ^{13} C obtidos variam entre –3,210 e –7,472. Com exceção de uma amostra (Mn/Sr 0,478 e Fe/Sr 2,259), todas as outras possuem Mn/Sr de 0,081 a 0,282 e razão Fe/Sr de 0,405 a 1,075, que asseguram a preservação das razões isotópicas originais. Os resultados de δ^{18} O variam entre –5,548 e –7,792, sem correlação aparente com Mg/Ca. Para os valores de 87 Sr/ 86 Sr, analisou-se duas amostras, com razões 0,708695 e 0,708759. As razões Rb/Sr, que garantem a preservação das razões isotópicas originais destas amostras, são 0,006 e 0,005, respectivamente.





DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As seções descritas acima podem ser empilhadas, compondo uma seqüência quimioestratigráfica única de 1700 m. Como tais rochas ainda não possuem uma idade absoluta, pode-se estimar uma idade relativa com base nas curvas de variação temporal de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e δ^{13} C (Jacobsen and Kaufman, 1999; Walter *et al.*, 2000). Comparando os valores obtidos de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr e δ^{13} C com as duas curvas, tem-se o início da deposição do Gr. Araras por volta de 590-580 Ma (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr 0,707466 e δ^{13} C –0,757‰) e a deposição da capa carbonática da Fm. Serra Azul entorno de 543 Ma, bem próximo ao limite entre Ediacariano e Cambriano, ou seja, cerca de 1700 m de sedimentos (sendo 1400 m carbonato) depositados em aproximadamente 40 Ma.

As curvas isotópicas desta seqüência mostram que a mesma pode ser quimioestratigraficamente dividida, numa primeira análise, em quatro intervalos distintos: (i) o intervalo I corresponde aos primeiros ~800 m da seqüência (abrangendo as seções da Fm. Guia, Intercalação entre dolomitos e calcários e a parte basal da seção Fm. Nobres), com valores δ^{13} C negativos > - 1,704 ‰; (ii) o intervalo II, de ~800-1100 m (corresponde porção mediana da Fm. Nobres), com valores δ^{13} C positivos próximos de zero; (iii) o intervalo III, de 1100-1400m (corresponde a porção de topo da Fm. Nobres), com valores δ^{13} C positivos variando de 3,906 a 0,430‰; e (iv) o intervalo IV no topo da seqüência (Fm. Serra Azul) com valores δ^{13} C bastante negativos (entre -7,472 e -3.210‰).

A deposição do intervalo I parece ter se dado sob condições climáticas de baixa temperatura e pouca bioatividade, conforme os valores negativos de δ^{13} C, em águas pouco oxigenadas e com baixa salinidade, de inframaré, como mostra os valores de δ^{18} O (< - 6‰), confirmado pela grande quantidade de calcário laminado rico em matéria orgânica (ambiente redutor). As razões ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mostram um rápido aumento na base, provavelmente relacionado a altas taxas de intemperismo devido a deglaciação Puga, seguido de oscilações padronizadas, que refletem variações no nível do mar, confirmadas pela intercalação de calcário laminado com matéria orgânica e lentes de dolomito ou brechas.

O intervalo II mostra que sua deposição se deu em clima um pouco mais quente que o intervalo anterior, surgindo ambiente favorável para certo aumento da bioatividade, como mostra os valores δ^{13} C levemente positivos. Já os valores de δ^{18} O acusam deposição em ambiente de intermaré, com salinidade intermediária (-6 a -4‰), como pode ser comprovado pelo início da seqüência essencialmente dolomítica e com presença de brechas, arcóseos, doloarenitos e oólitos.

As condições de deposição para o intervalo III mostradas pelo δ^{18} O passam a ser predominantemente de águas mais rasas, com maior oxigenação e salinidade, certamente de supramaré, eventualmente intermaré, conforme mostra a presença de dolomitos primários, *hummuckys*, intraclastos e estromatólitos. Os altos valores de δ^{13} C mostram expressivos aquecimento e aumento da bioatividade. O intervalo IV encontra-se após a deposição de espessa seqüência de diamictitos e laminitos da Fm. Serra Azul, com valores δ^{13} C bastante negativos que evidenciam a glaciação. Os valores δ^{18} O indicam transição de ambiente de inframaré para intermaré no topo, com passagem dos laminitos para calcário laminado seguido de calcário com estratificação cruzada. O expressivo aumento nos valores de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr mostram aumento significativo nas taxas de intemperismo continental, que certamente está relacionado à glaciação Serra Azul, um dos mais poderosos processos erosivos (Banner, 2004).

Com os dados apresentados comprova-se a presença de duas glaciações Ediacaranas na Faixa Paraguai, a mais antiga correspondente a Fm. Puga e a mais jovem a Fm. Serra Azul, sendo esta última a mais jovem glaciação Neoproterozóica encontrada no continente Sul-Americano até o momento, com idade próxima ao limite com o Cambriano. Com os atuais resultados, põe-se em questão se a Fm. Puga não estaria relacionada à glaciação Gaskiers de 580 Ma, ao invés da glaciação Marinoana de 600 Ma, que será respondida mediante mais estudos quimioestratigráficos de detalhe e a descoberta de rochas que possam ser datadas geocronologicamente.

REFERÊNCIAS

- Almeida, F.F.M.de 1964. Geologia do Centro-Oeste Matogrossense. Minist. Minas Energ., Dep. Nac. Prod. Miner., Bol. Div. Geol. Mineral, 215: 1-137.
- Alvarenga, C.J.S.de & Trompette, R. 1993. Brasiliano Tectonic of the Paraguay Belt: the structural development of the Cuiabá Region. Rev. Bras. Geocienc. 23:18-30.
- Alvarenga, C.J.S.de, Moura, C.A.V., Gorayeb, P.S.S., Abreu, F.A.M.de 2000. Paraguay and Araguaia Belts. *In:* Cordani, U.G., Milani, E.J., Tomaz Filho, A.: Campos, D.A. (Eds), Tectonic Evolution of South America. 31st International Geol. Cong., Rio de Janeiro, pp. 183-193.
- Alvarenga, C.J.S.de, Santos, R.V., Dantas, E.L. 2004. C-O-Sr isotopic stratigraphy of cap carbonates overlying Marinoanage glacial diamictites in the Paraguay Belt, Brazil. Precamb. Res., 131: 1-21.
- Alvarenga, C.J.S.de, Figueiredo, M.F., Babinski, M., Pinho, F.E.C. (submetido). Glacial diamictites of Serra Azul Formation (Ediacaran, Paraguay Belt): evidence of the Gaskiers glacial event in Brazil. J. South Am. Earth Sci.
- Banner, J.L., 2004. Radiogenic isotopes: systematics and applications to Herat surface processes and chemical stratigraphy. Earth-Sci. Rev. 65, 141-194.
- Figueiredo, M.F., Babinski, M., Alvarenga, C.J.S.de, Pinho, F.E.C., 2004. Diamictites overlying Marinoan-age carbonates of Araras Formation, Paraguay Belt, Brazil: evidence of a new glaciation? In: Symp. on Neoproterozoic-Early Paleozoic Events in SW-Gondwana, IGCP Project 478, Second Meeting, Brazil, p. 18-19.
- Figueiredo, M.F., Babinski, M., Alvarenga, J.C.S.de, Pinho, F.E.C. 2005. Nova unidade litoestratigráfica: Formação Serra Azul, Faixa Paraguai, Mato Grosso. IX Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, Goiânia.
- Halverson, G.P., Maloof, A.C., Hoffman P.F. 2004. The Marinoan glaciation (Neoproterozoic) in northeast Svalbard. Basin Res., 16:297–324.
- Jacobsen, S.B. & Kaufman, A.J. 1999. The Sr, C and O isotope evolution of Neoproterozoic seawater. Chem. Geol. 161:37-57.



- Kendall, B.S., Creaser, R.A., Ross, G.M., Selby, D. 2004. Constraints on the timing of Marinoan "Snowball Earth" glaciation by 187Re-187Os dating of a Neproterozoic, postglacial black shale in Western Canada. Earth Pan. Sci. Let. 222:729-749.
- McCrea, J.M. 1950. On the Isotopic chemistry of carbonates and paleotemperature scale. J. Chem. Phys., 18:849-857.
- Nogueira, A.C.R., Riccomini, C., Sial, A.N., Moura, C.A.V., Fairchild, T.R. 2003. Soft-sediment deformation at the base

of the Neoproterozoic Puga cap carbonate (southwestern Amazon craton, Brazil): Confirmation of rapid icehouse to greenhouse transition in snowball Earth. Geol., 31: 613-616.

Walter, M.R., Veevers, J.J., Calver, C.R., Gorjan, P., Hill, A.C., 2000. Dating the 840-544 Ma Neoproterozoic interval by isotope of strontium, carbon and sulfur in seawater, and some interpretative models. Precamb. Res. 100:371-433.

ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO DE ARENITOS CARBONÁTICOS NEOPROTEROZÓICOS DA REGIÃO DE MIRASSOL D'OESTE (MT), SW DO CRATON AMAZÔNICO

Silva Júnior¹, J. B.C. da; Nogueira^{1,2*}, A. C. R.; Riccomini³, C.; Sial⁴, A. N.; Petri³, S.; Trindade⁵, R. I. F.; Hidalgo³, R. L.

¹Programa de Pós-Graduação em Geologia Regional e Ambiental, Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas, Av. Gal. Rodrigo O.J. Ramos, 3000, Coroado, 69077-000, Manaus, AM, Brasil; jotacavalcante@ufam.edu.br

^{2*} Departamento de Geociências, Universidade Federal do Amazonas, Av. Gal. Rodrigo O.J. Ramos, 3000, Coroado, 69077-000, Manaus, AM, Brasil; anogueira@ufam.edu.br

³Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, 05508-080, São Paulo, SP, Brasil; riccomin@usp.br , petri@usp.br , renatabiol@superig.com.br

⁴ NEG-LABISE, Departamento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, CP 7852, 50670-000, Recife, PE, Brasil;

ans@ufpe.br

⁵ Departamento de Geofísica, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Rua do Matão, 1226, 05508-900 São Paulo, SP, Brasil; rtrindad@iag.usp.br

Palavras-chave: Isótopos de C e O, Fácies Sedimentares, Diagênese, Grupo Alto Paraguai, Cráton Amazônico.

INTRODUÇÃO

Arenitos carbonáticos aflorantes na região de Mirassol d'Oeste, sudoeste do Estado de Mato Grosso, têm sido considerados como pertencentes às rochas carbonáticas do Grupo Araras (Barros & Simões 1982, Alvarenga & Trompette 1992). Entretanto a análise de fácies e estratigráfica, em conjunto com dados petrográficos e de isotópos de carbono e oxigênio, nestas rochas, sugerem que se tratam de depósitos relacionados ao topo da Formação Raizama do Grupo Alto Paraguai (Fig. 1). A região estudada encontra-se na borda sudoeste do Cráton Amazônico, onde ocorrem diamictitos da Formação Puga correlatos à glaciação Marinoan (625-600 Ma), sobrepostos por depósitos carbonáticos do Grupo Araras. Este grupo inclui uma capa carbonática inserida na snowball Earth hipótese de para glaciações neoproterozóicas (Nogueira et al. 2003) (Fig. 1). O Grupo Alto Paraguai está representado na área pelos arenitos carbonáticos da Formação Raizama e folhelhos e arenitos finos subordinados da Formação Sepotuba. (Fig. 1).



Figura 1. Unidades estratigráficas da região de Mirassol d'Oeste, com destaque para a Pedreira Império, Município de Glória, base de nossas observações.

SUCESSÃO SEDIMENTAR

Os depósitos sedimentares estudados têm sua melhor exposição na Pedreira Império, Município de Glória, onde alcançam cerca de 70 m de espessura (Fig. 2). Duas unidades sedimentares predominantemente siliciclásticas foram identificadas com base nas diferentes fácies e sistemas deposicionais: 1) a Formação Raizama e Formação Sepotuba (Fig. 2).



Figura 2. Coluna estratigráfica da Pedreira Império.

A Formação Raizama é constituída por arenitos carbonáticos (dolomita), finos médios а e. subordinadamente, grossos, com grãos bem selecionados e arredondados. Formam espessas camadas, lateralmente contínuas e com base irregular, inseridas em sucessões de até 40 m de espessura, onde as principais estruturas são a estratificação cruzada swaley e, subordinadamente, estratificação cruzada hummocky, laminação cruzada e plano paralela (Fig. 2). O topo da Formação Raizama é caracterizado por arenitos médios a grossos, grãos bem selecionados e arredondados. Predominam estratificações cruzadas acanaladas com sets de até 16 cm de espessura. Ocorrem ainda, arenitos com laminação plano paralela e de baixo ângulo, associadas a marcas onduladas assimétricas e simétricas recobertas por filmes argilosos.

Diversos tipos de gretas de contração ocorrem associadas com moldes de evaporitos.

A Formação Sepotuba é caracterizada predominantemente por folhelhos e arenitos finos subordinados (Fig. 2). As estruturas principais são: laminação plana e de baixo-ângulo nos arenitos, e laminação cavalgante truncada por ondas em ritmitos. Estratificação cruzada swaley ocorre no topo da unidade.

O contato entre as formações Raizama e Sepotuba é interpretado como uma superfície de inundação marinha. A presença de arenitos com estratificação cruzada *swaley e hummocky* na Formação Raizama sugere a atuação de tempestades em face litorânea. Feições de ressecamento e evidências de minerais evaporíticos sugerem ambiente com exposição subaérea, provavelmente, planície de maré. A predominância de processos de suspensão alternados com influxo esporádicos de areia, e a presença de estruturas de onda e tipo *swaley*, são sugestivos de

plataforma marinha influenciada por ondas e tempestades.

PETROGRAFIA E DIAGÊNESE

Os arenitos que constituem a Formação Raizama são quartzo-arenitos cimentos com de sílica (sobrecrescimento sintaxial) e principalmente de dolomita (Fig. 3A, B, C). Predominam grãos de quartzo monocristalinos sobre os policristalinos e. subordinadamente, ocorrem feldspato, fragmentos de rochas sedimentares (sílex e siltito) e argilo-minerais (ilita). A dolomita ocorre como cristais hipidiotopicos a idiotópicos, de tamanho milimétrico a centimétrico (Fig. 3C, D); preenche porosidade secundária (poros no arenito e fraturas) no arcabouço cimentado por sílica (Fig. 3A,B), ou ainda substitui grãos de quartzo e cimento de sílica, muitas vezes adquirindo comportamento poiquilotópico (Fig. 3C).



abundantes sobrecrescimentos sintaxiais (s), NX. B) Mesma foto de A (N//), dolomita (d) preenchendo porosidade secundária (pós-cimento sintaxial de quartzo). C) Aspecto do arcabouço da rocha quase que totalmente substituído por dolomita, restando alguns *clusteres* com grãos de quartzo (q) e sobrecrescimentos corroídos; O cimento é poiquilotópico e apresenta porosidade (p), algumas vezes agigantadas (pa) por dissolução. D) Imagem de miscroscopia eletrônica mostrando dolomita idiotópica.

As principais características do cimento de dolomita são: 1) cristais espáticos, hipidiotópicos a idiotópicos, de tamanho milimétrico a centimétrico; 2) preenchendo porosidade secundária, a partir da dissolução de grãos do arcabouço previamente cimentado por cimento de quartzo; 3) preenchendo fraturas; e 4) sem associação



com carbonato microcristalino (possibilidade de neomorfismo). Estas informações sugerem que a dolomita é posterior a sedimentação e tem uma origem diagenética tardia formada durante profundo soterramento (*deep burial*; Tucker 1992).

ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO

Amostras de arenito carbonático foram coletadas verticalmente ao longo da sucessão sedimentar da Pedreira Império (Fig. 2), em intervalos de 20 m aproximadamente. Após a análise petrográfica dos arenitos, foram selecionadas áreas com abundância em cimento dolomítico, cuja composição foi comprovada por difração de raios-X. As amostras foram desagregadas manualmente utilizando um gral de ágata. O material pulverizado foi analisado no Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE) da Universidade Federal de Pernambuco.

O cimento de dolomita analisado apresentou valores de δ^{13} C variando de -1,70 a -3,56‰, sendo os valores mais depletados, superiores a -3 ‰, perfazem 66,69% das amostras analisadas. Os valores de δ^{18} O encontrados para a dolomita oscilam entre -3,78 a -5,17‰, com valores superiores a -5 ‰ para 33,33%.

A diagênese freqüentemente resulta em um pequeno mais variável decréscimo na razão ¹⁸O/¹⁶O de carbonatos marinhos (Allan & Matthews, 1977). Esta variação ocorre devido a cimentação e recristalização necessitar sempre de fluidos depletados em ¹⁸O com respeito a água do mar e com influência da água meteórica. A relação δ^{13} C e δ^{18} O mostra covariância dos valores indicando que fluídos diagenéticos participaram na precipitação do cimento (Fig. 4). Os valores geralmente depletados de δ^{13} C e δ^{18} O são compatíveis com cimentos tardios e representa o reflexo da mistura entre fluidos meteóricos e fluidos marinhos ricos em carbonato de cálcio (Lee & Boles, 1996).



Figura 4 Gráfico de valores de ¹³C *versus* ¹⁸O para o cimento de dolomita dos quartzo-arenitos da Formação Raizama. Os valores isotópicos são expressos em ‰.

CONCLUSÕES

A identificação das formações Raizama e Sepotuba na região de Mirassol d'Oeste melhoram a resolução dos mapas geológicos pré-existentes desta região. A análise dos carbonatos presentes na região estudada indicou que estes são na verdade arenitos com cimento dolomítico tardio, comprovado pelas análises petrográfica e de isótopos de carbono e oxigênio. Esta conclusão é coadunada pela natureza exclusivamente siliciclástica da sucessão sedimentar estudada, bem como pela posição estratigráfica desta, bem acima dos carbonatos do Grupo Araras aflorantes a nordeste.

A maioria dos estudos de isotópos de sucessões neoproterozóicas visam a determinação da composição isotópica da água do mar e suas variações seculares (Jacobsen & Kauffman 1999). No caso em estudo, os isótopos estáveis em conjunto com a análise de fácies e petrografia sedimentar permitiram solucionar um problema estratigráfico para a região sudoeste do Cráton Amazônico.

REFERÊNCIAS

- Allan, J.R., & Matthews, R.K., 1977. Carbon and oxygen isotopes as diagenetic tools: surface and subsurface data, Barbados, West Indies: *Geology*, v. 5, p. 16-20.
- Alvarenga, C.J.S. & Trompette, R., 1992. Glacially influenced sedimentation in tha Later Proterozoic of the Paraguay belt (Mato Grosso, Brazil). *Palaeogeography, paleoclimatology, Palaeoecology.*, 92:85-105
- Barros, A.M. & Simões, M.A. 1980. Levantamento geológico da porção meio-leste da *Folha SD.21-Z-A* e extremo noroeste da *Folha SD.21-Z-C*, abrangendo áreas dos Municípios de Raizama, Rosário Oeste, Nobres e Diamantino; operação 511/80. Goiânia, Projeto RADAMBRASIL. (Relatório Interno RADAMBRASIL, 387-G).
- Jacobsen, S.B., Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chem. Geol.* 161, 37-57.
- Lee, Y.I. & J. Boles, 1996. Deposit,cional control on carbonate cement in the San Joaquin basin, Califórnia, in L.J. Crossey, R. Loucks, and M.W. Totten, eds., Siliciclastic siagenesis and fluid flow: Concepts and applications: SEPM Special Publication 55, p. 13-22.
- Nogueira, A.C.R., Riccomini, C., Sial, A.N., Moura, C.A.V., Fairchild, T.R., 2003. Soft-sediment deformation at the Neoproterozoic Puga cap carbonate (southwestern Amazon Craton, Brazil): conformation of rapid icehouse to greenhouse transition in snowball Earth. *Geology*. 31, 613-616.
- Tucker, M.E. 1992. *Sedimentary Petrology*. 2ed. Blackwell Scientific Publications, 260 p.



CHEMOSTRATIGRAPHIC CORRELATION OF THE CERRO PAMPA AND VILLAVIL SECTIONS AT THE SOUTHERN PART OF THE SANTA MARÍA-HUALFÍN BASIN (PAMPEAN RANGES, NW-ARGENTINA)

C. M. Muruaga¹, A. N. Sial², V. P. Ferreira², M.E. Vides¹, G.E.Bossi¹ and R. Palacios Unda¹ 1. IESGLO, UNT, Miguel Lillo 205, 4000-Tucumán, Argentina. <u>cmuruaga@csnat.unt.edu.ar</u>, <u>gbossi@csnat.unt.edu.ar</u> 2. NEG-LABISE, Dept. Geology, UFPe, CP 7852, Recife, PE, 50670-000, <u>ans@ufpe.br</u>

Keywords: Chemostratigraphy, Multiple Source correlation, Neogene, Santa María-Hualfín Basin

INTRODUCTION

The Santa María-Hualfín Neogene Basin within the Pampean Ranges of NW-Argentina (Fig. 1) is a typical example of shallow rifting basin associated with a dome structure worked on a rigid crystalline basement. The basin was invaded by calcalkaline volcanism during the rifting stage and subject to tectonic inversion during Upper Pliocene-Pleistocene times (Bossi et al, 2001).



Figure 1: Geologic maps of the Puerta de Corral Quemado-Villavil and Cerro Pampa areas in the Catamarca Province, NW-Argentina.

The Neogene sediments belong to the Santa María Group divided in several formations: Las Arcas (base), Chiquimil (with three members: Los Baños, El Áspero and Jarillal), Andalhuala and Corral Quemado (top). Las Arcas Formation lays over the Hualfín Formation (pre-Neogene sediments) in the Villavil area and the Crystalline Basement (Cerro Pampa). The crystalline basement of Lower Cambrian-Upper Precambrian age is composed of granites, migmatites, deformed granites and metamorphic rocks (mainly slates).

There are two well known stratigraphic sections described at southern part of the Santa María-Hualfín Basin, near the Villavil town and around Puerta de Corral Quemado, with rich Huayquerian mammal fauna (Middle to Upper Miocene, Marshall. & Patterson, 1981) X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005



Figure 2: Comparison between the Cerro Pampa and Villavil sections showing the relation between correlation levels and clay minerals and paleocurrent variations.

and several ash fall levels dated radiometrically. The Neogene succession belt along the Villavil-Puerta de Corral Quemado localities are associated to the deeper part of the western hemigraben, while the Cerro Pampa area is located over the ramp of the same hemigraben basinal structure. These structural relationships explain the big thickness difference between the two compared areas. The Villavil-Puerta de Corral Quemado succession is almost concordant, with transitional changes among Formations. The Cerro Pampa ramp succession presents several disconformities, being some of them, low angle angular unconformities. The Santa María Group lithostratigraphy characteristics could be recognized easily in the Cerro Pampa section. However, there are no significant chronological evidences because the fossil remains are scarce and the ash falls were not dated. A multiple source stratigraphy correlation of the Villavil-Corral Quemado and Cerro Pampa areas (Fig. 1) was X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005



accomplished using chemical data of major, minor and trace elements, standardized and grouped through Principal Components Analysis (PCA), and stable isotope curves of Puerta de Corral Ouemado (near the Villavil area). Cerro Pampa and Santa María Valley (north to the study area), besides clay minerals and pebble compositions. The standard stratigraphic sections of the Cerro Pampa and Villavil were correlated using significant lithological characters gathered through detailed logs (Fig. 2). Three correlation levels were defined using the isotope curve variations (Fig. 3) of the two section (Latorre et al, 1997; Muruaga et al, 2003) and the equivalent curve for the Santa María Valley Neogene (Kleinert, K. & Strecker, M.R., 2001). The correlation levels are traceable limits in the lithostratigraphy and also fit well with the clay mineral compositional variations (Fig. 2). The paleocurrent data indicates two opposite sedimentary sources for the hemigraben fillings. The deeper section (Villavil-Corral Quemado) was fed on from the Puna located along the western border, while the ramp (Cerro Pampa section) received sediments from the east and southeast, except during the maximum activity time of the Farallón Negro Volcanic Complex located north of the Cerro Pampa outcrop belt (Fig. 2). The clay mineral associations (Fig. 2 central columns) present a marked difference in the smectite dominant composition. The weathering of the calcalkaline volcanism of Farallón Negro supplied only montmorillonite. At the western border successions, the presence of beidellite indicates more potassium and aluminum volcanic sources. These compositional differences are also reflected in the behavior of the PCA of major elements (Fig. 3).

The position of the three correlation levels are presented on Fig. 3 following deep inflexion points of the PCA axis scores in major and minor elements. The first axis of major elements at both sections shows the Al-Fe-Ti group with the maximum positive loads opposed to Si (Cerro Pampa) and Ca (Villavil). In the Cerro Pampa section the Ca presents peak during the El Áspero interval with a reduced influence of Si and K. This behavior is related to the strong calc-alkaline nature of the Farellón Negro volcanism. The third axis shows an increment of K loads at the Villavil section and a concomitant decrease at the Cerro Pampa, indicating different magma source for the volcanism, reflected in the clay mineral composition (with beidellite in Villavil, absent in the Cerro Pampa). The first axis of minor elements shows curves of the two compared areas with the Rb-Nb-Ga group opposite to Cr but with differences of path shape. While in the Villavil section, the Rb-Nb-Ga group shows a sharp peak increase at the level 1, at the Cerro Pampa section the peak is less prominent and located below the major increment. Finally, the second axis (Villavil) and third axis (Cerro Pampa) are dominated by the Ba-Sr group loads and shows in both areas a major increment with the volcanism onset near correlation level 1.

The coarse volcaniclastic sediments of El Áspero Member are present in both areas. The Member is a very good lithostratigraphic correlation level. At Villavil an intrusive body was dated at 9.14 ± 0.02 Ma by Sasso (1997). A closer age could be guess for the equivalent levels at Cerro Pampa, but there are two aspects that should be considered: (1) there is two independent volcanic sources and the volcanism ages could be different. (2) there are many low angle unconformities in the Cerro Pampa section that indicates a rather incomplete stratigraphic record due to erosion periods that can be represent by sediments in the western sections.



Figure 3: Geochemical correlation using PCA of major and minor elements in sandstones.

The correlation level 1 (see Figures 2, 3 and 4) defined by a multiple source analysis (clay mineral variations, PCA and stable isotopes), indicates that the age for El Áspero Member is similar in both areas, and that despite compositional differences, the peak of volcanic activity within the Basin (Farallón Negro Complex) and the Puna was almost synchronical. The correlation level 2 is related to the decline of the volcanism and more properly with the end of the overwhelming supply of volcanic material to the Basin compensated largely by Crystalline Basement sources. Smectite mineral percentages reach a maximum but the crystallinity decrease sharply indicating a progressive

metamorphic-granite sources (Fig.2). The correlation level 3, it is related to the climax of the tectonic inversion, the creation of climate barriers by the rising mountain blocks mainly at the eastern border of the Basin and climate aridification. The source areas relief increase associated with the arid climate caused a sudden conglomerate invasion of the Basin from both sides of the hemigraben structure. The Fig.4 inset shows the pebble compositional variations that reach before the transition between the Andalhuala and Corral Quemado Formations The inset shows the compositional changes operated during the decline of volcanic activity and onset of the tectonic inversion and mountain building. Granite gravels became dominant in correlation with the Crystalline Basement dominant composition. The conglomerate increment is related to the intra-Andalhuala unconformity, (Bossi et al, 2001).

aridification of the climate and the participation of

The 3.66Ma tuff (Latorre *et al*, 1997) is located over the starting time for the conglomerate invasion. The correlation level 3 could be placed about 200 m below at the Villavil section (Fig. 2). It has been dated in the Santa María Valley around 5.2Ma using sedimentation rate considerations.(Bossi *et al*, 2001).

REFERENCES

- Bossi, G.E.; Georgieff, S.M.; Gavriloff, I.J.C.; Ibañez, L.M & Kleinert, K. & Strecker, M.R., 2001. Climate change in response to orographic barrier uplift: Paleosol and stable isotope evidence from the late Neogene Santa María basin, northwestern Argentina. GSA Bull., 113(6):728-742.
- Latorre, C., Quade, J. & McIntosh, W.C., 1997. The expansion of C4 grasses and global change in the late Miocene: Stable isotope evidence from the Americas. Earth & Planetary Science Letters, 146:83-96.
- Marshall, L.G. & Patterson B., 1981. Geology and Geochronology of the mammal-bearing Tertiary of the Valle de Santa María and Río Corral Quemado, Catamarca province, Argentina. Fieldiana Geology, 9:1-80.
- Muruaga, C.M., Nobrega Sial, A. & Bossi, G.E., 2003. M13C and M18O distribution in the Cerro Pampa Section (Santa María-Hualfín Basin, Catamarca, Argentina) and their paleogeographic implications. Short Papers -IV South American Symposium in Isotope Geology : 372-375.
- Muruaga, C.M., G. Bossi and Pinto Ferreira, V., 2003. Correlación quimiestratigráfica en las sucesiones neógenas de la cuenca de Santa María-Hualfín, Sierras Pampeanas noroccidentales. X Reunión Argentina de Sedimentología, San Luis, Argentina, Resúmenes, 111-112.
- Sasso, A., 1997. Geological Evolution and Metallogenic Relationships of the Farallón Negro Volcanic Complex, NW Argentina. Vol 1, Ph.D. Queens University, Kingston Ontario, Canada.



Figure 4: Stable isotope correlation of Puerta de CorralQuemado(near Villavil), Santa María Valley and Cerro Pampa sections. Inset: pebble compositions.



RECONSTRUCCIÓN DE LA PALEOPRODUCTIVIDAD EN EL PACIFICO ORIENTAL ECUATORIAL A PARTIR DE LOS NUCLEOS GGC-26 Y JPC-32 PARA EL CUATERNARIO TARDÍO

Maria Carolina Gómez¹, Alba Lucía Fonseca², Sandra Milena López³, José Ignacio Martínez⁴

¹Universidad EAFIT, Área de Ciencias del Mar, Línea de Paleoceanografía, Medellín, Colombia. 1- (<u>mgomezm2@eafit.edu.co</u>), 2-(<u>afonseca@eafit.edu.co</u>) e 4- (<u>jimartin@eafit.edu.co</u>) ³Instituto Colombiano del Petroleo (ICP), <u>slopezc1@eafit.edu.co</u>

Palabras clave: Productividad, Paleoceanografía, Foraminíferos planctónicos, Cocolitofóridos, Cuaternario

El Océano Pacifico Oriental (EEP, fig1) es una región de alta productividad biológica, responsable del 20-50 % del total global y de ahí su importancia en el ciclo global del carbono. El EEP está caracterizado por la existencia de corrientes zonales (Corriente Ecuatorial del Sur), sistemas de surgencias altamente dinámicos, incluida la llamada "lengua fría", y descargas fluviales significativas que controlan la productividad y el intercambio de CO₂ entre la atmósfera y el océano. El EEP también se encuentra fuertemente afectado por: variaciones estacionales en la temperatura superficial del océano (SST), salinidad, nutrientes y productividad controladas por el movimiento latitudinal de la zona de convergencia intertropical (ITCZ), variaciones interanuales controladas por el fenómeno ENSO (el Niño-Southern Oscillation), y variaciones seculares controladas por los ciclos glaciales/interglaciales. Se ha demostrado que junto a las variaciones en la SST, el contenido de carbonato de calcio (%CaCO₃) y de la productividad (%Corg) en los sedimentos también ha variado durante los periodos glaciales e interglaciales (e.g. Pedersen, 1983; Pedersen et al, 1991; Lyle et al, 2002), sin embargo el origen de estas variaciones aun es motivo de controversias. Se deben estas variaciones a un cambio en las aguas profundas (disolución) o a cambios en la productividad en las aguas someras?

En este trabajo se presenta una reconstrucción de la productividad biológica en el EEP para los últimos 40 Ka, mediante el registro del contenido de carbono orgánico (%Corg) y carbonato de calcio (%CaCO3) de los núcleos GGC-26 y JPC-32 y el análisis cuantitativo de asociaciones de foraminíferos planctónicos y cocolitofóridos encontradas en el núcleo GGC-26, tomados en la Cuenca de Panamá. Con esto intentamos responder preguntas como: A que se deben las variaciones en el %CaCO3 y la productividad durante el ultimo glacial máximo (LGM) y el Cuaternario tardío? El registro de % C_{org} y % $CaCO_3$ del núcleo GGC-26 (2° 53'N, 79° 07'W), colectado sobre el margen continental del Pacífico Colombiano (fig 2a); presenta variaciones importantes a lo largo de los últimos 40 ka, en los que se puede apreciar un aumento significativo de ~0.45% en %Corg y ~14% en %CaCO3 para el estadio isotópico marino (MIS) 2, en que el pico máximo de %Corg (2.11%) coincide con el LGM (20 Ka, ~100cm) y el contenido

máximo de %CaCO₃ (26.83%) ocurre después del LGM, a ~16 Ka (85cm). Tanto en el MIS 1 como el MIS 3, los % C_{org} como %CaCO₃ disminuyen notablemente. Durante el MIS 3, se puede apreciar que hacia ~26-27Ka (220-235cm), el %CaCO₃ aumenta ~6% y el % C_{org} disminuye bruscamente ~0.2%. Estos cambios se dan en un nivel donde se presentan cenizas volcánicas.

En el núcleo JPC-32 (4° 40'N, 77° 57'W, fig 2b), los registros de %C_{org} muestran un aumento de ~0.2- 0.3% y el %CaCO₃ aumenta en ~5% durante el MIS 2 con respecto al MIS 1 y MIS 3. Los picos máximos de %Corg (3.78%) y de %CaCO₃ (10.65%) coinciden con el LGM. En el MIS 3, se presenta una capa de cenizas volcánicas a 1650 cm que coincide con un aumento de ~3% en CaCO₃ y una disminución de ~1% en el C_{org}. El %C_{org} durante el MIS 1 se mantiene cerca de 1.9% con una fuerte caída hacia los 200 cm que coincide con otra capa de cenizas volcánicas.



Figura 1. La Cuenca de Panamá en el Océano Pacifico Oriental (EEP). EUC, Sub-Corriente Ecuatorial; SEC, Corriente Ecuatorial del Sur; NEC, Corriente Ecuatorial del Norte; NECC, Contra-Corrientes ecuatoriales del Norte y CC, Corriente de Colombia. Zonas de surgencia de Panamá y ecuatorial en gris (basado en Tomczac y Gofrey, 1994; Rodríguez-Rubio y Stuardo, 2002)

En cuanto al análisis de las asociaciones paleobiológicas se encontró que: (1) el incremento en la abundancia de algunas especies de foraminíferos planctónicos indicadores de productividad, Neogloboquadrina dutertrei (~37%), N. pachyderma (~18%) y Globigerina bulloides (~9%) y la disminución en la diversidad estarían reflejando temperaturas superficiales bajas y aumento en la productividad (c.f.Martínez y Bedoya, 2001); (2) la disminución porcentual de Florisphaera profunda con respecto a los otros cocolitofóridos, que es interpretada como una somerización de la nutriclina en respuesta al aporte de nutrientes; dado que generalmente la posición de está coincide con la termoclina se infieren temperaturas superficiales bajas, asumiendo unas condiciones tipo La Niña (Martínez et al, 2003).



Figura 2- Contenido de C_{org} y CaCO3 en los núcleos GGC-26 (a) y JPC-32 (b). La banda gris indica el último glacial máximo (LGM, 20 ka).

Las anteriores evidencias muestran que los cambios encontrados en el registro de %CaCO₃ y %C_{org} es el producto de cambios en la productividad biológica más que el efecto de la disolución: (1) los núcleos GGC-26 (2247 m) y JPC-32 (2195m) se encuentran por encima del nivel de disolución de carbonatos (2869 m, Thunell y Honjo, 1981); (2) ambos núcleos presentan el mismo patrón, es decir, los aumentos y disminuciones tanto en el %CaCO₃ como en el %C_{org} coinciden en el tiempo (e.g. pico máximo a 20 ka , LGM,), lo cual implica que fueron los mismos eventos de productividad los que dieron origen a este registro; (3) las diferencias porcentuales de C_{org} y CaCO₃, entre los dos núcleos, se deben a la dilución terrígena (estas diferencias serán corregidas al calcular las tasas de acumulación de C_{org} y CaCO₃).

El núcleo JPC-32 se encuentra al norte que el núcleo GGC-26, y muy cerca de la margen continental, recibiendo los aportes tanto del Río San Juan como del Río Patía, de allí que los C_{org} y $CaCO_3$ encontrados en el JPC-32 son mucho menores que los de GGC-26. (4) Por otra parte, las asociaciones paleobiológicas son el reflejo de un sistema de surgencia de la "lengua fría" más intenso que habría favorecido la advección de nutrientes en la Cuenca de Panamá a través de la Corriente de Colombia, ocasionando el incremento en la productividad biológica.

REFERENCIAS

- Lyle, M., Mix, A. y Pisias, N. 2002. Patterns of CaCO₃ deposition in the eastern tropical Pacific for the last 150 kyr: Evidence for a southeast Pacific depositional spike during marine isotope stage (MIS) 2. *Paleoceanography*, 17, No 0, 10.1029/2000Pa000538, 2002.
- Martinez, J. I., Bedoya, G. 2001. Recient planktonic foraminifera from deep.sea sediments from the Eastern Equatorial Pacific: Proxies of the Equatorial front in the late Quaternary. Bol. Invest. Mar. Cost, 30, 151 – 176.
- Martínez, J.I., Keigwin, L., Barrows, T., Yokoyama, Y., Southon, J., 2003. La Niña – Like conditions in the eastern equatorial Pacific and a stronger Choco jet in the northern Andes during the last glaciation. *Paleoceanography*, 18(2), 1033 – 1050.
- Pedersen, T.F. 1983. Increased productivity in the eastern equatorial Pacific during the Last Glacial Maximum (19000 to 14000 yr B.P.). *Geology*, 11, 16-19.
- Pedersen, T.F., Nielsen, B., y Pickering, M. 1991. Timing of late Quaternary productivioty pulses in the Panama Basin and implications for atmospheric CO₂. *Paleoceanography*, 6, 657 – 667.
- Rodríguez-Rubio, E., y Stuardo, J. 2002. Variability of photosynthetic pigments in the Colombian Pacific Ocean and its relationship with the wind field using ADEOS-I data. Proceedings Indian Academic Sciences (Earth Planet science), Vol. 111 (3), pp. 227-236.
- Thunell, R. y Honjo, S. 1981. Calcite dissolution: An in situ in the Panama Basin. *Science*, 212, 659 661.
- Tomczak, M., y Godfrey, J. 1994. Regional Oceanography: An Introduction. Pergamon, New York, 422 p.



CARACTERÍSTICAS ESTRATIGRÁFICAS E ISOTÓPICAS DEL LÍMITE K-T EN LAS CUENCAS DE PERNAMBUCO-PARAÍBA (BRASIL) Y SALTA (ARGENTINA)

Sabino I.F.¹, Sial A.², Ferreira V.², Marquillas, R.A.¹, del Papa, C.E.¹

1. Universidad Nacional de Salta - CONICET, Geología, Buenos Aires 177, 4400 Salta, Argentina. isabino@unsa.edu.ar 2. NEG-LABISE, Departamento de Geologia, UFPE, C.P. 7852, Recife-PE, Brasil. ans@ufpe.br

Palabras-clave: Límite K-T, calizas, isótopos de oxígeno y carbono, cuenca de Pernambuco-Paraíba, Formación Yacoraite.

INTRODUCCIÓN

La extinción masiva a nivel global ocurrida al final del Cretácico afectó de tal modo a la vida que sólo sobrevivieron el 10% de las especies marinas bentónicas, se extinguieron amonites, belemnites y numerosas especies de peces, casi todas las especies planctónicas calcáreas y de casi todos los dinosaurios (Hsü, 1986).

Alvarez et al. (1980) relacionaron la crisis K-T con el impacto de un gran meteorito en la Tierra, hipótesis luego ampliamente aceptada. El nivel correspondiente al límite K-T se caracteriza por anomalías de elementos siderófilos (Schmitz, 1988), de materia orgánica y de isótopos de carbono y oxígeno (Magaritz, 1989), por la presencia de tectitas, microesférulas (Izett, 1991) y cristales de minerales shockeados (Bohor et al., 1987), y por la intercalación de depósitos de tipo tsunami (Bourgeois et al., 1988) y de ceniza de incendios (Wolbach et al., 1985).

El límite K-T representa el fin de la Era Mesozoica y una línea tiempo importante para la Geología por ser un evento sincrónico global. Sus causas y consecuencias son de notable trascendencia para las ciencias de la Tierra y para la Biología. En América del Sur son escasos los perfiles donde se localizó con precisión el límite K-T, no obstante nuevas investigaciones han aportado datos para cubrir este vacío (Albertão et al., 1994; Keller et al., 1997; Sial et al., 2001; Marquillas et al., 2003, 2005; Scasso et al., 2005; entre otros).

Los resultados alcanzados en el presente trabajo muestran algunas de las semejanzas halladas en el comportamiento de los isótopos estables del material calcáreo acumulado durante el tránsito del Cretácico al Paleógeno en dos cuencas marinas de nuestro continente.

LÍMITE K-T EN LA CUENCA DEL NOROESTE ARGENTINO

Las calizas de la Formación Yacoraite del noroeste de la Argentina se acumularon durante la ingresión marina maastrichtiano-daniana. En la Formación Yacoraite aquí descrita se reconocen cuatro miembros (Fig. 1) que responden a variaciones ambientales y se caracterizan tanto por la litología como por los valores isotópicos (Marquillas et al., 2005; en prensa). El Miembro Amblayo basal está compuesto por calizas dolomíticas y calizas de alta energía con δ^{13} C positivo (+2‰_{V-PDB}). En el techo del miembro se observa un salto isotópico en el δ^{13} C (-5‰) probablemente vinculado con un descenso del nivel del mar. El Miembro Güemes, arenoso, posee calizas con δ^{13} C negativo (-2‰) controlado por el descenso en la productividad orgánica y por cambios en la composición del carbonato. Las calizas isotópicamente más livianas son calcíticas y poseen mayor contenido de elementos terrígenos. El Miembro Alemanía, compuesto por calizas dolomíticas y pelitas, representa un regreso a las condiciones marinas y muestra un paulatino aumento isotópico hasta asemejarse al Miembro Amblayo. El Miembro Juramento que consta de caliza estromatolítica, muestra variaciones isotópicas que estarían relacionadas con los dos ciclos de somerización bien definidos del miembro.

LÍMITE K-T EN LA CUENCA DE PERNAMBUCO-PARAÍBA

Durante el Cretácico más Tardío y el Paleógeno en la cuenca de Pernambuco-Paraíba del nordeste de Brasil, se acumularon las calizas de las Formaciones Gramame y María Farinha (Fig. 2) (Mabesoone & Alheiros, 1988).

La sección superior de la Formación Gramame está compuesta por calizas de baja energía y margas con abundantes fósiles marinos que indican edad maastrichtiana, los valores de δ^{13} C son positivos y homogéneos (1,5 a 1,8‰). La Formación Maria Farinha se caracteriza por la alternancia de calizas de energía intermedia a alta (wackestone-packstone) a veces arenosas y dolomíticas y pelitas del Paleoceno (Albertão, 1993). La base de la Formación Maria Farinha está constituida un conglomerado intraformacional.

El límite K-T se identificó en la base de la Formación Maria Farinha, tanto por microfósiles (Albertão et al., 1994; Keller & Stinnesbeck, 1996) como por la existencia de un nivel anómalo en iridio (Albertão et al., 1994).

En la Formación Maria Farinha los valores isotópicos son también positivos y homogéneos (2 a 2,4‰ δ^{13} C), aunque ligeramente más altos que en la Formación Gramame. Notablemente, en la base de la Formación Maria Farinha, por debajo del límite K-T, se identificó un descenso brusco en el δ^{13} C correspondiente a la capa de conglomerado intraformacional. Este estrato posee características de un depósito de alta energía que podría interpretarse como acumulado durante un descenso del nivel del mar. Albertão y Martins (1996) lo identificaron como un depósito de tsunami vinculado con el impacto meteorítico, mientras que Stinnesbeck & Keller (1996) en



base a datos litológicos y paleontológicos lo interpretan como un depósito de mar bajo.



Figura 1. Litología y δ^{13} C de la Formación Yacoraite, río Juramento, Salta. Sh. Pelita, S. Arenisca, M. Mudstone, G. Grainstone, B. Boundstone, V. Ceniza volcánica.

El δ^{13} C muestra un descenso brusco inmediatamente antes de las anomalías de elementos transicionales (Cr-Co-Ni) donde se presume la localización del límite K-T (Fig. 1).



Figura 2. Columna estratigráfica y δ^{13} C en el techo de la Formación Grámame y base de la Formación Maria Farinha, cantera de Cimento Poty, Brasil. G. Mudstone-Wackstone, B. Packstone-Grainstone.

COMPARACIÓN ENTRE LAS SECCIONES ESTRATIGRÁFICAS

No obstante las diferencias paleogeográficas de los depósitos estudiados en Brasil y en la Argentina, ambos perfiles poseen marcados cambios litológicos cerca del nivel del límite K-T. En las dos secciones el cambio de facies está acompañado por un descenso brusco en el δ^{13} C.

Sin embargo, estas anomalías isotópicas no coinciden exactamente con la posición estratigráfica del límite K-T
en la cuenca de Pernambuco-Paraíba ni con la posición interpretada del límite en la Formación Yacoraite del noroeste de la Argentina. Por ello, se deduce que las anomalías isotópicas serían consecuencia de la variación del nivel del mar y no el resultado de la disminución en la productividad orgánica relacionada a la catástrofe del impacto meteorítico. No obstante, los cambios ambientales controlados por el descenso del nivel del mar ocurrido antes del evento K-T sí formaría parte de los sucesos que contribuyeron al stress ambiental que se generó al final del Cretácico y que concluyó con la extinción masiva.

AGRADECIMIENTOS

Esta investigación ha sido apoyada por una beca posdoctoral CNPq-CONICET de seis meses en Brasil (I.S.) y por los subsidios de los proyectos de investigación FONCyT-ANPCyT (PICT-12419) y CIUNSa-Universidad Nacional de Salta (Proyecto 1220), Argentina. Se agradece a Vilma S. Bezerra y a Gilsa M. de Santana por su participación en los análisis isotópicos de C y O en la Universidade Federal de Pernambuco (NEG-LABISE). A los estudiantes Andrés Cunha y Gilberto Gantois por su colaboración en las tareas de campo en Brasil y en la Argentina, al estudiante Javier Ceballos y al geólogo Martín Novara.

REFERENCIAS

- Albertão, G.A. 1993. Abordagem interdisciplinar e epistemológica sobre as evidências do limite Cretáceo-Terciário, com base em leituras efetuadas no registro sedimentar das bacias da costa leste brasileira. Tese Doutoral, Universidade Federal de Ouro Preto.
- Albertão, G.A. y Martins Jr., P.P. 1996. A possible tsunami deposit at the Cretaceous-Tertiary boundary in Pernambuco, northeastern Brazil. Sedimentary Geology, 104: 189-201.
- Albertão, G.A., Koutsoukos, E.A.M., Regali, M.P.S., Attreo, M.Jr., Martins Jr., P.P. 1994. The Cretaceous-Tertiary boundary in southern low-latitude regions: preliminary study in Pernambuco, northeastern Brazil. Terra Nova, 9: 366-375.
- Alvarez, L.W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H.V. 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. Science, 208: 1095-1108.
- Bohor, B.F., Modreski, P.J., Foord, E.E. 1987. Shocked quartz in the Cretaceous-Tertiary boundary clay: evidence for a global distribution. Science, 236: 705-709.
- Bourgeois, J., Hansen, T.A., Wiberg, P.L., Kauffman, E. G. 1988. A tsunami deposit at the Cretaceous–Tertiary boundary in Texas. Science, 257:1102-1104.
- Hsü, K.J. 1986. Cretaceous/Tertiary boundary event. En: Hsü, K.J. (Ed.): Mesozoic and Cenozoic Oceans, p. 75-84. Geodynamic Series 15.

- Izett, G.A. 1991. Tektites in Cretaceous-Tertiary boundary rocks on Haiti and their bearing on the Alvarez impact extintion hypothesis. Journal of Geophysical Research, 96(E4): 20879-20905.
- Keller, G., Stinnesbeck, W., 1996. Sea-level changes, clastic deposits, ans megatsunamis across the Cretaceous-Tertiary boundary. In: MacLeod, N., Keller, G. (Eds.), Cretaceous-Tertiary Mass Extinctions: Biotic and Environmental Change. Norton, London, pp. 415-449.
- Keller, G., Adatte, T., Hollis, C., Ordóñez, M., Zambrano, I., Jiménez, N., Stinnesbeck, W., Aleman, A., Hale-Erlich, W. 1997. The Cretaceous/Tertiary event in Ecuador: Reduced biotic effects due to eastern boundary current setting. Marine Micropaleontology, 31: 97-133.
- Magaritz, M. 1989.¹³C minima follow extintion event: a clue to faunal radiation. Geology, 17: 337-340.
- Marquillas, R.A., del Papa, C.E., Sabino, I.F., Heredia, J., 2003. Prospección del límite K/T en la cuenca del Noroeste, Argentina. Revista de la Asociación Geológica Argentina 58 (2): 271-274.
- Marquillas, R.A., del Papa, C.E., Sabino, I.F. 2005. Sedimentary aspects and paleoenvironmental evolution of a rift basin: Salta Group (Cretaceous – Paleogene), northwestern Argentina. International Journal of Earth Sciences, 54: 94-113.
- Marquillas, R.A., Sabino, I.F., Sial, A., del Papa, C.E., Ferreira, V., Matthews, S. En prensa. Carbon and oxygen isotopes of Maastrichtian-Danian shallow marine carbonates: Yacoraite Formation, northwestern Argentina. Journal of South America Eath Sciences.
- Mabesoone, J.M., Alheiros, M.M. 1988. Origem da bacia sedimentar costeira Pernambuco-Paraíba. Revista Brasileira de Geociências, 18(4): 476-482.
- Scasso, R.A., Concheyro, A., Kiessling, W., Aberhan, M., Hecht, L., Medina, F.A., Tagle, R. 2005. A tsunami deposit at the Cretaceous/Paleogene boundary in the Neuquén Basin of Argentina. Cretaceous Research, 26: 283-297.
- Schmitz, B. 1988. Origin of microlayering in worldwide distributes Ir-rich marine Cretaceous/Tertiary boundary clays. Geology 16: 1068-1072.
- Sial, A.N., Ferreria, V.P., Toselli, A.J., Parada, M.A., Aceñolaza, F.G., Pimentel, M.M., Alonso, R.N. 2001. Carbon and oxygen isotope compositions of some Upper Cretaceous– Paleocene sequences in Argentina and Chile. International Geology Review, 43: 892-909.
- Stinnesbeck, W., Keller, G.A. Environmental changes across the Cretaceous-Tertiary boundary in northeastern Brazil. In: MacLeod, N., Keller, G. (Eds.), Cretaceous-Tertiary Mass Extinctions: Biotic and Environmental Change. Norton, London, pp. 451-469.
- Wolbach, W.S., Lewis, R.S., Anders, E. 1985. Cretaceous extintions: evidence for wild fires and search for meteoritic material. Science, 230: 167-170.

TWO NEOPROTEROZOIC CAP CARBONATES IN THE STATES OF SERGIPE AND BAHIA, NORTHEASTERN BRAZIL: C- AND Sr-ISOTOPES AND MERCURY AS PALEOCLIMATIC TRACER

Sial¹, A.N., Ferreira¹, V.P., Silva Filho², M.A. da, Gaucher³, C.; Lacerda⁴, L.D.; Silva Filho⁴, E.V.; Pimentel⁵, M.M. and Gantois¹, G.B.

1. NEG-LABISE, Dept. de Geol. UFPE, C.P. 7852, Recife, 50670-000, Brasil, sial@ufpe.br

2. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais – CPRM, Recife, Brasil

3. Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Iguá 4225, 11400 Montevideo, Uruguay

4. Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói-RJ, 24020-007, Brasil

5. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 70910-900. Brasília-DF, Brasil

Keywords: cap carbonates, carbon isotopes, Sr isotopes.

INTRODUCTION

The Neoproterozoic Sergipano belt is located in the states of Sergipe, Alagoas and Bahia, northeastern Brazil. Two cycles of sedimentation at a passive continental margin have been recognized, both with a continental to shallow marine, basal siliciclastic megasequence, overlain by a carbonate sequence (D'el Rey da Silva, 1999). The lower siliciclastic megasequence is represented by the Juetê (arkosic sandstone, conglomerate lenses, diamictites), Itabaiana (conglomerates, quartzites, metasiltites) and Ribeirópolis Formations (silty phyllites, metagreywackes, pebbly phyllites, diamictites) and the lower carbonate megasequence, by the Acauã and Jacoca Formations. These two megasequences form the Estância-Miaba Group. The upper siliciclastic megasequence (Simão Dias Group) is represented by the Lagarto-Palmares, the Jacaré and the Frei Paulo Formations and is overlain by metasediments of the Vaza Barris Group that comprises diamictites of the Palestina Formation and the upper carbonate megasequence (Olho D'Agua Formation).

The Jacoca, the Acauã (older) and the Olho D'Agua (younger) Formations are probable cap carbonates. The depositional and temporal picture deduced from these carbonate Formations, to the eastern of the Tucano basin, based on C and Sr isotopes (Sial et al., 2003) requires a confirmation from the western extension of the belt (to the west of the Tucano basin), state of Bahia, where large amount of carbonates equivalent to the Jacoca and Olho D'Água carbonates are known since long ago (Jordan, 1971). With this purpose, we have sampled carbonates of the Acauã Formation near Euclides da Cunha town (São Gonçalo Farm), at Patamuté town, and Serra da Borracha further north, besides carbonates near the Rosário village, that are likely correlated to the Olho D'Água Formation. About 110 carbonate samples were analyzed for C and O isotopes and most of them were also analyzed for major and trace elements. About 30 of these samples were analyzed for Sr isotopes.

REGIONAL GEOLOGY

The Acauã Formation overlies the Juetê Formation and unconformably the basement gneiss (D'el Rey da

Silva, 1999). It consists of basal limestone, dolomite, calci-argillite with limestone lenses and layers of limestone and dolostones with intercalations of red sandstone and green argillite. The Jacoca Formation pebbly phyllites/conglomerates overlies of the Ribeiropolis Formation and comprises two lithofacies: metacarbonates and a mixed lithofacies of metasiliciclastics and metacarbonates (D'el Rey da Silva, 1995). The metasedimentary carbonates exhibit <300m exposures and the typical section of the Jacoca Formation starts with a thick layer of laminated white to gray, 1-3cm thick beds of dolostones containing pyrite and chalcopyrite. This is followed upsection by a 15m-thick layer of laminated dolostones, and dark gray to black phyllites and about 10m thick of massive dolostones. This unit is overlain by a 40m thick sequence of gray limestones, calcarenites and dark gray to black phyllites and finally by a sequence of gray metadolostones, 200m thick.

All of these rocks spread continuously across the craton margin into the Sergipano belt where they occur around the Itabaiana and Simão Dias basement domes and are overlain by a metadiamictite formation and a metacarbonate formation of the upper megasequence. According to D'el Rey da Silva (1999), basement and cover underwent the same Neoproterozoic compressive deformation under sub-greenschist facies.

The upper silicilastic megasequence (Simão Dias Group) is represented by mudstones, siltstones, sandstones and lithic wackes (Lagarto-Palmares Formation), metasiltites to meta-sandstones (Jacaré Formation) and silty phyllites with intercalations of metasandstones, metacarbonates and wackes (Frei Paulo Formation). Metasediments of the Vaza Barris Group (diamictites of the Palestina Formation and the upper carbonate megasequence) overlie the upper siliciclastic mega-sequence.

The thick Olho D'Agua Formation is composed of a sequence of marbles and interbedded green, calcareous chlorite-schists and silty phyllites of the Vaza Barris Group and overlies the thick diamictites, pebbly metagreywackes of the Palestina Formation. Marble beds are interbedded with blue to black, fine-grained metalimestone and gray metadolostone. Individual marble beds vary from one to 40m thick in the lower part of the Formation with only local one meter-thick beds in the upper part. Thicker and more abundant carbonate beds are observed in the south limb of the Pinhão anticline. The thick carbonates around the Simão Dias dome pass upward into supertidal-intertidal facies with oolites, and wave-reworked structures indicating a near shore environment (D'el Rey da Silva, 1995).

C AND O ISOTOPES

Eastern portion of the Sergipano belt (state of Sergipe)

Thirty-one samples of Jacoca carbonates were stratigraphically sampled from a section along the Vaza Barris River (Capitão farm) for almost 70m. C and O isotopes were analyzed at the stable isotope Laboratory (LABISE), Recife, Brazil, using a conventional high vacuum extraction line and a SIRA II mass spectrometer.

The δ^{13} C values vary from -3.0 to -8‰_{PDB}, with majority of values ~ -4‰_{PDB}. The δ^{18} O values are mostly ~ -8‰_{PDB} (Fig. 1). C- and O-isotope oscillations are more intense at the first 5 to 10m from the base of this section. Strong oscillations are also observed in Mg/Ca, Si, Fe, Mn and Rb in this portion of this profile. Mn/Sr is <0.5, which suggests that it is likely that the examined C- and O-isotope record is rather primary. Very high Sr values (above 1000ppm in some cases) suggest that aragonite was formed and later converted to calcite.

The δ^{13} C values for twenty-one carbonate samples from the Acauã Formation stratigraphically collected at Brejinho Farm, 10 km southeast from Lagarto village, tend also to group ~ -4‰_{PDB}. The δ^{18} O values spread within the same range as for Jacoca carbonates, with stronger oscillation of values upsection. Mn/Sr ratios are always <7 suggesting that these isotope values are near primary. The C-isotope behavior of the Acauã and Jacoca sequences confirms the assumption made by Del Rey (1995) that these carbonates of the Acauã and Jacoca Formations were deposited simultaneously. If the O- and C-isotope variations are compared to the temporal δ^{13} C and δ^{18} O variation curves of Jacobsen and Kaufman (1999), they point to probable depositional age ~740Ma.

Five samples from a 10m-thick (meta) marl to marly carbonate lens intercalated in phyllites of the Frei Paulo Fm., which underlies Palestina diamictites were collected north of the Pinhão village. The δ^{13} C values vary from +3 to +8‰_{PDB} and δ^{18} O values from -9 to -6 ‰_{PDB}. This isotope behavior suggests a carbonate deposition between the lower (740-750 Ma) and upper (720 Ma) Sturtian glacial events, probably ~730 Ma.

The Olho D'Agua Formation is formed by marbles and interbedded calcareous chlorite-schists and silty phyllites of the Vaza Barris Group and overlies the diamictites, pebbly metagreywackes of the Palestina Formation. About 120 samples of Olho D'Água carbonates were collected, starting from the contact with the Palestina diamictite/pebbly metagreywackes (Fig. 2). Basal marly and dolomitic carbonates, near the contact with Palestina diamictites (first 50m of the section), display strong oscillations of δ^{13} C values with values as low as -4.7‰_{PDB}, increasing upsection (0 to 1‰_{PDB}). Towards the top of the sequence, $\delta^{13}C$ values change dramatically to ~ $+8\%_{PDB}$ (values as high as $+10\%_{PDB}$ are occasionally found). This vigorous isotope fluctuation suggests that environmental conditions during deposition at the base of this sequence were in contrast to those for carbonates at the top, allowing for an enormous C-isotope oscillation. This δ^{13} C trend, in which negative values are abruptly replaced by strong positive excursion is typical of Sturtian post-glacial cap carbonates (Kennedy, 1996, Hoffman and Schrag, 2002), suggests that Palestina diamictites are correlatable to Upper Sturtian glacial episode (720-725Ma). The δ^{18} O values vary from -7 to -10 ‰PDB, a range typical for carbonates deposited in this Sturtian interval. Three minor negative excursions in the top portion of this section are, perhaps, the result of sealevel oscillation.

Western portion of the Sergipano belt (state of Bahia) The Acauã Formation.

Sixteen samples from the Acauã Formation were stratigraphically collected from a 30m-thick outcrop of dolostones overlying diamictites of the Juetê Formation at the São Gonçalo Farm about 32 km from Euclides da Cunha town, Bahia. The dolostones show hummocky and, locally, pseudo-tepee structures at its basal portion, and a lamination, whose spacing gradually decreases upwards (from about 10cm to 1 cm). At about 7 m from the base, 1cm thick clay layers are interlayered with the dolostones. These carbonates rest directly on a diamictite which shows boulders (granite, orthogneiss, phyllite, quartz) some of which cross the contact (dropstones) with a Fe-rich claystone layer within this matrix-supported psephyte. The δ^{13} C values start at ~ -5‰_{PDB} and gradually increases to -3‰ at about 15 m above while the δ^{18} O values vary from ~ -4.5‰_{PDB} to about -6.5 upsection. Mn/Sr <0.6 and lack of co-variance between δ^{13} C values and Mn/Sr suggest that these isotopic values are rather primary.

At Patamuté town, 19 samples were stratigraphically collected from a carbonate succession that rests on a psephyte, whose matrix is slightly sand-rich. Buff dolostones rests on this diamictite and are followed upsection by white dolostones, gray marls calcareous phyllite and finally by gray to yellow limestone. The δ^{13} C values start with values around -5‰ and decreases gradually down to -9‰, while δ^{18} O values start with about -10‰_{PDB.} Mg/Ca ratios are greater at the basal portion of this section and about 7m, it dramatically decreases. The Mn/Sr ratios are usually <10, which favor near primary values.

At the Borracha Hill (Serra da Borracha), ten samples of carbonates were stratigraphically collected from the base of the carbonate section, which overlies one-meter thick diamictite bed that rests directly on metamorphic rocks of the crystalline basement. This section is more proximal than the one near Patamuté town, described above. About 0.5m thick dolostone rests on the diamictite and shows an erosional surface, which is covered by limestones that exhibit hummocky and slump structures. There are clear signs of high instability





during the deposition of this carbonate section. The δ^{13} C values tend to be very homogeneous with values pretty close to -5‰_{PDB}, while the δ^{18} O values are ~ -10‰_{PDB}. Mn/Sr ratios are usually below 2 in support of near primary isotopic values.

The three sections of the Acauã Formation to the western of the Tucano basin, here examined, conform the descriptions of Neoproterozoic cap carbonates worldwide, with dolostones at the base resting on diamictites and with $\delta^{13}C$ values close to -5‰_{PDB} (within the $\delta^{13}C$ range for the mantle) which reinforces the role of mantle-derived CO₂ from volcanoes leading to greenhouse effect after the snowball phenomenon.

The Olho D'Água Formation

A section of this Formation was made in the road between the Rosário and Cocorobó villages, Bahia, and 18 samples have been collected and analyzed for C, O and Sr isotopes. In this section, one has an intercalation of limestones with siltites, where the carbonate lenses show variable thickness. These carbonates have been deposited on top of a diamictite of the Palestina Formation (pebbles, boulders and blocks of granite, gneiss, black phyllite, black silexite, and greenish quartz besides gray limestones, are common in this psephyte). The δ^{13} C values start with slightly negative values (~ -2‰) and that about 10 m from the base, values change dramatically and forms a well-defined plateau ~ +9, while the δ^{18} O values vary from -10 to -12‰_{PDB.} Mn/Sr ratios are mostly <1 and favor primary to near primary isotopic values.

Sr ISOTOPES

Three carbonate samples from the Jacoca Formation and three from the Olho D'Água Formation were analyzed for Sr isotopes and results have been reported by Sial et al. (2003). These two Formations display similar Sr-isotope ratios, Jacoca averaging 0.707974 and Olho D'Água, 0.707922, in the eastern portion of the Sergipano belt. In addition, in the present study, 24 carbonate samples were analyzed for Sr isotopes at the University of Brasilia, Brazil, being 22 from the Acauã Formation (6 samples from the São Gonçalo Farm, 6 from the Borracha Hill, 10 from Patamuté) and 6 from the Olho Dágua Formation in the western portion of the Sergipano belt (section between Rosario and Cocorobó villages).

The 87 Sr/ 86 Sr ratios for the Acauã carbonates at the Borracha Hill vary from 0.70717 to 0.70732, except for two samples that exhibit much higher values (>0.7100). Carbonates from the Patamuté section exhibit values in the range 0.70751 to 0.70937, while those at the São Gonçalo Farm are rather high (all samples are dolostones) between 0.70942 and 0.71099. For the Olho D'Água carbonates from the western portion of the belt, Srisotopes ratios vary from 0.70753 to 0.70828.

A temporal variation of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr in Neoproterozoic carbonates compiled by Jacobsen and Kaufman (1999) using screened database (Siberian Canada, Namibia, Svalbard and Greenland) from best-preserved marine

limestone samples, improved the ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr record for the late Neoproterozoic to Early Cambrian.

If one compares the average ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr for the Olho D'Água Formation carbonates with the⁸⁷Sr/⁸⁶Sr temporal variation curve by Jacobsen and Kaufman (1999), it is in good agreement with values reported for seawater at ca. 720 Ma supporting what was deduced from C isotopes. The average ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr for the Jacoca carbonates, however, it is a bit too high for the seawater at ca.740 Ma, age inferred from the C-isotope signatures, discussed above. In the compilation made by Jacobsen and Kaufman (1999), however, the temporal variation curve for ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr around 740 Ma is not so well constrained.

MERCURY AS A PALEOCLIMATIC TRACER

Detailed investigation on the distribution of mercury in lake sediments in the Upper Rio Negro region of the Brazilian Amazon (Santos et al., 2001) suggested that this element may be a powerful tool for the interpretation of paleoclimatology and paleoecology. This assertion was based on the fact that mercury accumulation rate is found to be larger by a factor of three in sediments deposited in a layer in Lagoa da Pata Basin after the last glacial maximum than in a layer deposited before that. Thus, in regions where the geological background of mercury is negligible, mercury archived in sediments may be useful for interpretation of the paleoclimatology.

In the Snowball Earth hypothesis (Hoffman and Schrag, 2002) it is assumed that mantle-derived CO_2 would be transferred by volcanism to the terrestrial atmosphere and it is high concentration would provoke melting of ice and deposition of cap-carbonates on top of glacial diamictites. This volcanism may also allow for higher concentrations of mercury in the base of cap-carbonates after the ice melting. To investigate this possibility, we made a preliminary survey with carbonate samples, from the Acauã and Jacoca Formations, stratigraphically collected, and that had been analyzed for C and O isotopes. A total of 53 samples were analyzed for mercury.

Acauã Formation

Among all the localities sampled, the profile at São Gonçalo Farm is the only one where a sharp contact between the diamictite and the cap dolostone is visible in the field. A sample collected at a few centimeters above the contact yielded a value of 30 ng Hg/g. The mercury chemostratigraphic curve shows a fluctuation upsection, with a total variation from 11 to 26 ng g⁻¹ (avg. 19 ± 5). At Serra da Borracha, a slight increase of mercury concentration was observed in the top of the profile (total variation from 10 to 28 ng g⁻¹, avg. 15± 5), while at the Patamuté profile, there is a more uniform behavior with values around 11 ng g⁻¹ with a marked increase to 41 ng g-1 at about 8m from the base where gray marks changes to carbonatic phyllite.

At Brejinho, 10 km southeast from Lagarto, Sergipe, mercury contents from samples of the Acauã Fm. are similar to what was observed in the 3 profiles above described.

Jacoca Formation

At Jacoca Farm, 8 samples were analyzed, 3 of them at the very bottom of the section, near the Vaza Barris River. Two samples showed mercury contents of 281 and 194 ng g⁻¹ much higher, by a factor of 10, if compared to the rest of this profile (avg. 20ng.g⁻¹). These samples are limestones finely interlayered with phyllites. The association of higher contents of mercury to carbonates finely interlayered with more terrigenous sediment suggests that mercury originated from volcanism has been leached from the land surface and deposited along argillaceous carbonates.

CONCLUSIONS

C isotopes suggest that Jacoca-Acauã Formations were deposited ~740Ma, on top of diamictites (Ribeiropolis, Jacarecica Formations) correlatable, perhaps, to the lower Sturtian glaciation episode. Values of $\delta^{13}C \sim -4\%_{PDB}$ are observed in both Formations and no positive δ^{13} C value was recorded, although only about 70m of carbonates of this Formation were examined. Metacarbonate lenses of the Frei Paulo Formation show positive $\delta^{13}C$ values (average +5‰_{PDB}) and, based on the temporal δ^{13} C variation curve compiled by Jacobsen and Kaufman (1999) a depositional age of ~720-725 Ma may be inferred. Olho D'Agua carbonates seem to have been deposited after the Upper Sturtian glaciation, between 700 and 720 Ma. A large effort has been done to precisely date the Neoproterozoic glaciations (Hoffman et al., 2004; Fanning et al. 2004; Zhou et al., 2004; Calver et al., 2004). When a good agreement on the ages of these Neoproterozoic glaciations is reached, Jacobsen and Kaufman (1999) compilation curve for the temporal variation of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr will be slightly adjusted and, therefore, ages inferred here will be slightly adjusted too.

As to the use of mercury as a paleoclimatic tracer in cap carbonates the very high contents observed in carbonates to carbonatic phyllites of the Jacoca Fm. may result from volcanism that followed the snowball event. However, a much detailed study is necessary before one can assume the usefulness of mercury as a tracer of glacial events.

REFERENCES

- Calver, R. C., Black, L.P., Everard, J.L. and Seymour, D.B., 2004. U-Pb zircon age constraints on late Neoproterozoic glaciation in Tasmania. Geology, 32(10), 893-896.
- D'el Rey Silva, L.J.H. (1995) The evolution of basement gneiss domes of the Sergipano fold belt (NE Brazil) and its importance for the analysis of Proterozoic basins. Journal South American Earth Sciences 8 (3/4), 325-340.
- D'el Rey Silva, L.J.H. (1999). Basin in-filling in the southerncentral part of the Sergipano Belt (NE Brazil) and implications for the evolution of Pan-African/Brasiliano cratons and Neoproterozoic sedimentary cover. Journal of South American Earth Sciences 4-5 (2), 1-18.
- Fanning, C.M. and Link, P.K., 2004. U-Pb SRIMP ages of Neoproterozoic (Sturtian) glaciogenic Pocatello Formation, southeastern Idaho. Geology 32(10), 881-884.
- Hoffman, P.F. and Schrag, D.P., 2002. The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. Terra Nova 14, 129-155.
- Hoffmann, K.H., Condon, D.J., Bowring, S.A. and Crowley, J.L, 2004. U-Pb zircon date from the Neoproterozoic Ghaub Formation, Namibia: constraints on Marinoan glaciation. Geology 32 (9), 817-820.
- Jacobsen, S.B. and Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. Chemical Geology 161, 37-57.
- Jordan, H., 1971. The late Precambrian Synclinorium of Curaçá (Brazil). Geol. Jb. 88: 617-628.
- Kennedy, M.J., 1996. Stratigraphy, sedimentology, and isotopic geochemistry of Australian cap dolostones: deglaciation, δ^{13} C excursions, and carbonate precipitation. Jour. Sed. Research 6, 1050-1064.
- Santos, G.M., Cordeiro, R.C., Silva Filho, E.V., Turcq, B., Lacerda, L.D., Fifield, L.K., Gomes, P.R.S., Hausladen, P.A., Sifeddine, A., Albuquerque, A.L.S., 2001. Chronology of the atmospheric mercury in Lagoa da Pata basin, upper Rio Negro region of Brazilian Amazon. Radiocarbon, 43(2B):801-808.
- Sial, A.N., Ferreira, V.P. and Santos, V.H., 2002. C- and Oisotope compositions of the JAcoca and Olho D'Água cp carbonate sequences, Sergipe, northeastern Brazil. XLI Congr. Bras. Geologia, SBG, João Pessoa, p. 509.

Zhou, C., Tucker, R., Xiao, Peng, Z., Yuan, X. and Chen, Z., 2004. New constraints on the ages of Neoproterozoic glaciations in south China. Geology 32(5), 437-440.





ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO NO CALCÁRIO BARROSO, MEGASSEQUÊNCIA CARANDAÍ, SUL DE MINAS GERAIS.

Senra, A. S.¹; Sial, A. N.²; Paciullo, F. V. P.¹; & Ribeiro, A¹.

1. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21 949-900, Brasil. aracy@geologia.ufrj.br

2. Universidade Federal de Pernambuco, 50 670-000, Brasil. ans@ufpe.br

3. Universidade Federal do Rio de Janeiro, <u>fabio@geologia.ufrj.br</u>

4. Universidade Federal do Rio de Janeiro, andre@geologia.ufrj.br

Palavras-chaves: isótopos estáveis, calcários, mesoproterozóico.

INTRODUÇÃO

As sequências Barroso, pelito-carbonática e Prados, essencialmente pelítica, constituem a Megassequência Carandaí. Estas unidades afloram na zona de antepaís do São Francisco, pouco deformadas em fácies xisto-verde com biotita. Constituem um sinformal inclinado para SW desde Carandaí até São João del Rei (Fig. 1). Aparecem em discordância sobre embasamento granito-greenstone arqueano/paleoproterozóico е unidades paleoproterozóicas da Megassequência São João del Rei, e são cobertas por unidades neoproterozóicas da Megassequência Andrelândia (Fig. 1; Senra, 2002; Ribeiro et al., 2003). Dados de Sm-Nd em diques máficos pré-Carandaí e zircões detríticos na Megassequência Andrelândia (Valladares et al., 2004; Valeriano et al.; 2004) sugerem o intervalo entre 1,3 e 1,0 Ga para a deposição das seguências Barroso e Prados.

Este trabalho mostra um perfil de isótopos estáveis de carbono e oxigênio nos calcários da Sequência Barroso, expostos na pedreira da Mineração Tupi, em Pedra do Sino, Carandaí.

SEQÜENCIA DEPOSICIONAL BARROSO

Esta unidade é constituída na base por metadiamictitos e filitos cinzentos discordantes sobre o embasamento. No topo ocorre uma sucessão carbonática, com cerca. de 250 m de espessura, que representa o trato de mar alto sobre os filitos e embasamento. A discordância de topo é uma superfície paleokárstica coberta por pelitos da Sequência Prados (Andreis et al., 2000).

A sucessão carbonática é constituída por camadas delgadas a espessas de calcários brancos e cinzentos com interlaminações margosas cinzentas ou ricas em biotita dando origem ao biotita filito carbonático. No topo ocorrem camadas espessas de calcários e escassas interlaminações pelíticas. A sucessão é interpretada como depósito de plataforma carbonática numa bacia intracratônica (Senra et al., 2004).

ANÁLISES ISOTOPICAS

Através de perfis quimioestratigráficos em calcários e mármores foram reconhecidas variações seculares nos níveis de carbono e oxigênio de paleomares proterozóicos. Esses perfis registram condições químicas da água marinha durante a sedimentação carbonática e permitem correlações com unidades que mostram semelhantes características quimioestratigráficas (Kaufman & Knoll, 1995; Santos et al., 2000; Silva et al., 2005).

Parte desta técnica, ou seja, perfís de isótopos estáveis de carbono e oxigênio, foi utilizada nos calcários da Sequência Barrroso na pedreira da Mineração Tupi em Pedra do Sino, Carandaí. Foram analisadas 11 amostras coletadas numa seção transversal ao acamamento, em intervalos de 15 metros. São rochas com cerca de 97% de calcita e 3% de muscovita, clorita, biotita e minerais opacos. Os resultados obtidos para $\delta^{13}C_{\text{PDB}}$ mostram um valor acentuadamente positivo, porém com forte oscilação (Fig. 2). De maneira geral revelam um leve aumento do $\delta^{13}C_{PDB}$ da base para o topo da seção, de +7,58‰ à +9,24‰. A primeira oscilação ocorre da amostra 3 para a 4 quando os valores caem de +7,93‰ para -0,37‰, respectivamente. Esse valor passa para +1,97% na amostra 5 e sobe para +8,2% na amostra 6. Cai novamente, na amostra 7, para +1,4‰, voltando a atingir patamares de ca. +9,30‰ nas últimas três amostras (Fig. 2).

Os valores de $\delta^{18}O_{PDB}$ mostram uma menor variação. Os dados oscilam de -5,24‰ a -9,92‰ com ligeiro aumento em direção ao topo da seção.

DISCUSSÕES

Os resultados são muito variados. Comparando com dados existentes (Santos et al., 2000) para o intervalo pressuposto de sedimentação, existe uma discrepância, principalmente quanto aos valores obtidos para o $\delta^{13}C_{PDB}$. Geralmente os valores de $\delta^{13}C_{PDB}$ obtidos para o Mesoproterozóico são mais baixos, em torno de 0% (Santos et al., 2000; Lindsay & Brasier, 2000; Buick et al., 1995). Esses valores tendem a ser mais positivos em casos onde a diagênese, o metamorfismo ou processos de descarbonatação atuaram (Melezhik et al., 2001) ou durante a passagem do Meso para o Neoproterozóico (Santos et al., 2000). Para esta sucessão, se interpreta os valores positivos como resultado da presença de fluídos durante metamorfismo brasiliano que atingiu essas rochas. Os resultados de $\delta^{18}O_{PDB}$, são mais compatíveis com os encontrados na literatura e sugerem condições semelhantes de sedimentação às ocorridas na sedimentação do Grupo Paranoá (Santos et al., 2000).









Figura 2 - Valores de δ^{13} C e δ^{18} O para os metacalcários da Seqüência Barroso, Carandaí, Minas Gerais.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE) do Departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco pela realização das análises isotópicas.

A Mineração Cimento Tupi – Pedra do Sino – pela concessão da coleta das amostras

REFERÊNCIAS

- Andreis, R. R.; Paciullo, F. V. P.; Ribeiro, A. 2000. Proterozoic paleokarst in the Barroso Formation, southern of Minas Gerais State, Brazil. Congr. Int. Geol.,31st, Rio de Janeiro, RJ, 2000. Resumos
- Buick, R.; Marais, D. J.; Knoll, A. H. 1995. Stable isotopic compositions of carbonates from the Mesoproterozoic Bangmall Group, Northwestern Austrália. Chemical Geology 123 (1995) 153-171.
- Silva, J. C.; Sial, A. N.; Ferreira, V. P.; Pimentel, M. M. 2005. C-and Sr-isotope stratigraphy of the São Caetano Complex, Northeastern Brazil: a contribuition to the study of the Meso-Neoproterozoic seawater geochemistry. Anais da Academia Brasileira de Ciências (2005) 77 (1):137-155
- Kaufman, A. J. & Knoll, A. H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. Precambrian Research 73 (1995) 27-49.
- Lindsay, J. F. & Brasier M. D. 2000. A carbon isotope reference curve for ca. 1700-1575 Ma, McArthur and Mount Isa Basins, Nothern Austrália. Precambrian Research 99 (2000) 271-308.
- Melezhik, V. A.; Gorokhov, I. M. Fallick, A. E. Gjelle, S. 2001. Stroncium and carbon isotope geochemistry applied to dating of carbonate sedimentation: an example from highgrade rocks of the Norwegian Caledonides. Precambrian Research 108 (2001) 267-292.
- Ribeiro, A., Paciullo, F. V. P., Noce, C. M., Valeriano, C. M.V., Valença, J.G., Ávila, C. A., Trouw, R. A. J. & Silva, M. A. 2003. Folha São João Del Rei. Geologia e recursos minerais do sudeste mineiro. Projeto Sul de Minas-Etapa I (COMIG-UFMG-UFRJ-UERJ), Companhia Mineradora de Minas Gerais, 2003; Vol. III:521-622
- Santos, R. V.; Alvarenga, C. J. S.; Dardenne, M. A.; Sial, A. N. & Ferreira, V. P. 2000. Carbon and oxygen isotope profiles across Meso-Neoproterozoic limestones from central Brazil: Bambuí and Paranoá Groups. Precambrian Research 104 (2000) 107-122.
- Senra, A. S. 2002. Mapeamento geológico-estrutural dos metassedimentos proterozóicos da área entre Carandaí e

Prados, Minas Gerais. Tese de Mestrado, IGEO-UFRJ, Rio de Janeiro, 63p.

- Senra, A. S. Paciullo, F. V. P.; Ribeiro, A. & Trouw, R. A. J. 2004. Estratigrafia da Megasseqüência Carandaí, sul de Minas Gerais. Congr. Bras. Geol., 42, Araxá, MG, 2004. Anais ... S02 – 204.
- Trouw, R. A. J.; Heilbron, M.; Ribeiro, A.; Paciullo, F. V. P.; Valeriano C. M.; Almeida, J. C. H.; Tupinambá, M.; Andreis, R. R. 2000. The central segment of the Ribeira Belt. Congr. Int. Geol.,31st, Rio de Janeiro, RJ, 2000. Tectonic Evolution of South America, 287-310.
- Valladares, C. S.; Machado, N.; Heilbron, M. & Gauthier, G. 2004. Ages of detrital zircon from siliciclastic successions south of the São Francisco Craton, Brazil: implications for the evolution of Proterozoic basin.. Gondwana Research (2004) Japão, V7, N4, 913-921.

Valeriano, C. M.; Machado, N.; Simonetti, A.; Valladares, C.

S.; Seer, H. J. & Simões, L. S. A. 2004. U–Pb geochronology of the southern Brasília belt (SE-Brazil): sedimentary provenance, Neoproterozoic orogeny and assembly of West Gondwana. Precambrian Research, 130 1-4 (2004) 27-55.





ISÓTOPOS DE CARBONO E OXIGÊNIO ATRAVÉS DO MAASTRICHTIANO E PALEOCENO DA BACIA DA PARAÍBA, NE DO BRASIL

Barbosa J.A.¹, Sial, A.N.² Ferreira, V.P.³, Neumann, V.H.⁴

 PPGeo-UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cid. Univ. 50740-530, barboantbr@yahoo.com.br. 2, 3. NEG/LABISE, C.P. 7852, Recife, PE. 50670-000, ans@ufpe.nr, valderez@ufpe.br
DGEO-UFPE, Av. Acadêmico Hélio Ramos, s/n, Cid. Univ. 50740-530, neumann@ufpe.br.

Palavras-chave: Bacia da Paraíba, Isótopos estáveis, Limite Cretáceo-Terciário.

INTRODUÇÃO

A Bacia da Paraíba ocupa a faixa costeira dos estados de Pernambuco e da Paraíba, limitada ao sul pela Zona de Cisalhamento Pernambuco e ao norte, Pelo Alto de Mamanguape (Fig. 1) (Barbosa, 2004).



Figura 1 – Localização da Bacia da Paraíba e sua divisão em sub-bacias (Barbosa *et al.*, 2003).

A coluna sedimentar da bacia comporta uma seqüência continental-transicional (formações Beberibe e Itamaracá) que abrange o Coniaciano?-Campaniano, e uma seqüência marinha (formações Gramame e Itamaracá) que abrange o Maastrichtiano-Paleoceno (Barbosa *et al.*, 2004). Nesta bacia encontra-se o único registro aflorante e bem preservado da passagem Cretáceo-Terciário (K-T) localizado no Brasil (Albertão *et al.*, 1994).

A Bacia da Paraíba foi dividida em sub-bacias, devido a ocorrência de estruturas orientadas em direção geral E-W e NE que condicionaram a evolução da faixa costeira (Mabesoone & Alheiros, 1993; Barbosa *et al.*, 2003). Os estratos paleocênicos ocorrem apenas na Sub-bacia Olinda (Barbosa, 2004), região que está localizada entre as cidades de Recife e o vale do rio Goiana (Fig. 2). É nesta região que também aflora a passagem Cretáceo-Terciário. Este trabalho apresenta uma avaliação do comportamento das curvas de δ^{13} C e δ^{18} O elaboradas a partir de uma amostragem de toda a seção marinha que corresponde ao Maastrichtiano e ao Paleoceno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram coletadas amostras em duas minerações ao longo da Sub-bacia Olinda, na Mina Poty e na Mina Itapessoca (Fig. 2).



Figura 2 – Localização das seções amostradas na Subbacia Olinda

A seção da Mina Poty apresenta a melhor exposição do Paleoceno, além de estar ali também a melhor exposição da passagem K-T, mas neste local não é possível amostrar toda a seção maastrichtiana. A seção da Mina Itapessoca apresenta uma exposição, de praticamente, todo o Maastrichtiano conforme a análise bioestratigráfica de Lima & Koutsoukos (2002). Contudo na Mina Itapessoca não ocorrem estratos do Paleoceno. Desta forma, a amostragem destas duas áreas foi integrada de forma a compor um perfil continuo ao longo



de todo o Maastrichtiano e Paleoceno. O posicionamento estratigráfico das seções foi ajustado de acordo com dados bioestratigráficos existentes (Lima & Koutsoukos, 2002; Tinoco, 1971).

Os estratos constituem calcários e margas, bastante bioturbados, depositadas em plataforma rasa, aberta com forte influencia de estuários. A Formação Gramame foi depositada sob um trato de mar alto (*high stand*), contudo, no Maastrichtiano superior teve início uma regressão que fez aumentar a influência de terrígenos na Formação Maria Farinha. Esta regressão teve atuação diferenciada ao longo da faixa costeira da Bacia da Paraíba, e na Sub-bacia Olinda houve uma melhor preservação da seqüência sedimentar, principalmente do Paleoceno, em relação a os efeitos de erosão provocados por este evento regressivo (Barbosa, 2004; Barbosa *et al.*, 2003).

As amostras foram pulverizadas e submetidas à análise em espectrômetro de massa para a obtenção dos dados isotópicos. Algumas das mesmas amostras foram também submetidas à análise de elementos químicos através do método de Fluorescência de Raios-X. A partir da análise de elementos foi verificada a relação Mn/Sr em amostras da Mina Itapessoca (Fig. 3). Esta relação é importante, pois esta diretamente associada à preservação do sinal isotópico original (Kaufman & Knoll, 1995). Quanto menor for esta razão, mais confiáveis serão os resultados obtidos, pois a lixiviação do Sr ocorre devido a alterações primárias, e ao mesmo tempo o enriquecimento em Mn está associado à recristalização de calcita ferrosa durante eventos diagenéticos tardios (Derry, et al., 1992; Kaufman et al., 1993; Knoll et al., 1995; Jacobsen & Kaufman, 1999). Fölling & Frimmel (2002) consideraram que podem ser considerados pouco alterados carbonatos com valores de Mn/Sr < 0,5 e de δ^{18} O > -10‰ (PDB). Neste estudo os valores de Mn/Sr, encontrados nos carbonatos da Formação Gramame, são menores que 0,5 (Fig, 3), caracterizando uma boa confiabilidade para os resultados.

Os dados obtidos foram plotados em forma de curvas de comportamento e comparados com os resultados de alguns trabalhos recentes que dão ênfase à passagem Cretáceo-Terciário e as variações climáticas e bióticas ocorridas no Maastrichtiano e no Paleoceno (Li & Keller, 1998; Keller, 2001; Keller *et al.*, 2002; Keller *et al.*, 2003).

RESULTADOS

A figura 3 mostra um perfil composto, elaborado com as seções amostradas das minas Poty e Itapessoca.

A Formação Gramame, na Mina Itapessoca, exibe curvas comportadas sem variações abruptas. Contudo ocorre uma variação nos valores de oxigênio no Maastrichtiano Inferior com uma redução chegando próximo a -2,5% V-PDB (Fig. 3 seta A), passando rapidamente para -4,5% V-PDB (Fig. 3 seta B), e estabilizando em seguida os valores em torno de -3% V-PDB, até o final da seção. A variação da curva de δ^{18} O não é acompanhada de variação significativa na produtividade, revelada pela curva de carbono δ^{13} C, durante praticamente toda a seção maastrichtiana analisada na Mina Itapessoca. Os valores de carbono começam a seção em torno de +1-5‰ V-PDB, passando, gradualmente para +1‰ V-PDB, até o final da seção.

Na seção da Mina Poty vê-se o trecho que corresponde ao topo do Maastrichtiano Superior, e que se correlaciona com o topo da seção na Mina Itapessoca, sendo valores ali observados semelhantes aos encontrados no Maastrichtiano Superior da Mina Itapessoca, o que comprova a validade dos valores encontrados para a integração das duas seções. O final do Maastrichtiano é marcado por uma abrupta e forte redução nos valores de δ^{18} O, onde os valores caem de -2‰ V-PDB para -5‰ V-PDB nos dois últimos metros do Maastrichtiano (Fig. 3 seta C). Esta redução dos valores de oxigênio não é acompanhada por significativa queda dos valores de δ^{13} C, embora se observe variações em torno de +2‰ V-PDB e +1‰ V-PDB, um pouco antes e depois do limite K-T. Os valores de oxigênio sofrem no Paleoceno Inferior, logo após o limite K-T, uma elevação muito forte, indo de -5‰ V-PDB para -1,5‰ V-PDB (Fig. 3 seta D), e se estabilizando em torno de -3 no Paleoceno superior.

A curva de δ^{13} C mostra uma redução gradual a partir do limite K-T através do Paleoceno Inferior, caindo de +2‰ V-PDB para cerca de +0,8‰ V-PDB.

CONCLUSÕES

A súbita queda nos valores de oxigênio e a variação dos valores de carbono ocorrem, marcadamente, antes da passagem K-T, ainda no Maastrichtiano Superior. A abrupta redução destes valores (Fig. 3 seta C) mostra um forte aumento pontual na temperatura e sua posterior redução também de forma muito forte a partir do Paleoceno. Keller (2001) argumenta a possibilidade de que houve um impacto extraterrestre no Maastrichtiano Superior, que antecedeu o impacto da passagem K-T. Este impacto teria iniciado o evento de mortandade da biota marinha a partir de um aquecimento global muito rápido (Keller, 2001; Abramovich & Keller, 2003; Keller *et al.*, 2002). Este evento teria ocorrido 300 a 500 mil anos antes do impacto maior que marca a passagem K-T.

Na seção da Mina Poty o aumento nos valores de δ^{18} O indicam um evento de resfriamento da temperatura que se inicia após a passagem K-T e atinge o Paleoceno Inferior. Este evento pode ter sido um "inverno nuclear" desencadeado pelo grande impacto K-T somado ao que já ocorrera no Maastrichtiano Superior (Keller, 2001). Fenômenos de vulcanismo, combinados com o efeito do impacto K-T também podem ter potencializado o efeito de resfriamento pós K-T no Paleoceno (Keller, 2001; Keller *et al.*, 2003; Keller *et al.*, 2004).

O efeito da mudança abrupta do comportamento da temperatura ainda no Maastrichtiano é facilmente reconhecido na seção da Mina Poty. Keller *et al.* (2004) propôs que o impacto de Chicxulub seria o impacto do Maastrichtiano Superior, e não, o impacto da Passagem K-T, como se acredita desde a década de 1980 (Alvarez *et al.*, 1980; Alvarez et al., 1984; Alvarez, 1986).



Figura 3 – Perfil quimioestratigráfico (δ^{13} C e δ^{18} O em V-PDB) composto com as seções das minas Itapessoca e Poty

Dados que apresentam resultados semelhantes, mostrando a mudança do sinal isotópico de oxigênio antes do final do Maastrichtiano na seção da Bacia da Paraíba, já haviam sido anteriormente descritos (Sial *et al.*, 1992; Sial *et al.*, 1993).

A hipótese de vários impactos ao longo do final do Maastrichtiano e início do Daniano é hoje amplamente documentada (Keller *et al.*, 2003; Keller *et al.*, 2004; Abramovitch & Keller, 2003). A seção K-T da Bacia da Paraíba apresenta os mesmos indícios verificados em outras seções ao redor do globo com relação a modificações ambientais que precederam a o limite K-T.

AGRADECIMENTOS

A Gilsa M. Santana e Vilma S. Bezerra (NEG-LABISE), pela assistência nas análises isotópicas.

REFERÊNCIAS

- Abramovich, S. & Keller, G. 2003. Planktonic foraminiferal response to the latest Maastrichtian abrupt warm event: a case study from South Atlantic DSDP Site 525A. *Marine Micropaleontology*, **48**:225-249.
- Albertão, G. A., Koutsoukos, E. A. M., Regali, M. P. S., Attrep, Jr. M., Martins Jr, P. P. 1994b. The Cretaceous-Tertiary boundary insouthern low-latitude regions: preliminary study in Pernambuco, north-eastern Brazil. *Terra Nova* 6: 366-375.



- Alvarez, L. W., Alvarez, W., Asaro, F., Michel, H. V. 1980. Extraterrestrial cause for the Cretaceous-Tertiary extinction. *Science*, **208** (4448): 1095-1108.
- Alvarez, W., Kauffman, E. G., Surlik, F., Alvarez L. W., Asaro, F., Michel, H. V. 1984b. Impact theory of mass extinction and the invertebrate fossil record. *Science*, **223** (4641): 1135-1141.
- Alvarez, W. 1986. Toward a theory of impact crisis. *Eos*, **67**(35): 649-658.
- Barbosa, J.A. 2004. Evolução da Bacia da Paraíba durante o Maastrichtiano-Paleoceno: formações Gramame e Maria Farinha, NE do Brasil. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Dissertação de Mestrado, 230p.
- Barbosa, J.A., Souza, E.M., Lima Filho, M.F. & Neumann, V.H. 2003. A estratigrafia da Bacia Paraíba: uma reconsideração. *Estudos Geológicos*, Recife, **13**: 89-108.
- Barbosa, J. A., Souza, E. M., Lima Filho, M. Neumann, V. H. 2004a. The stratigraphic evolution of the Parafba Basin, NE Brazil, A basic analysis using sequence stratigraphy tools. *American Association of Petroleum Geologists*, Annual Meeting. Dallas. *Abstratcts* in CD Rom.
- Derry, L.A., Kaufman, A.J., Jacobsen, S.B. 1992. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, **56**(3): 1317-1329.
- Fölling & Frimmel, P.G. & Frimmel, H.E. 2002. Chemostratigraphic correlation of carbonate successions in the Gariep and Saldania Belts, Namibia and South Africa. *Basin Research*, 14: 69-88.
- Jacobsen, S.B., & Kaufman, A.J. 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. *Chemical Geology*, **161**: 37-57.
- Kaufman, A.J., & Knoll, A.H. 1995. Neoproterozoic variations in the C-isotopic composition of seawater: stratigraphic and biogeochemical implications. *Precambrian Research*, 73: 27-49.
- Kaufman, A.J., Jacobsen, S.B., Knol, A.H. 1993. The Vendian record of Sr and C isotopic variations in seawater: implications for tectonics and paleoclimate. *Earth Planetary Scientific Letters*, **120**: 409-430.
- Keller, G. 2001. The end-Cretaceous mass extinction in the marine realm: year 2000 assessment. *Planetary and Space Science*, **49**: 817-830.
- Keller, G., Addate, T., Burns, S.J., Tantawy, A. A. 2002. Highstress paleoenvironment during the late Maastrichtian to early Paleocene in Central Egypt. *Palaeogeography*, *Palaeoclimatology*, *Palaeoecology*, **187**: 35-60
- Keller, G., Stinnesbeck, W., Adatte T., Stüben, D. 2003. Multiple impacts across the Cretaceous–Tertiary boundary. *Earth-Science Reviews*, **1283**: 1–37
- Keller, G, Adatte, T., Stinnesbeck, W., Rebolled-Vieyra, M., Fucugauchi, J.U., Kramar, U., Stübem, D. 2004. Chicxulub impact predates the K-T boundary mass extinction. *Proceedings of the National Academy of Science*, **101**(11): 3753-3758
- Knoll, A.H., Grotzinger, J.P., Kaufman, A.J, Kolosov, P. 1995. Integrated approaches to terminal Proterozoic stratigraphy: an example from the Olenek Uplift, northeastern Siberia. *Precambrian Research*, **73**: 251-270.
- Li, L. & Keller, G. 1998. Maastrichtian climate, productivity and faunal turnovers in plankitic foraminifera in South Atlantic DSDP sites 525A and 21. *Marine Micropalaeontology*, **33**: 55-86
- Lima, F. H. O., & Koutsoukos, E. A. M., 2002. Calcareous nannofossil biostratigraphy in the Maastrichtian of the Pernambuco-Paraíba Basin, NE Brazil. Simpósio sobre o Cretáceo do Brasil, 6 e Simpósio sobre el Cretácico de

América Del Sur, 2. São Pedro, *Boletim de resumos*, 279-284.

- Mabesoone, J. M. & Alheiros, M. M. 1993. Evolution of the Pernambuco-Paraíba-Rio Grande do Norte Basin and the problem of the South Atlantic connection. *Geologie en Mijnbouw, Kluwer Academic Publishers*. **71**:351-362.
- Sial, A. N., Ferreira, V. P., Mariano, G., Chaves, N. S., Almeida J. A. C. 1992. Isótopos de carbono e oxigênio em calcários Gramame e Maria Farinha, Pernambuco: uma contribuição ao estudo da transição Cretáceo-Terciário. Congresso Brasileiro de Geologia, 37, São Paulo. *Anais*, 465-467.
- Sial, A. N., Ferreira, V. P., Chaves, N. S. 1993. Isótopos estáveis de carbono e a transição Cretáceo-Terciário no Brasil. Anais do XV Simpósio de Geologia do Nordeste, 15, Natal. Anais, 44-45.
- Tinoco, I. M., 1971. Foraminíferos e a passagem entre o Cretáceo e o Terciário em Pernambuco. Instituto de Geociências e Astronomia, Universidade de São Paulo IG-USP. Tese de Doutorado, 147 p.

BEACHROCKS OF THE STATE OF ALAGOAS, BRAZIL: DIAGENETIC MODEL BASED AND ISOTOPIC AND PETROGRAPHIC EVIDENCES

N. C. Guerra¹ and A.N. Sial²

 Oceanography-Geologic Laboratory, Department of Oceanography, Federal University of Pernambuco, Av. Arquitetura s/n, Recife, PE, 50440-550, Brazil. nschaves@ufpe.br
Stable Isotope Laboratory, Department of Geology, Federal University of Pernambuco, C.P. 7852, Recife, PE, 50740-930, Brazil. ans@ufpe.br, valderez@ufpe.br

Palavras-chave: beachrocks, O and C isotopes, Quaternary

INTRODUTION

Beachrocks have been widely recognized in the Brazilian littoral. A number of theories have been invoked to explain the origin of the beachrock cement, including precipitation at the water table, precipitation from mixed, meteoric and marine waters, and precipitation directly from seawater. A detailed petrographic and analysis of beachrocks was conducted to determine the origin of these deposits and to identify processes responsible their early diagenetic alteration.

Holocene beachrocks of Northeastern Brazil, which represent old coastlines, allowed the fixation and development of corals and other organisms, are composed predominantly of quartz (90%) with minor carbonates fragments (6% bioclastic fragments) and feldspars (3%). The cement shows three textural varieties: calciferous surrounding grains, micritic with acicular fringe and cryptocrystalline calcite in pores. Sansdtones structures and composition show evidence of submerged and low-energy beaches. The stable isotopes are a great instrument to studies the origin and formation of the beachrocks. In our case, the δ^{13} C in cement suggest precipitation under high CO₂ pressure, as a result of the interaction of CaCO₃⁻ saturated interstitial water in a beach facies and decreasing of the organic activity.

STUDIED AREA

The littoral of the State of Alagoas (Fig. 1) is limited by a relative shallow shelf; which supports a wide variety of carbonate-producing organic communities. Coastal landforms range from cliffs of sandy beaches between rocky headlands.

Younger beachrock units are forming in the intertidal zone. These comprise 40-50 cm thick, indurated slabs of beach sand, jointed normal and parallel to the shoreline, which slope 5 to 10 seaward. Exposures begin at the high-tide level and may extend a few meters seaward at low-tide level.



Figure 1. Localization map

All beaches of the Alagoas State (e.g. Peroba, Japaratinga, Sereia, Francês, Paripuera etc) favor beachrock increase. Beachrock surfaces grade from yellow in the lower-intertidal zone to brown in the upperintertidal zone, a color zonation that has been attributed to the types of algae that colonize the beachrock. These surfaces are commonly pitted from the grazing of gastropods that feed upon algae. Larger pits (up to 50 cm in diameter) are probably erosion features. These are commonly filled with debris such as broken glass and bits of steel which are cemented to the bottoms of the pits. Sediment grains in beachrock are identical to those of adjacent, unlithified beach sands, consisting of foraminifers, bivalve, gastropod, red and green algal, coral fragments, as well as lithoclasts. Grain sizes range from fine to very coarse sand. Large slabs of beachrock and other rock types may also be cemented onto the beachrock surface, forming an intertidal conglomerate.

High temperatures and rates of evaporation on the beach evidently create environments ideal for inorganic carbonate precipitation just below the sediment/water interface. The conditions for precipitation may be augmented further by daily metabolic activity of endolithic algae or other microorganisms known to colonize carbonate sediments once they have been stabilized by early cementation.

C AND O ISOTOPES RESULTS

The isotopic signatures of sediments and calcareous rocks can be useful in identifying and dating the postdepositional stabilization process (Veizer, 1992). In this study, cement was carefully separated from fragments and algae in order to avoid contamination and erroneous results during isotopic analysis. The resulting material was separated into 0.063 mm fraction. Samples was analyzed in a VG ISOTECH SIRA II mass spectrometer at the Stable Isotope Laboratory (LABISE).

The ambient water temperature (calculated after Arthur *et al.*, 1983; Tab. 1) has been estimated to range from 17° C to 19° C with maximum and exceptional value at the 48° C. This value representing stillstand during prolonged marine transgressions.

The carbon-isotopic rations indicate cement precipitation in a shallow, predominantly marine environment with minor freshwater influx (interstitial freshwater), except one sample (Japaratinga beach), that value was characteristic of the freshwater environment. This value corresponds at gradual depletion in δ^{13} C that can be attributed to an influx of river water.

The mix formed in the interstitial zone by seawater saturated in Ca^{++} and CO_3^{-} with subsaturated interstitial freshwater reflects equilibrium of the CO_2 partial pressure in each system

Table 1 – δ^{13} C, δ^{18} O and temperature values

Sample location	$\delta^{18}O_{PDB}(\%)$	$\delta^{13}C_{PDB}(\infty)$	T°C
São Bento	-0.19	+3.24	18
Japaratinga	-5.69	-8.10	48
Bitingui	-0.48	+1.90	19
Pontal 1	-0.37	+2.55	19
Pontal 2	+0.04	+2.59	17
Pontal 3	-0.24	+2.92	19
Pontal 4	-0.08	+2.52	18
Marceneiro	-0.07	+2.14	17

PETROGRAPHIC EVIDENCE

Beachrock of the Alagoas littoral are nearly identical in outcrop appearance. Petrographically, this beachrock is characterized by high-calcite cement, micritized grains, and micritic envelopes, all of which are products of marine-phreatic diagenesis. Carbon and oxygen isotopic compositions of beachrock and uncemented sand are nearly identical; δ^{13} C is approximately +3.0‰_{PDB}, and δ^{18} O is approximately – 0.1‰_{PDB}.

Many beachrock allochems are partially to completely micritized. Micritization of grains is most extensive at, and in some cases limited lo, grain boundaries, and results in development of a micritic rim or envelope around each grain.

Evidence of endolithic activity is extensive in beachrock. Small pits are apparent in thin sections. In addition, algal filaments are common in intertidal beachrock. In some cases, these occupy microborings.

The exclusive presence of high-calcite cement in the beachrock suggests that lithification of beach sediments is predominantly a marine process. There is no petrographic evidence of meteoric groundwater influence in the precipitation of these beachrock cements and, therefore, no need to invoke seawater/groundwater mixing models to explain the cementation process. The isotopic composition of cement also indicates precipitation from normal seawater. The rapid growth of calcite crystals in beach sediments is readily accounted for in terms of seawater supersaturation and enhancement of conditions for precipitation by elevated temperature, evaporation, and perhaps by fluctuations of pH and P_{CO2} due lo photosynthesis by algae living in and on the sediment grains.

The algae are also responsible for micritization. The formation of micritic cement has long been attributed to the filling of algal borings with minute crystals of secondary calcium carbonate. In some beachrocks, micrite suggest two separate phases of endolithic activity followed by growth of calcite cement.



DIAGENETIC MODEL

The diagenetic cements of intertidal beachrock indicate sediment alteration in a variety of diagenetic environments. Relict micritic rims, although rare, indicate early diagenesis in a marine-phreatic environment. Blocky spar cements are characteristic of meteoricphreatic diagenesis. This environment must have developed after early diagenesis in the marine-phreatic zone, because neomorphic calcite replaces aragonite needles. The isotopic composition of the vadose features (random needle-fiber calcite, micritic networks, and calcified algae filaments) indicates that they were not precipitated from the same water as the spar cement, and, therefore, the precipitation of spar cement was not contemporaneous with formation of the vadose features.

The following model for a progressive, diagenetic sequence is proposed for beachrocks that pass through a cycle of eustatic sea-level changes (Fig.2).



Figure 1 Schematic sequence of diagenetic events for beachrocks during eustatic fall and rise of sea level.

Stage 1 is typified by rocks like that of the Holocene beachrock facies. Calcite cement is evidence that marinephreatic processes are dominant in the intertidal zone and that lithification occurs in this zone. The even coaling of calcite cement on sediment grains indicates that these crystals precipitated from pores filled with normal seawater. Colonization by endolithic algae and subsequent micritization of grains and cement alter the newly lithified beachrock and result in the formation of well-defined micritic rims around each grain.

As long as the beachrock occupies the intertidal zone, growth of calcite cement and endolithic activity will continue. New sand, cobbles of older limestone, corals, and other debris are cemented onto the beachrock surface. In this earliest stage of diagenesis, beachrock surfaces are commonly eroded by grazing intertidal organisms.

In stage 2, a lowering of sea level moves the shoreline seaward, leaving beachrock deposits in a more landward situation relative to that of their deposition. During this interval, the sediment is in contact with meteoric interstitial water. This meteoric water was probably contained in a micro-phreatic environment within the vadose zone, rather than an extensive groundwater lens, as evidenced by the discontinuous distribution of the spar cements. The most important process in stage 2 is, probably, neomorphic replacement of early calcitic cement by larger crystals of low-Mg calcite, and precipitation of low-Mg calcite in pores. Reduction of porosity is greatest in stage 2 because low-Mg calcite completely fills some pores.

With further lowering of sea level, the beachrock

deposits are left even farther inland. In this environment, and erosion processes act during this third stage. In this stage, numerous organic filaments become encrusted with microcrystalline calcite and thus become preserved within interstitial pores. These calcified filaments are thought to be related to the formation of the micrite networks which are seen in thin section. Random needlefiber calcite also occurs in association with micritic networks. $\delta^{13}C$ values indicate that all of these features form as a result of vadose diagenesis in areas where organic-rich environments also form. The presence of enlarged pores indicates that leaching also occurs in this stage of diagenesis.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thanks the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq; grant 300656/00-9 Project) that supported this study. A word of thanks also goes to Gilza Santana (Chemical Response) by analyzed samples.

REFERENCES

- Arthur, M.A, Anderson, T.F., Kaplan, J.R., Veizer, J. and Land, L.S. 1983. Stable isotopes in sedimentary geology. SEPM Short Coarse, Notes 10, 98p.
- Craig, H. 1961. The measurements of oxygen isotope paleotemperatures. In: Torgiorgi, E. Ed., Pisa CNR, p: 1-24.
- Veizer, J. 1992. Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates. Rev. Mineral., 11:265-300.



LOS CARBONATOS DE LA FORMACION PUNCOVISCANA s.l. : CORRELACION QUIMIOESTRATIGRAFICA E INTERPRETACIÓN GEOLÓGICA

Toselli, A.J.¹, Aceñolaza, F.G.¹, Sial, A.N.², Rossi, J.N.¹, Ferreira, V.P.², Alonso, R.³Parada, M.A.⁴, Gaucher, C.⁵

¹ INSUGEO-UNT. Miguel Lillo 205. 4000 Tucumán. Argentina. E-mail: ajtoselli@infovia.com.ar

² NEG-LABISE, Dept. of Geology, UFPE. CP.7852. Recife, PE. 50.7432-970. Brasil. E-mail:ans@ufpe.br

³ Dept. de Geología, Univ. Nac. Salta. CC. 362. 4400 Salta. E-mail: rnalonso@sinectis.com.ar

⁴ Dept. Geol. y Geofís. Univ. de Chile. CC. 13518, Correo 21, Santiago. E-mail:maparada@cec.uchile.cl ⁵ Dept. de Geología, Fac. de Ciencias. Iguá 4225. 11400, Montevideo, Uruguay. E-mail:gaucher@chasque.apc.org

Palabras Claves: carbonatos, Formación Puncoviscana *s.l.*, quimioestratigrafía, δ^{13} C.

INTRODUCCION Y ANTECEDENTES

Las rocas carbonáticas en la secuencia clástica del Neoproterozoico-Cámbrico inferior del noroeste de Argentina ha sido señalada por diversos autores y el conjunto sedimentario, fue nominado Fm Puncoviscana (Turner 1960), aunque otros las integraron en el Grupo Lerma (Salfity, et al 1975; Baldis & Omarini, 1984). Si bien en su área tipo la Fm. Puncoviscana está integrada por pelitas y cuarcitas la intercalación de las facies calcáreas en el contexto sedimentario es destacado por Loss & Giordana (1952) v Turner & Mon (1979). Estas rocas están fuertemente plegadas y falladas, que complica la medición de espesores y la correlación entre los afloramientos. Las variaciones tectónicas y el hallazgo de trazas fósiles, permite una sistematización en diferentes y establecer edades de depositación zonas V metamorfismo en el Neoproterozoico-Cámbrico inferiormedio (Aceñolaza et al. 1988; Omarini 1983; Omarini & Baldis 1984; Willner 1990; Adams et al. 1990).

A pesar de los problemas de correlación estratigráfica los bancos calcáreos de Las Tienditas y de León-Volcán, fueron considerados como correspondientes a un mismo nivel (Salfity *et al.* 1975; Baldis & Omarini 1984), en base de las características petrográficas, ya que ambas son calizas negras, similares en su composición. Por su parte las Dolomitas de Tumbaya, quedaron como incógnita.

La tendencia de reinterpretar fenómenos regionales acaecidos en el Neoproterozoico-Cámbrico inferior y en especial el significado de los niveles de carbonatos, nos motivó a realizar estudios quimiostratigráficos detallados en estas localidades que consideramos críticas, con el objeto de establecer bases de correlación y de interpretación. Por ello se llevaron a cabo estudios en el sector NW de la Sierra del Castillejo, localidad típica de las formaciones Sancha y Las Tienditas; lo mismo en la quebrada de Humahuaca en las Dolomitas de Tumbaya y en las calizas de León-Volcán, con miras a lograr la correlación entre estos afloramientos, así como de las características de las secuencias sedimentarias en las que se desarrollan.

GEOLOGÍA

1- Sierra del Castillejo (Salta): Es la continuidad sur de la Sierra de Mojotoro, que constituye el cierre oriental del Valle de Lerma. En ella aflora la Fm. Puncoviscana que contiene niveles con icnofósiles, entre los que domina Nereites saltensis, cuya posición cronológica puede corresponder al Vendiano alto (Aceñolaza & Alonso, 2002). En esta sierra fue descripta las secuencia integrada por las formaciones Sancha, Las Tienditas y Puncoviscana (Ortiz, 1962; Salfity et al 1975). La Fm. Sancha, tiene un espesor de 170 m, con su base cubierta y está constituida por pelitas rojas y verdes, grauvacas, diamictitas, turbiditas y conglomerados, con dos intercalaciones de capas basálticas, todo fuertemente deformado. Asimismo Jezek (1990) interpreta la asociación de sedimentitas clásticas con rodados carbonáticos de Las Tienditas, como formados sobre una dorsal dentro de un ambiente de depositación clástica. El techo está en contacto concordante con la Formación Las Tienditas (Baldis & Omarini, 1984).

La *Formación Las Tienditas* (Ortiz, 1962) está integrada por una secuencia de calizas negras de grano fino, con niveles margosos, estratificadas en bancos homogéneos y niveles de calizas brechosas. Los mayores espesores llegan a tener entre 160 y 240metros. Baldis & Omarini (1984) señalan la existencia de "estructuras algales persparíticas" y que esta formación, hacia el techo pasa, en discordancia, a la Fm. Puncoviscana *s.l.*

Los sedimentos pelítico-psammíticos de la *Formación Puncoviscana* que se sobreponen a la Fm. Las Tienditas, en la Sierra del Castillejo, constituyen una secuencia de pelitas grises en las que se intercalan bancos cuarcíticos (Baldis & Omarini, 1984). Estos niveles serían correlacionables con bancos de igual característica petrográfica, en la Sierra de Mojotoro, que tienen niveles con el icnofósil *Nereites saltensis* (Aceñolaza & Alonso 2001).

2- Quebrada de Humahuaca: Entre las localidades de León y Volcán, a lo largo de 14 Km, se desarrollan afloramientos de carbonatos a los que Loss & Giordana (1952) llaman "Serie calcáreo-carbonosa de León-Volcán", con espesores máximos estimados en 100 m. Están integrados por calizas negras, de grano fino, micríticas, con venillas blancas de relleno y fuerte plegamiento, que en algunos lugares intercala niveles pelíticos-psamíticos. La secuencia muestra fuerte plegamiento, que dificulta establecer las relaciones reales con la Fm. Puncoviscana.



a) Morro Abra Morada – Volcán – León:

Un horizonte arcillo-arenoso conglomerádico aparece intercalado entre un calcáreo y esquistos arcillosos rojo-violáceos que están por debajo de otro calcáreo superior. Mas al N en el techo de anticlinales con conglomerados, aparecen depósitos lenticulares de brechas silíceas y esquistos verdes estratificados. Un depósito areno-arcilloso con conglomerados dispersos amarillento, pardo o gris, que se encuentra en el techo de los bancos carbonáticos que, para Loss & Giordana (1952), sería un depósito tillítico. Además la presencia de bandas alternas arenosas y arcillosas, recuerda fangos glaciales, tipo "varves" sin descartar la posible depositación por corrientes de agua.

En la zona de canteras Bárcena y Quebrada Sachayoj ocurre la máxima acumulación de calizas, pero el fuerte plegamiento buzante al este, no permite determinar su espesor. Scanavino & Guichón (1971) estiman que en esa zona el espesor de los carbonatos es de 800m. Hacia el norte y sur los bancos disminuyen de espesor, acuñándose en las pelitas de la Fm. Puncoviscana s.l.

b) Dolomitas Tumbaya:

Se encuentran en la quebrada Tumbaya Grande. Constituye una secuencia de dolomitas grises, pardas y negras, junto a calizas rosadas, que se apoyan sobre basaltos cloritizados, pero que localmente conservan estructuras en almohadillas (Camacho et al., 1993). Según Porto et al. (1990) el espesor de los carbonatos es de 85m.

Las texturas de las dolomitas son variadas, desde granulometría muy fina de los cristales de dolomita en una matríz de glauconita; otras veces forma oolitas o TUMBAYA

desarrolla cristales subhedros a anhedros, constituyendo un mosaico o cristales euhedros que rellenan cavidades y grietas. El cuarzo es escaso y en algunos niveles aparecen laminaciones, que podrían estar relacionadas con crecimientos algales.

El conjunto está fuertemente plegado y fallado, lo que difículta establecer con claridad las relaciones geológicas y los espesores reales de la secuencia sedimentaria. Por debajo del banco dolomítico principal y por sobre los basaltos hay una secuencia rítmica de pelitas y cuarcitas de color pardo que semejan varves.

3.-Correlación quimioestratigráfica

La estratigrafía por isótopos de C es una poderosa herramienta para establecer la cronoestratigrafía del Precámbrico, especialmente cuando los sedimentos carecen de restos fósiles (Kaufman, 1998). La variación secular de δ^{13} C para los carbonatos marinos en el intervalo Neoproterozoico-Cámbrico, muestra fuertes excursiones en las curvas positivo-negativas, que ayudan a establecer posiciones estratigráficas de edades de hielo (Hoffman et al., 1998; Kha et al., 1999; Walter, 2000; Montañés et al., 2000; Sial et al., 2001).

Los valores de δ^{13} C de la Fm. Las Tienditas (figura 1) varía entre -1.6 y $3.4^{-0}/_{00}$ PDB, con los valores positivos más altos cerca de la base que gradualmente decrecen hacia arriba y a 15 m del techo, aparece una excursión negativa de la curva que se interpreta como la transición Precámbrico-Cámbrico. Los valores están en el mismo rango que las Dolomitas de Tumbaya -1,33 y 2,28 ⁰/₀₀PDB. Por su parte las Calizas de Volcán-León tienen valores entre 6,11 y 4,58 $^{0}/_{00}$ PDB.







Los valores de δ^{13} C entre -1,0 y $1.0^{-0}/_{00}$ PDB, son típicos para el Cámbrico; mientras que valores de δ^{13} C próximos al 5-6 $^{-0}/_{00}$ PDB, se corresponden con el Neoproterozoico (Vendiano). De los resultados quimioestratigráficos resultaría que la Fm. Las Tienditas y las Dolomitas de Tumbaya se iniciarían en el Neoproterozoico superior y culminarían en el Cámbrico inferior, aunque en las Dolomitas de Tumbaya influye fuertemente la actividad volcánica (Camacho et al., 1993). Un elemento común para ambas, son las rocas volcánicas casi contemporáneas con los depósitos carbonáticos, que las diferencia de los de Volcán-León, donde éste no es evidente.

En la figura 2 (Rollinson 1995), se observa que las calizas de Las Tienditas y las dolomitas de Tumbaya se proyectan en el campo de calizas y mármoles; mientras que las calizas de Volcán-León lo hacen en el campo de calizas de 2,0 Ga.



Figura 2

CONSIDERACIONES GEOLÓGICAS

En afloramientos del Neoproterozoico de localidades de Australia, Africa (Namibia) Brasil, Europa y Canadá se observó que la depositación de bancos carbonáticos ocurre después de acontecimientos glaciales globales ("Snowball events"). Esto llevó a que se las llamara "capcarbonates" por su posición inmediata. Los fenómenos glaciales se designaron como Sturtiano (710-680 Ma) y Marinoano (605-585 Ma) (Kirschvink, 1992; Hoffmann et al. 1998, Hoffmann & Schrag, 2000). Estos se explican, por el colapso abrupto de la biota debido al fenómeno glacial luego que es interrumpido abruptamente por acontecimientos volcánicos aue proveen dióxido carbónico a la atmósfera dando lugar a la rápida precipitación de carbonatos en el mar.

Estos datos permiten interpretaciones sobre condiciones paleoambientales en las que se generaron las calizas, que se intercalan en la Fm. Puncoviscana *s.l.*. Con los datos disponibles podemos decir que los carbonatos de Las Tienditas y Tumbaya presentan características de "*cap-carbonates*" e integran niveles sincrónicos del mismo ciclo de depositación que podría incluir rocas que van del Marinoano hasta el Cámbrico basal. En cambio las de Volcán-León serían más

antiguas, posiblemente Sturtianas. Esto nos permite avanzar en su correlación a nivel continental, vinculándolas con afloramientos de la zona de Corumbá (Brasil), este de Bolivia y Uruguay.

AGRADECIMIENTOS

Eeste trabajo ha sido financiado por los proyectos: PROSUL/CNPQ, PICT Nº 0159 (CONICET); PROYECTO CIUNT 2005; PICT Nº 07-09686, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. Agradecemos a la Universidad Federal de Pernambuco y a la Universidad Nacional de Tucumán, por el apoyo prestado.

REFERENCIAS

- Aceñolaza, F.G., Miller, H. & Toselli, A. 1988. The Puncoviscana Formation (Late Precambrian Early Cambrian) sedimentology, tectonometamorphic history and age of the oldest rocks of NW Argentina.- En Bahlburg, H. (editor) The Southern Central Andes: *Lecture and Notes in Earth Sciences* 17, 25-37.
- Aceñolaza, F.G. & Alonso, R. 2001 Icnoasociaciones de la transición Precámbrico-Cámbrico en el noroeste de Argentina. Journal of Iberian Geology 27, 11-22.



- Adams, Ch., Miller, H. & Toselli, A.J. 1990. Nuevas edades de metamorfismo por el método K-Ar de la Formación Puncoviscana y equivalentes, NW de Argentina. En: Aceñolaza, F.G., Miller, H. & Toselli, A.J. (Eds.) El Ciclo Pampeano en el Noroeste Argentino. Serie Correlación Geológica 4: 209-220.
- Baldis, B., & Omarini, R. 1984. El Grupo Lerma (Precámbrico-Cámbrico) en la comarca central Salteña y su posición en el borde pacífico americano. 9º Congreso Geológico Argentino, Actas I:64-78.
- Camacho, M., Díaz, A., Bossi, G., Chiliguay, W., Otaiza, M. 1993. Dolomita de Tumbaya, diagénesis y vulcanismo sinsedimentario, Jujuy, Argentina. XII Congr. Geol. Argentino y II Congr. Explot. de Hidrocarburos. Actas I: 274-280.
- Hoffmann, P. F., & Schrag, D. 2000. Snowball Earth. Scientific American, January, 68-75.
- Hoffman, P.F., Kaufman, A.J., & Halverston, G.P. 1998. Comings and goings of global glaciations on a Neoproterozoic Tropical Platform in Namibia: GSA Today, v. 8: 1-10.
- Jezek, P. 1990. Análisis sedimentológico de la Formación Puncoviscana entre Tucumán y Salta. In: Aceñolaza, F.G., Miller, H., & Toselli, A.J. (Ed.) El Ciclo Pampeano en el Noroeste Argentino. Serie Correlación Geológica 4: 9-36.
- Kaufman, A.J. 1998. Neoproterozoic chemostratig-raphy: key events in Earth History ordered by detailed intra- and interbasinal correlation. XL Congresso Brasileiro de Geologia. Sociedade Brasileira de Geología, Belo Horizonte, p. 2.
- Kha, L.C., Sherman, A.G., Narbonne, G.M., Knoll, A.H., & Kaufman, A.J. 1999. δ^{13} C Stratigraphy of the Proterozoic Bylot Supergroup, Baffin Island, Canada: implications for regional lithostratigraphy correlations. Canadina Journal of Earth Sciencies, 36: 313-332.
- Kirschvink, J.L. 1992 Late Proterozoic low latitude global glaciation; the snowball Earth. En Schopf, J.W. & Klein,C. 1992. The Proterozoic Biosphere. A multidisciplinary studi. Cambridge University Press, Cambridge. P. 51-52
- Loss, R. & Giordana, A. 1952. Observazioni sul Proterozoico di Jujuy (Argentina). Att. Soc. Ital. Scien. Nat. e Mus. Civico di Storia Nat. XCL: 141-189.
- Montañéz, I.P., Osleger, D.A., Banner, J., Mack, L.E. & Musgrove, M. 2000. Evolution of the Sr and C isotope Composition of Cambrian Oceans. GSA Today, v. 10: 1-7.

- Omarini, R. & Baldis, B. 1984. Sedimentología y mecanismos deposicionales de la Formación Puncoviscana (Grupo Lerma, Precámbrico – Cámbrico) del Noroeste Argentino. IX Congreso Geológico Argentino. Acta I: 384-398.
- Omarini, R. 1983. Caracterización litológica, diferenciación y génesis de la Formación Puncoviscana entre el Valle de Lerma y La Faja Eruptiva de la Puna. Tesis Doctoral inédita. Univ. Nac. de Salta. 202 pp.
- Ortiz, A. 1962. Estudio geológico de la Sierra de Castillejo. Univ. Nac. de Salta. Tesis inédita.
- Porto, J.C., Fernández, R. & Carrión, M.H. 1990. Calizas y Dolomías de la Formación Puncoviscana S.L. En: Aceñolaza, F.G., Miller, H. & Toselli, A.J. (Ed.) El Ciclo Pampeano en el Noroeste Argentino. Serie Correlación Geológica Nº 4: 37-52.
- Rollinson, H. 1995. Using Geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Longman Group Limited. 352 p
- Salfity, J.A., Omarini, R., Baldis, B. & Gutierrez, W. 1975. Consideraciones sobre la evolución geológica del Precámbrico y Paleozoico del norte argentino. II Congreso Iberoamericano de Geología Económica, 4: 341-361.
- Scanavino, R. & Guichón, M. 1971 Observaciones geológicas en la quebrada de Santuyo, Volcán (Departamento Tumbaya), Jujuy. Revista del Museo de La Plata 7. Geología 54, 39-52.
- Sial, A.N., Ferreira, V.P., Toselli, A.J., Aceñolaza, F.G., Pimentel, M.M., Parada. M.A. & Alonso, R.N. 2001. C and Sr isotopic evolution of carbonate sequences in NW Argentina: implications for a probable Precambrian-Cambrian transition. Carbonates and Evaporites, v.16(2): 141-152.
- Turner, J.C. 1960. Estratigrafia de la Sierra de Santa Victoria (Argentina). Boletín de la Academia Nacional de Ciencias 41: 163-196.
- Turner, J.C. & Mon, R. 1976 Cordillera Oriental. En Turner, J.C.M. (Coordinador) Publicación Especial Academia Nacional de Ciencias. 1, 57-94. Córdoba.
- Walter, M.R., Veevers, J.J., Claver, C.R., Gorjan, P., & Hill, A.C. 2000. Dating the 840-544 Ma Neoproterozoic interval by isotopes of strontium, carbon, and sulfur seawater, and some interpretative models. Prec. Research, 100: 371-433.
- Willner, A. 1990. División tectonometamórfica del basamento sedimentario/metamórfico de los Andes del NW Argentino (Precámbrico superior/Cámbrico inferior). En: Aceñolaza, F.G., Miller, H. & Toselli, A.J. (Ed.) El Ciclo Pampeano en el Noroeste Argentino. Serie Corr. Geo. Nº 4: 113-160.



NEW C-ISOTOPE CHEMOSTRATIGRAPHIC EVIDENCES SUPORTING A TERMINAL PROTEROZOIC PELAGIC SEDIMENTATION ALONG NORTHWESTERN GONDWANA.

Silva, J.C.¹, Sial, A.N.², Ferreira, V.P.³

1. Geosciences Institute, University of Bern, Eriacstr 9a, CH-3012 Bern, Switzerland. E-mail:jsilvatamayo@yahoo.com 2. NEG-LABISE, Department of Geology, Federal University of Pernambuco, C.P. 7852, Recife, PE, Brazil, 50670-000.

Keywords: C-Isotope Stratigraphy, Ediacaran-Vendian, Colombia, Northwestern Gondwana.

INTRODUCTION

In a series of recent scientific publications a late Ediacaran - Early Cambrian pelagic sedimentation occurring along the northwestern most part of Gondwana has been proposed based on the C- and Sr- isotope straigraphy of marble successions from the C-V Metasediments and the Silgara Formation, central and eastern Colombia respectively (Silva et al., 2004, 2005). In such publications these authors also considered that such pelagic sedimentation occurred after the opening of a northern realm of the Iapetus Ocean and the installation of a continental margin along northwestern Gondwana. Although the depositional ages inferred by Silva et al. (2004, 2005) seems to be well constrained, it has remained controversial whether the C-isotope stratigraphy displayed by these two geographically

distant and restricted marble successions can alone support the existence of such Ediacaran pelagic sedimentation along Northwestern Gondwana. Here we report the C-isotope stratigraphy displayed by marble successions from the C-V Metasediments (El Cairo and El Prodigio Mine), western flank of the CCC and from the Aleluya Complex, eastern flank of the CCC to infer the depositional age of their sedimentary protoliths and thus, to assess the occurrence of such Ediacaran pelagic deposition along Northwestern Gondwana.

GEOLOGIC SETTING AND AGE

The Cajamarca-Valdivia metasediments crop out along the eastern and western flank of the CCC and is the principal stratigraphic unit that constitutes the Cajamarca-Valdivia Terrane (Fig. 1., Cediel et al., 2003).



The Cajamarca-Valdivia metasediments consist of intercalations of thick quartzites, amphibolite-facies marbles and graphite-bearing schists. This metasedimentary succession has been intruded by Devonian-Carboniferous orthogneisses, Triassic S-type granitoids and Cretaceous calc-alkaline granitoids; and have been affected by folding and shearing since the middle Paleozoic (Cediel et al., 2003). A late Ediacaran (560-545 ma) depositional age has been recently inferred for part of this metasedimentary succession based on the C- and Sr- isotope stratigraphy of marble successions located in the El Prodígio Mine, eastern flank of the

CCC. Although the basement of the C-V metasediments does not crop out, a ~0.98 Ga U-Pb SHRIMP age obtained from inherited zircons in a Triassic granitoid (*i.e.* Amagá Pluton, Vinasco et al., 2003) that intrudes the metasedimentary succession suggests a Grenvillian-age basement for the Cajamarca-Valdivia Terrane.

The Aleluya Complex, on the other hand, is a metasedimentary succession that consists of intercalations of marbles, quartzites and metarenites and crops out along the eastern flank of the CCC. It is in faulted contact with the Jurassic Saldana Formation and is intruded by the Jurassic Ibague batolith. The metasedimentary succession was affected by regional metamorphism and metamorphosed to green-schist facies. Unfortunately no geochronologic data has been thus far published to constrain the age of such regional metamorphism. The intrusion of the Ibague batolith generated cornubian-piroxene facies of metamorphism. The depositional age of the Aleluya Complex is also poorly constrained and no geochronologic or biostratigraphic data are jet available.

ANALITICAL TECHNIQUES AND METHODS

Sixty core marble samples from the C-V metasediments and 10 marble samples collected in outcrop from the Aleluya Complex were analyzed for their C- and O-isotope compositions. 25 mg of micro-

drilled carbonate samples were initially reacted with 100% orthophosphoric acid during 12 hours at 25°C (3 days when dolomite was apparently present) to produce gaseous CO₂ samples. Ultra-clean CO₂ samples were then extracted by using a high-vacuum extraction line and cryogenic cleaning, following the method proposed by Craig (1957), and finally analyzed for C and O- isotopes in a double-inlet gas source, triple-collector mass spectrometer (Sira II), at the Stable Isotope Laboratory (LABISE), Department of Geology, Federal University of Pernambuco. The isotopic composition of the analyzed samples were contrasted against the in-house standard Borborema Skarn Calcite (BSC), which calibrated against the NBS-18, NBS-19 and NBS-20 standards, shows an isotopic composition of $\delta^{18}O$ = -1.28 \pm 0.04‰ $_{PDB}$ and δ^{13} C = -8.58 ± 0.02‰ _{PDB}. The isotope data are reported in the international delta per-mil notation ($\delta \otimes_{PDB}$).

C-ISOTOPE STRATIGRAPHY

Marbles from the El Cairo Mine, C-V Metasediments, (Fig. 1) display δ^{13} C values between -1.91‰_{PDB} and 3.16‰_{PDB}. The lowermost part of succession display δ^{13} C values that fluctuate between 0.9 and 1.95‰_{PDB} (Fig. 2), and are interrupted upward section by a single negative excursion to δ^{13} C values near -0.72 ‰_{PDB}.



Figure 2. C-isotope stratigraphy of the studied marble successions. Included also are the C-isotope stratigraphy of geochronologically and biostratigraphically well-dated carbonate successions world-wide and the C-isotope stratigraphy of other Ediacaran-Cambrian marble successions from central and eastern Colombia.

Such negative excursion is subsequently interrupted by a new positive shift to δ^{13} C values between 1.6 and 3.16‰_{PDB}, which then shift back to δ^{13} C values near -1.91‰_{PDB}. The uppermost part of the marble succession displays δ^{13} C values between 0.1 and 2.03 ‰_{PDB}. Marbles from the El Prodigio Mine, C-V metasediments, eastern Flank of the CCC (Fig.1) display δ^{13} C values between 2.1 and 3.84 ‰_{PDB} (Table 1). The base of the marble succession display δ^{13} C values between 2.93 and 3.84 ‰_{PDB}, which then fall to δ^{13} C values around 2.1 ‰_{PDB}, to subsequently rise again to δ^{13} C values near 3.7 ‰_{PDB} along the middle part of the stratigraphic succession (Fig.2). The marble succession terminates with δ^{13} C values averaging 3.6 ‰_{PDB}, which locally fluctuate between 3 and 3.7‰_{PDB}. Marbles from the Aleluya Complex (samples labeled as Neiva in Table 1) display, on the other hand, δ^{13} C values between 3.4 and 5.12 M_{PDB} . While marbles from the base of the succession display $\delta^{13}C$ values between 3.44 and 5.12 M_{PDB} , marbles from its upper-most part display almost invariant $\delta^{13}C$ values, between 4.4 and 4.5 M_{PDB} , which conform a C-isotope plateau.

Table 1. C-isotope data of the analyzed samples.

Sample	Height (III)	O CPDB	O U PDB
CAIRO 01	0	0.99	-7.67
CAIRO 02	5	1.68	-7.31
CAIRO 03	10	0.9	-6.87
CAIRO 05	15	1.05	-0.87
CAIRO 04	15	1.95	-0.97
CAIRO 05	20	0.7	-6.32
CAIRO 06	25	1.12	-4.95
CAIRO 07	30	1.09	-5.04
CAIRO 08	35	-0.72	-13 31
CAIRO 00	40	1.80	5.92
CAIRO 09	40	1.69	-5.85
CAIRO IO	45	2.42	-5.29
CAIRO 11	50	2.58	-5.02
CAIRO 12	55	2.42	-5.08
CAIRO 13	60	2.79	-5.84
CAIRO 14	65	16	-6.44
CAIDO 15	70	2.22	5.01
CAIRO IS	70	2.23	-3.91
CAIRO 16	75	3.16	-4.81
CAIRO 17	80	2.94	-5.13
CAIRO 18	85	3.11	-5.84
CAIRO 19	90	2.66	-7.89
CAIRO 20	05	1.46	6.72
CAIRO 20	9J 100	1.40	-0.75
CAIRO 21	100	1.73	-7.38
CAIRO 22	105	1.23	-7.37
CAIRO 23	110	1.01	-9.47
CAIRO 24	115	0.72	-7 39
CAIPO 25	120	0.72	0.15
CAIKU 25	120	0.24	-6.15
CAIRO 26	125	-1.91	-6.98
CAIRO 27	130	-0.59	-5.75
CAIRO 28	135	-0.48	-5.74
CAIRO 29	140	0.31	-6.93
CAIRO 20	145	1.64	7.57
CAIRO 30	143	1.04	-7.37
CAIRO 31	150	0.73	-7.43
CAIRO 32	155	0.1	-6.08
CAIRO 33	160	0.47	-8.99
CAIRO 34	165	-0.59	-7.66
CAIRO 35	170	2.02	0.06
CAIRO 35	170	2.03	-9.90
CAIRO 36	175	1.96	-11.07
CAIRO 37	180	0.71	-11.25
PRODIB901	4	2.93	-9.08
PRODIB902	5	3.09	-676
PPODIB003	6	3.15	7.01
PRODID903	0	3.13	-7.91
PRODIB904	1	3.09	-8.08
PRODIB905	8	3.00	-7.01
PRODIB906	10	3.06	-6.64
PRODIB907	12	3.46	-6.66
PPODIB008	14	3 20	7.23
DDODID 001	17	3.20	-7.23
PRODIB 921	17	5.52	-10.55
PRODIB 922	19	3.72	-9.11
PRODIB 923	21	3.84	-7.39
PRODIB 924	23	2.8	-10.48
PRODIR 925	25	2.12	-10.31
DDODID 024	20	2.12	-10.31
PRODIB 926	28	3.69	-9.62
PRODIB 927	31	3.64	-9.06
PRODIB 928	55	2.92	-8.65
PRODIB 929	56	3.44	-8.16
PRODIR 930	59	3.6	-7 77
PRODIR 021	67	3 70	Q 51
DDODID 022	02	2.71	-0.31
PRODIB 932	64	3./1	-/.9
PRODIB 933	65	3.65	-9.59
PRODIB 934	68	2.44	-9.61
PRODIB 935	69	3.4	-8.34
NEIVA 1	1	4.81	-15.09
NEIVA 1		5.10	-13.09
INEIVA 2	5	5.12	-15.14
NEIVA 3	10	3.44	-15
NEIVA 4	15	4.26	-15.39
NEIVA 5	20	4.78	-16.79
NEWA 4	25	1 99	14.07
NELVA 0	23	4.00	-14.27
NEIVA /	30	5	-16.19
NEIVA 8	35	4.29	-16.13
NEIVA 9	40	4.27	-15.75
NEIVA10	45	4 35	-15 91

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The C-isotope chemostratigraphic pathways displayed analyzed marbles successions by the are undistinguishable from those displayed by terminal Proterozoic limestone successions (Fig. 1). This suggests, for the first time, that the precipitation and deposition of their precursor limestone successions took place during the late Ediacaran (Fig. 2). Such inferred depositional ages, therefore, further support the terminal Proterozoic pelagic sedimentation that occurred along the northwestern most part of Gondwana recently proposed by Silva et al. (2004,2005). Such pelagic sedimentation occurred as a consequence of the opening of a northern realm of the Iapetus Ocean. The similar C-isotope chemostratigraphic pathways displayed by the marble successions from the El Prodigio and El Cairo mines suggest, in turn, that the Pre-Devonian metasedimentary successions that crop out along the eastern and western flanks of the Central Cordillera of Colombia are correlative and thus, can be considered as part of the same lithostratigraphic unit, the C-V Metasediments. Finally, the similar C-isotope chemostratigraphic pathways displayed by marble successions from the C-V metasediments and by marbles from the Aleluya Complex suggest that the latter is likely a disrupted block of the C-V Metasediments.

REFERENCES

- Cediel, et al.2003. AAPG Memoir 79, p. 815-848.
- Craig. 1957. Geochim. Cosmochim. Acta, v. 12, p. 133-149.
- Silva, et al. 2004. IV Reunión Ciencias de la Tierra, Queretaro, Mexico. Abstracts, p. 198.
- Silva, et a. 2005. X Colombian Geological Congress, CD
- Vinasco, et al. 2003. IX Congreso Colombiano de Geologia. Abstracts, p. 57-58.





ISÓTOPOS DE CARBONO E LITOGEOQUÍMICA NA CARACTERIZAÇÃO DE METASSEDIMENTOS DO COMPLEXO MARANCÓ, SISTEMA SERGIPANO

Silva Filho M.A.¹, Sial A.N.², Ferreira V.P.², Barros S.D.S.².

1. CPRM/NEG-LABISE - Av. Sul, 2291, Afogados-Recife, PE 50 770-011. masf@re.cprm.gov.br

2. NEG-LABISE/DEGEO-UFPE – C.P. 7852, Recife, PE 50 670-000. ans@ufpe.br

Palavras-chave: Sistema Sergipano, Quimioestratigrafia, Isótopos de Carbono.

INTRODUÇÃO – Este estudo discute os primeiros resultados da pesquisa encetada em metacarbonatos do Domínio Marancó, Sistema Sergipano, nos limites dos Estados de Sergipe e Bahia. Trata-se de uma tentativa de entender as causas das excursões dos valores dos isótopos de carbono nas diversas intercalações de metacarbonatos com formações ferríferas e a dependência de fatores climáticos para precipitação do ferro, bem como a idade de deposição dessas unidades no final do Mesoproterozóico é um tema atrativo porque as curvas de variação secular dos isótopos de carbono registram duas excursões negativas no final do Mesoproterozóico (Kha et al.1999) sem que as causas que as propiciaram tenham sido elucidadas.

Em paralelo, elementos maiores são utilizados para caracterizar as unidades do Complexo Marancó em especial aquelas de ambientes de deposição contrastantes, comparando-os também com metassedimentos franciscanos da Cordilheira americana (Coleman & Lee, 1963).

O Complexo Marancó é representado por uma seqüência metavulcanossedimentar e integra o Domínio homônimo reconhecido junto com os Domínios Vaza Barris, Macururé, Poço Redondo e Canindé (Davison & Santos, 1989). Posteriormente foram definidos os Domínios Rio Coruripe e Pernambuco-Alagoas e reconhecidos dois Cinturões amalgamados, Sul-alagoano e Sergipano, ambos compondo o Sistema Sergipano (Silva Filho & Torres, 2002). O Domínio Marancó e os Domínios Poço Redondo, Canindé e Pernambuco-Alagoas correspondem ao segmento sul do Maciço Pernambuco-Alagoas (Brito Neves, 1983), integrando o Cinturão Sul-alagoano, de assoalho oceânico, enquanto o Cinturão Sergipano tem assoalho siálico (Fig. 1).



Figura 1. Compartimentação Geotectônica do sistema Sergipano.

UNIDADES ESTRATIGRÁFICAS – A seqüência metavulcanossedimentar do Complexo Marancó que aflora no Domínio homônimo, subdividida em unidades informais, Minuim, Morro do Bugí, Monte Alegre, Belém e Monte Azul foi reconsiderada em seu arranjo estratigráfico preliminar (Santos et al. 1988; Menezes Filho et al 1988) após estas novas investigações. As Unidades Minuim e Monte Azul permanecem com suas áreas de ocorrência originalmente estabelecidas enquanto a Unidade Belém e parte da Unidade Morro do Bugí integram agora a Unidade Monte Alegre (Fig. 2).







As Unidades Minuim e Monte Alegre têm conteúdo litológico similar com metassedimentos de granulação fina milimetricamente laminados e intercalações de metacherts ferríferos, quartzo-turmalinitos ferríferos e metacarbonatos. Porém, somente a Unidade Minuim é intrudida por granitóides tonianos deformados (Oliveira et al. 2005) e contem anfibolitos, diferenciando-se ainda por seu grau de metamorfismo. Metavulcânicas calcialcalinas são rochas que ocorrem com menor freqüência nessa unidade. Serpentinitos se intercalam na zona de cisalhamento que põe em contato essa unidade com a Unidade Monte Alegre.

A Unidade Monte Azul, cuja principal área de ocorrência situa-se ao sul do Complexo, congrega metassedimentos turbidíticos com clastos de vulcânicas e formações ferríferas. Suas fácies mais grossas ocorrem como cunhas tectônicas na Unidade Monte Alegre e ocupam uma estrutura sinclinal antiformal nos arredores de Pedro Alexandre, sugerindo que a área fonte situava-se ao norte. Tem como característica marcante a presença de cubos de pirita entre os clastos sugerindo condições redutoras no ambiente deposicional. Metavulcânicas basálticas e andesíticas se intercalam nos metassedimentos dessa unidade. Seu contato com a Unidade Monte Alegre, ao norte, se dá por zona de cisalhamento onde se aloja também um corpo serpentinítico.

A deformação dessas unidades é intensa e caracterizada por forte laminação tectônica, milonitização e transposição de estruturas com dobras rompidas de eixos verticalizados. Essa deformação intensa promove mistura tectônica de unidades sendo o caso mais freqüente e notório as cunhas de meta conglomerados da Unidade Monte Azul na Unidade Monte Alegre.

QUÍMICA DOS METASSEDIMENTOS – Uma das constatações dos trabalhos de campo foi a identidade dos metassedimentos da Unidade Monte Azul com os meta conglomerados que estão contidos na Unidade Morro do Bugí. Os meta conglomerados ocupam uma estrutura antiformal cuja identificação é dificultada pela intensa deformação a que as unidades estão submetidas e por isso foi usado um diagrama triangular SiO₂ x (FeO + Fe₂O₃) x Al₂ O₃ que caracterizou os sedimentos e metassedimentos franciscanos (Coleman & Lee, 1963) na área de Cazadero, Califórnia (Fig 3).



Figura 3. Diagrama composicional dos metassedimentos do Complexo Marancó. Segundo Coleman & Lee (1963).

diagrama mostra que os metassedimentos 0 turbidíticos da área original da Formação Monte Azul tem composição similar à matriz dos meta conglomerados da antiforme da região de Pedro Alexandre e diferente da composição dos metassedimentos das Unidades Monte Alegre e Minuim. Estes são mais ricos em sílica e, sua fina laminação sugere deposição disposta em camadas horizontais antes da deformação, não perturbadas por efeito de ondas ou correntes, próprios de ambientes pelágicos. Associados a estes metassedimentos. formações ferríferas, metacherts e metassedimentos com óxidos de ferro, quartzo e turmalina, argilosos, têm composições particulares. Os primeiros são ricos em sílica e ferro e os segundos, além desses componentes, têm maior teor de alumina em relação aos outros metassedimentos das unidades do Complexo Marancó, plotando na mesma posição do diagrama em que se colocam os metassedimentos fanerozóicos portadores de glaucofana da Formação Franciscana (Coleman & Lee, 1963).

ISÓTOPOS DE CARBONO – Os isótopos estáveis não delimitam com precisão a época de sedimentação mas fornecem informações de variações climáticas, épocas de extinção da vida, glaciações e outros eventos passíveis de caracterizar um intervalo do tempo geológico. As flutuações dos valores isotópicos permitem construir curvas cujo padrão é comparado à curvas seculares de variação global calibradas por meio da paleontologia, no Fanerozóico, ou datações geocronológicas, obtendo-se o provável intervalo de idade de deposição. Todavia, é necessário que o carbonato em avaliação esteja em equilíbrio com o oceano da época, sem alterações diagenéticas, ou de outra ordem, que promovam o fracionamento do carbono ou do oxigênio e modifiquem a razão isotópica original das amostras.

As lentes têm razão Mg/Ca variando de 0,011 a 0,035 indicando a natureza calcítica dos metacarbonatos. O Sr tem um máximo de 473 ppm em uma única amostra. A maioria dos teores desse elemento situa-se abaixo de 350 ppm sugerindo que a calcita é primária, não tendo se formado às expensas da aragonita isto é, não houve modificação diagenética significativa nos metacarbonatos. Níveis ferríferos posicionam-se sempre na base, ou próximos à base das lentes carbonáticas.

A razão Mn/Sr é utilizada para verificar se as amostras decarbonato depositadas em equilíbrio com a água do oceano, à época, teve este valor preservado, devendo este ser inferior a 10 (Veizer et al. 1992). Todas as amostras têm razão menor que 2 e muitas delas menor que 1. Assim se constata que os carbonatos, provavelmente retiveram os valores originais de suas razões isotópicas de carbono.

Três camadas descontínuas de metacarbonatos da Unidade Minuim foram amostradas sistematicamente e analisadas para isótopos de carbono e oxigênio. Os metacarbonatos têm cores creme, são espáticos, ora maciços ora com bandas centimétricas, alternando-se níveis micáceos com níveis puramente carbonáticos.



Dezenove amostras foram analisadas em um intervalo de 114,5 m. em lente carbonática situada na Fazenda Barra (Perfil 32; Fig.4a). Os valores do δ^{13} C variam de + 3,83 a + 1,13‰_{PDB} com uma queda para + 0,2‰ _{PDB} na cota de 100,9 m, voltando a subir a partir deste ponto.

Onze amostras foram coletadas em lente carbonática com 14,4 m. de espessura na Fazenda Boa Vista (Perfil 163; Fig. 4b) com valores de $-0.57\%_{OPDB}$ e $-3.6\%_{OPDB}$ nas amostras extremas da camada, respectivamente. Entre os valores registram-se valores de +2.4 a $+0.6\%_{OPDB}$.

A terceira lente amostrada, à norte da Fazenda Boqueirão (Perfil 166; Fig. 4c) tem 18,7 m. de espessura. Oito amostras analisadas registram valores flutuando de negativos a próximo de zero com uma excursão negativa de - 4,5‰_{PDB}.



Fig. 4. Curvas de variação isotópica do carbono e oxigênio de lentes metacarbonáticas da Unidade Minuin.

A lente metacarbonática amostrada da Unidade Monte Alegre fica 200m a leste do povoado homônimo. É dominantemente micrítica, tem cores esbranquiçadas com intervalos onde se alternam as cores cinza e esbranquiçada. Nesta unidade as micas estão ausentes e quando presentes ocorrem como palhetas diminutas, submilimétricas. Têm 63,6m de espessura tendo sido analisadas 18 amostras (Perfil 146; Fig. 5). Registra uma excursão negativa do δ^{13} C entre 12,2 e 35,7m com valores de até - 2,5‰_{PDB} e flutuação até próximo a zero. Para cima, nos 22 metros superiores da lente se configura uma excursão positiva com valores consistentes em torno de + 3‰_{PDB}. Esta excursão não é observada nos metacarbonatos da Unidade Minuim.

DISCUSSÃO – A conjugação de novos dados de campo, utilização de isótopos de C e O em metacarbonatos e a química de elementos maiores de metassedimentos clásticos e químicos propiciaram maior consistência no entendimento das relações estratigráficas e tectônicas das unidades do Complexo Marancó.

A identidade litológica, química (ver Fig. 3) e do ambiente deposicional de algumas unidades do complexo

fundamentaram a revisão do seu arranjo estratigráfico e tectônico de modo que as unidades Morro do Bugí e Belém foram remembradas e incorporadas à Unidade Monte Alegre enquanto meta-conglomerados foram desmembrados da Unidade Morro do Bugí e incorporados à Unidade Monte Azul (ver Fig.2).

Embora haja similaridade entre a associação litológica das Unidades Minuim e Monte Alegre, a excursão positiva do δ^{13} C na lente metacarbonática dessa unidade (Fig. 5), em seu segmento superior, sugere que, pelo menos em parte, tenham intervalos de deposição diacrônicos.



Figura 5. Curvas de variação isotópica do carbono e oxigênio de lentes metacarbonáticas da Unidade Monte Alegre.

Os patamares das excursões positivas e negativas do δ^{13} C nas lentes carbonáticas amostradas são similares aos valores registrados na curva de variação secular do carbono (Kha et al. 1999) e atingem valores bem mais discretos em relação aos registrados no Neoproterozóico, em especial no Criogeniano.

Os isótopos de oxigênio (δ^{18} O) oscilam em torno de – 10‰_{PDB} compatíveis com rochas metamórficas. Entretanto, no perfil 32 foram registradas fortes oscilações tanto do δ^{13} C quanto do δ^{18} O, com este variando de – 5 a -15‰_{PDB}. Os isótopos de oxigênio fracionam com a temperatura (Faure, 1986). Assim, os valores mais negativos podem estar registrando descarbonatação quando reações metamórficas deram origem à formação das micas e teriam liberado CO₂ com oxigênio rico em δ^{18} O.

A curva de variação secular dos isótopos de carbono (Kha et al. 1999) mostra excursão negativa do carbono há 1,06Ga e as metavulcânicas calcialcalinas que ocorrem na



Unidade Monte Alegre têm idades que variam entre 1,045 e 1,00 Ga. (Silva Filho et al. 2005). É interessante notar que as formações ferríferas do Complexo Marancó se posicionam na base, ou próximo, à base dos carbonatos onde se registram valores positivos do δC^{13} . Em intervalo de tempo anterior à efusão das metavulcânicas calcialcalinas foi gerado um arco oceânico (Silva Filho et al. 2005) com vulcanismo toleítico rico em ferro de idade ainda desconhecida. É possível que os toleitos tenham transferido ferro para o oceano por meio de emanações hidrotermais e este permaneceu dissolvido enquanto persistiam baixas temperaturas (Hoffman & Schrag 2002) que provavelmente acompanharam a primeira excursão negativa do δC^{13} no final do Mesoproterozóico. O ferro somente teria se depositado com a elevação da temperatura que redundou nos valores positivos do δC^{13} da base dos carbonatos (Fig 4a). Se isto é verdade, a excursão negativa do δC^{13} registrada nos metacarbonatos estudados, corresponderia à segunda excursão negativa do final do Mesoproterozóico (Kha et al. 1999).

Embora não tenham sido registradas glaciações no Mesoproterozóico, mormente associadas à diamictitos, talvez porque não tenha sido investigado de forma sistemática por geoquímica isotópica. A geoquímica do ferro pode propiciar sua indicação em águas profundas, porque no Complexo Marancó está associadas a uma das excursões negativas da curva de variação secular do δC^{13} no final deste período.

O final do Mesoproterozóico seria então uma transição para o Neoproterozóico, no tocante às glaciações e a deposição de ferro, período em que enérgicos e sucessivos episódios glaciais são responsáveis pelas grandes amplitudes das flutuações do δC^{13} influenciando de forma decisiva a evolução da vida (Hoffman & Schrag, 2002).

Diante das observações e possibilidades acima alinhadas os seguintes fatos podem ser destacados: 1) Os metassedimentos da Unidade Monte Azul pode corresponder à bacia de ante-arco em relação ao arco insular com fonte a norte dada a granulação mais grossa dos clastos neste sentido; 2) As unidades Minuim e Monte Alegre, diacrônicas, de mesmo ambiente, mas colocadas em diferentes níveis crustais podem ser consideradas tectono-formações; 3) As inúmeras zonas de cisalhamento compressivas retrabalhadas sucessivamente e, a justaposição de unidades formadas em ambientes diversos, além das fatias serpentiníticas condicionadas pelas zonas de cisalhamento mais possantes, sugerem que o Complexo Marancó está arranjado de modo similar às mélanges tectônicas associadas às cunhas de subducção dos orógenos modernos. 4) A presença de ferro na base dos metacarbonatos onde se registra excursão positiva do δC^{13} depositados logo após a primeira excursão negativa de δC^{13} , no Mesoproterozóico, sugere que esta pode estar associada à glaciação onde as baixas temperaturas deste evento mantiveram dissolvido o ferro das emanações supostamente associadas ao vulcanismo toleítico, já referenciado.

REFERÊNCIAS

- Brito Neves, B.B. 1983 O mapa Geológico do Nordeste oriental do Brasil. escala 1: 1 000 000, Tese de Livre docência, Ins. Geoc. USP, 177p.
- Coleman, R.G.& Lee, D.E., 1963 Glaucophane-bearing rocks metamorphic tock types of the Cazaduro area, California. Journal of Petrology, 4(2):260-301
- Kha, L.; Sherman, A.G.; Narbonne, G.M.; Knoll, A.H.; Kaufman, A.J.,1999 – δC^{13} stratigraphy of the Proterozoic Bylot Supergroup, Baffin Islands, Canada: implications for lithostratigraphy correlations. Can. Journ. Earth Sci. 36: p. 313-332.
- Davison, I. & Santos, R. A. 1989- Tectonic evolution of the Sergipano Belt, NE of Brazil, during brasilian orogeny. Precambrian Research. Vol. 45 .p. 319-342.
- Faure, G., 1986 Principles of Isotope Geology, New York, John Willey & Sons, 589p Precambrian Research. V.45. p. 319-342
- Hoffman, P. & Schrag, D.P., 2002 The snowball earth hypothesis: testing the limits of global change. Terra Nova, Vol. 14 n° 3, 129-155.
- Oliveira, E. P.; Nascimento, R.S.; Araújo, M. N.C.; Dantas, E.; Basilici, G; Bueno, J.F. McNaughton, N., 2005 – Evidence from detritic zircon geochronology and whole-rock Sm-Nd isotopes for provenance of clastic metassedimentary units of the Sergipano Belt, NE. X SNET, SBG, Anais, p. 308-311.
- Santos R.A. & Souza J.D., 1988 Folha Piranhas PLGB. Brasília. DNPM/CPRM, 114 p. il.
- Silva Filho, M. A. & Torres, H.H.F., 2002 A new interpretation on the Sergipano Belt domains. An.Acad. Bras. Cienc. Anais 74 (3): p. 556-557.
- Silva Filho, M.A.; Sial, A.N.; Ferreira, V.P.; Barros, S.D.S.; Torres, H.H.F., 2005 – Amalgamação de arcos no Complexo Marancó à luz da litoquímica das rochas metavulcânicas. X C B Geoch. (este congresso).
- Menezes Filho N.R.; Santos R.A.; Souza, J. D. 1988 Folha Jeremoabo PLGB. Brasília. DNPM/CPRM, 114 p. il.
- Veizer, J; Clayton, R.N.; Hinton, R.W., 1992 Geochemistry of Precambrian carbonates: IV Early Paleoproterozoic (2.25±0, 25 Ga) seawater. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 56, pp.875-885.



O LABORATÓRIO DE ISÓTOPOS ESTÁVEIS DA UFPE E SEU PAPEL NA GEOQUÍMICA ISOTÓPICA NO BRASIL

Sial, A.N.; Ferreira, V.P.; Santana, G.M.; Bezerra, V.S. & Soares, D.R. NEG-LABISE, DEGEO, UFPE, C.P. 7852, Recife, 50.670-000, sial@ufpe.br

Palavras-chave: isótopos de oxigênio, isótopos de carbono, laser de CO₂, carbonatos

1. INTRODUÇÃO

O laboratório de isótopos estáveis (LABISE) foi criado na Universidade Federal de Pernambuco (Departamento de Geologia) em setembro de 1990, funcionando desde então em prédio próprio, construído pela UFPE. Conta com duas linhas de extração convencionais (CO₂ de carbonatos e O₂ de silicatos), a alto vácuo, e um espectrômetro de massa de fonte gasosa, de dupla admissão, triplo coletor, completamente automático (modelo SIRA II da V.G. ISOTECH). Além disso, uma linha de extração de oxigênio de silicatos e óxidos a laser de CO₂ está sendo presentemente implantada.

2. METODOLOGIA

Os métodos adotados em geral são aqueles usados na maioria dos laboratórios norte-americanos do gênero. A extração de CO_2 de carbonatos é feita por meio da reação da amostra com ácido ortofosfórico (100%), a 25°C, durante 12 horas para calcita ou três dias para dolomita (Craig, 1957). Após a limpeza criogênica, CO_2 é transferido para um tubo de amostra e em seguida levado ao espectrômetro de massa.

Para a extração de oxigênio de silicatos, utilizase a reação de silicatos, em bombas de níquel de 50cm³, a temperaturas de 500-600°C, com flúor ultra puro, obtido pelo aquecimento de K_3NiF_7 (Asprey, 1976) a temperaturas >250°C em um reservatório de níquel ("fluorine pump"). Após a limpeza criogênica do SiF₄ resultante da reação de F₂ com silicato, e do Br₂ resultante da reação de F₂ com KBr, o oxigênio obtido é convertido para CO₂ em reação com bastonete de carbono, ultra puro, a 400°C. O CO₂ é recolhido em tubos para amostras e levado ao espectrômetro de massa, considerando-se neste caso apenas a análise de oxigênio, desprezando-se a análise de carbono.

Uma linha de extração de oxigênio de silicatos, utilizando laser de CO_2 ("laser-based microprobe") e pentafluoreto de bromo (BrF₅) como reagente está sendo implantada no LABISE e deverá entrar em funcionamento no segundo semestre de 2005. Com a introdução deste método, adotado pela maioria dos laboratórios do gênero no Hemisfério Norte, o LABISE estará preparado para analisar silicatos (minerais separados), inclusive aqueles que são conhecidos como de difícil análise isotópica (zircão, olivina, granada e minerais de óxidos de ferro). Temporariamente amostras serão processadas em "off-line" até que um novo espectrômetro de massa de fonte gasosa seja adquirido e colocado "on-line", o que tornará o processo bem mais rápido e eficiente. O método a ser adotado é aquele descrito por Sharp (1990).

O método a ser implantado é o proposto por Sharp (1990) e difere da técnica convencional de fluorinação, uma vez que amostras são aquecidas diretamente por um laser. Neste caso, brancos muito mais baixos são alcançados e materiais bem mais reduzidos podem ser analisados. A fonte de calor intensa e focada, neste caso, permite análises serem realizadas mesmo em minerais muito refratários.

Amostras de minerais separados (ex. quartzo, hornblenda, etc.) são colocados num disco (sample holders) e são aquecidos com um laser de CO₂ de 25 watts. A radiação laser infravermelho é admitida através de uma janela de BaF₂, um material transparente a ambas as radiações (infravermelho e visível) e não reage com flúor. O reagente geralmente utilizado é o BrF5, embora se possa utilizar também ClF3 ou flúor (gás). O oxigênio liberado é passado sucessivamente sobre um "cold trap" e é convertido para CO2 por reação com carbono na presença de um catalisador de platina. O CO₂ é admitido "on-line" em um espectrômetro de massa de fonte gasosa ou levado" para análise "off-line. A precisão e acurácia é equivalente ao do método convencional ($\pm 0.1\%$). Esta será provavelmente a primeira linha de extração deste tipo neste continente.

O LABISE também realiza análises de isótopos de C e O em CO_2 de vinhos, o que permite um controle de qualidade. O método inclui a transferência do CO_2 da garrafa de vinho para a linha de extração de carbonatos, a alto vácuo, e após a limpeza criogênica é levado ao espectrômetro de massa para análise de razões isotópicas de C e O.

Finalmente, o LABISE analisa isótopos de oxigênio em água, utilizando o método de equilíbrio isotópico de água com CO₂. Dentre os laboratórios instalados no prédio do LABISE, conta-se com um laboratório de troca iônica, onde são preparadas amostras para análise isotópica de Sr e Nd (após a preparação química, estas amostras têm sido analisadas em espectrômetro de massa de fonte sólida na UnB ou na UFPA), um laboratório de fluorescência de raios-X (RIGAKU RIX-3000) um laboratório de química e um de preparação de amostras com capacidade para moagem, britagem, laminação, polimento, separação magnética (Franz) e de líquidos pesados.

3. APOIO A TESES, DISSERTAÇÕES E PROJETOS

O LABISE tem dado apoio analítico a inúmeras teses e dissertações em diversas universidades brasileiras



de norte a sul do país (cerca de 40 teses e dissertações), além de projetos de pesquisas de diversos grupos no Brasil e no estrangeiro.

Realizou cerca de 10.000 análises de isótopos de carbono e oxigênio (Figura 1), onde mais de 50% foi para atender instituições federais (Universidades, Instituições de pesquisa) e empresas fora de Pernambuco. Cerca de 20% das análises realizadas destinou-se a universidades estrangeiras (Argentina, Chile, Uruguai, Colômbia, Índia, Cuba e África do Sul), e um expressivo número de análises por fluorescência de raios-X (aproximadamente 3500 análises).



Figura 1 (a) – "Pie-chart" mostrando a distribuição de análises isotópicas (C e O): Brasil *versus* outros países



Figura 1 (b) – "Pie-chart" mostrando a distribuição de análises isotópicas (C e O): percentual por países (exceto Brasil)

O LABISE tem dado apoio a projetos liderados por pesquisadores do próprio LABISE (CNPq, FINEP, VITAE, PROSUL, CAPES, entre outros), alguns deles envolvendo países vizinhos. Dentre estes merecem especiais destaques os projetos que envolvem quimioestratigrafia isotópica, utilizando-se isótopos de C e O, além de alguns elementos químicos essenciais neste tipo de trabalho (Si, Mn, Sr, Rb, Ca, Mg). Com isto o LABISE tem contribuído marcantemente para o conhecimento isotópico (C e Sr, principalmente) da água do mar com a qual carbonatos se equilibraram. Enfoque especial tem sido dado: (a) Paleoproterozóico (averiguação do registro do fenômeno "Lomagundi" na América do Sul); (b) o estudo de capas carbonáticas no Sturticiano e Criogeniano em diversas localidades (Brasil, Uruguai, Argentina e Colômbia); (c) passagem Precambriano-Cambriano; (d) a anomalia spice do "Steptoean" no Cambriano Superior (\approx 500Ma); (e) a passagem Mesozóico-Terciário (K-T) no Brasil, Argentina e Chile e finalmente (f) corais e beachrocks no Nordeste do Brasil.



Figura 1 (c) – "Pie-chart" mostrando a distribuição de análises isotópicas (C e O): UFPE *versus* outras instituições (Brasil e exterior)

A interação com pesquisadores nacionais e internacionais em geral tem sido um marco progressivo do LABISE nos seus 15 anos de existência. Este quadro é traduzido por um expressivo número de artigos e resumos expandidos publicados no exterior e no Brasil, com a participação de pesquisadores estrangeiros.

A demanda por análises isotópicas no LABISE e na fluorescência de raios-X tem crescido marcantemente nos últimos 5 anos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Asprey, L.B. 1976. The preparation of very pure fluorine gas. The Journal of Fluorine Chemistry, 7:359-361.
- Craig, H. 1957. Isotopic standards for carbon and oxygen correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxid. Geochimica et Cosmochimica Acta, 12:133-149.
- Sharp, Z.D. 1990. A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxigen isotope ratios of silicates and oxides. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54:1353-1357.



CHEMOSTRATIGRAPHY OF STROMATOLITE-BEARING NEOARCHEAN CARBONATES OF THE NICO PÉREZ TERRANE, URUGUAY

Gaucher¹, C.; Sial², A.N.; Castiglioni, E.¹; Ferreira, V.P.²; Campal, N.³; Schipilov, A.³; Kawashita, K.⁴

Departamento de Geología, Facultad de Ciencias, Iguá 4225, 11400 Montevideo, Uruguay
NEG-LABISE, Dept. de Geol. UFPE, C.P. 7852, Recife, 50670-000, Brasil
Cátedra de Geología, Facultad de Agronomía, Garzón 780, Montevideo, Uruguay

4. Instituto de Geociências, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 Porto Alegre, Brasil

Keywords: chemostratigraphy, Neoarchean carbonates, Nico Pérez terrane

INTRODUCTION

The Nico Pérez Terrane of Uruguay represents the oldest crustal block belonging to the Río de la Plata Craton. Its basement is composed by: (1) a Palaeoarchean complex including metatonalites, metaultramafites and metagabbros (3.41 Ga U-Pb SHRIMP: Hartmann et al., 2001); (2) a Neoarchean metasedimentary platform succession informally named "Las Tetas Complex" (LTC); (3) Neoarchean Valentines Granulitic Complex (2.6 Ga U-Pb SHRIMP, Bossi et al., 2001), which is in tectonic contact with the previous units; (4) the probably Mesoproterozoic Carapé Group, associated to 1.75 Ga orthogneisses (Sánchez Bettucci et al., 2004); and (5) the Illescas rapakivi granite, dated at 1780 Ma (Bossi et al., Palaeoproterozoic 1998). (Transamazonian) Α metamorphic overprint around 2.14 Ga is recorded in zircons of the Valentines Complex (Bossi et al., 2001) and by K-Ar ages of synkinematic muscovite crystallized along thrust planes (W. Teixeira, pers. comm.). A later Mesoproterozoic tectonothermal event around 1.3-1.2 Ga is evidenced by K-Ar ages of synkinematic muscovites (Bossi et al., 1998) and plateaus recorded in ⁴⁰Ar-³⁹Ar datings of the Piedra Alta Mafic Dyke Swarm (Bossi & Navarro, 2001). A number of Neoproterozoic sedimentary successions (Mina Verdún Group, Las Ventanas Formation and Arroyo del Soldado Group) overly the above mentioned units with erosional and angular unconformity. They were deformed by a Cambrian (ca. 530 Ma) orogenic event, which is probably correlative of the Rio Doce or Búzios orogeny.

The Neoarchean LTC comprises up to 700 m of shelf carbonates, which are the subject of the present study.

STRATIGRAPHY OF THE LTC

The complex is made up, from base to top, of the following units: (1) up to 330m metapelites passing into quartz-arenites at the top. Normally-graded, metric eventbeds at the top of this sequence probably represent tempestites. (2) up to 370m red, pink and gray dolostones. At least two stromatolitic levels were recognized, the most important (35-50 m thick) at the top of the unit (Fig. 1), showing mainly domic and planar stromatolites (Gaucher et al., 1996). (4) 100m metapelite-metamarl-dolostone intercalations. (5) 10 to 140m quartz-arenites followed by quartz-pebble conglomerates at least 140 m in thickness. These conglomerates host barite mineralizations of yet unknown origin. The succession represents a shallowing-upward sequence: whereas basal pelites were deposited below storm-wave base, tempestites occur at the base of the dolostones and stromatolites at the top. Finally, conglomerates at the top of the LTC probably represent fluvial deposits.

The dolostone unit consists of recrystallized, sparry dolomite with variable amounts of quartz (0.8-20 %) of probable detrital origin. Although most of the dolostone is massive, sedimentary structures such as plane-parallel lamination, microbial lamination and stromatolites are well preserved. On the basis of lithostratigraphy and lithology, carbonates of the LTC are here assigned to the Cerros de Villalba Formation (Gaucher et al., 1996).

AGE CONSTRAINTS

The LTC is older than the Arroyo del Soldado Group and thus pre-Vendian (Gaucher, 2000; Gaucher et al., 2004), since the latter unit rests with erosional and angular unconformity onto the LTC. We carried out Rb-Sr datings of the Arroyo Perdido granite, which clearly intrudes the LTC, as demonstrated by an extensive skarn developed around the pluton. Five samples yielded an isochron corresponding to a Rb-Sr age of 2001 ± 117 Ma (Ro=0.699628). This provides a minimum age-constraint for the LTC, allowing to rules out a Neo- or Mesoproterozoic age for the unit. The so far best age constraint, however, is due to Hartmann et al. (2001). The mentioned authors dated (U-Pb SHRIMP) the cores and rims of detrital zircons, allowing to place the age of deposition between 2762 \pm 8 and 2721 \pm 7 Ma. Therefore, the unit can be confidently assigned to the Neoarchean.

CHEMOSTRATIGRAPHY AND GEOCHEMISTRY

The first isotopic measurements of carbonates belonging to the Cerros de Villalba Formation (CVF) were reported by Kawashita et al. (1999), yielding δ^{13} C values between –0.09 and –2.55 ‰_{PDB}, and δ^{18} O values from –5.2 to –13.5 ‰_{PDB}. The most negative values reported by the authors are explained by the proximity of a granitic intrusion. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr determinations in the same samples yielded values in excess of 0.7237, showing that the Sr isotopic system was resetted by one or more tectonothermal events. We determined the carbon and oxygen isotopic ratios of 43 dolostone samples from areas little affected by granitic intrusions. Furthermore, the geochemistry of 11 samples was studied by means of



XRF. Samples were stratigraphically collected at two sections, namely the Pirarajá section and the Cerro del Ombú section. Whereas in the former section no signs of intrusions are evident, the latter section is intruded by the 2001 ± 117 Ma Arroyo Perdido Granite (see above). Geochemically, dolostones in the Pirarajá section are characterized by remarkably constant Ca/Mg ratios between 1.7 and 1.8. Mn/Sr values in samples with low terrigenous contents vary between 1.1 and 7.3 (Fig. 1). As discussed by Kah et al. (1999), Bekker et al. (2003) and Gaucher et al. (in press), relatively high Mn/Sr values in dolostones (> 3) do not necessarily reflect diagenetic or metamorphic alteration, because dolomite allows less amounts of Sr and much more Mn and Fe to be incorporated into the lattice. Therefore, we interpret Mn/Sr ratios as supporting the near-primary nature of Cisotopic signals recorded there. δ^{18} O values of $-10 \%_{V_2}$ PDB or higher in all but one sample (Fig. 1) supports this interpretation.

The Pirarajá section yielded very consistent δ^{13} C values between +0.64 and -0.49 ‰ _{V-PDB} (Fig. 1). The low amplitude (1.5 ‰_{PDB}) of the δ^{13} C excursions seems to characterize the CVF. At the Cerro del Ombú section, δ^{13} C ratios of dolostones ranges between +0.16 and -1.98 ‰ _{V-PDB}. Concomitantly, δ^{18} O values vary between -4.91 and -13.6 ‰ _{V-PDB}, thus significantly more negative than in the Pirarajá section. We envisage that lower δ^{13} C and δ^{18} O ratios in the Cerro del Ombú section are related to the higher thermal alteration generated by the Arroyo Perdido Granite. Therefore, we regard the δ^{13} C curve recorded in the Pirarajá section (Fig. 1) as the closest approximation to the primary isotopic values for the CVF.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The δ^{13} C values of carbonates of the CVF are characterized by remarkably constant values around 0 ‰PDB. Two intervals in the Precambrian are characterized by similar values, namely: the Archean-lowermost Palaeoproterozoic (3500-2450 Ma: Veizer et al., 1989; Lindsay & Brasier, 2002) and the upper Palaeoproterozoic-lower Mesoproterozoic (1800-1400 Ma, Kah et al., 1999). The Rb-Sr age of the intrusive Arroyo del Perdido Granite around 2000 Ma and U-Pb SHRIMP datings of zircon overgrowths yielding an age of 2721 ± 7 Ma (Hartmann et al., 2001) allow to rule out an upper Palaeoproterozoic-lower Mesoproterozoic age for the CVF. Both the above mentioned datings and carbon isotopic data presented here militate against a Neoproterozoic age for the LTC (Sánchez Bettucci et al., 2004). Thus, the carbon isotopic data support a Neoarchean age for the succession, as previously postulated by Hartmann et al. (2001).

 δ^{13} C values around 0 ‰ _{V-PDB} show that a significant seawater enrichment in ¹³C must have occurred, if we consider that mantle δ^{13} C values are near -5 ‰ _{V-PDB} (Hoefs, 1997). An important contribution of marine bioproductivity is the most likely process to achieve this enrichment. Therefore, organisms must have exerted a significant influence on the global carbon budget as far back as in the Neoarchean, as suggested by Lindsay & Brasier (2002).

REFERENCES

- Bekker, A., Sial, A.N., Karhu, J.A., Ferreira, V.P., Noce, C.M., Kaufman, A.J., Romano, A.W., Pimentel, M.M., 2003. Chemostratigraphy of carbonates from the Minas Supergroup, Quadrilátero Ferrífero (Iron Quadrangle), Brazil: a stratigraphic record of Early Proterozoic atmospheric, biogeochemical and climatic change. Amer. Jour. Sci. 303, 865-904.
- Bossi, J., Ferrando, L., Montaña, J., Campal, N., Morales, H., Gancio, F., Schipilov, A., Piñeyro, D., Sprechmann, P., 1998. Carta geológica del Uruguay. Escala 1:500.000.-Geoeditores, Montevideo.
- Bossi, J., Campal, N., Hartmann, L.A., Schipilov, A., 2001. Predevoniano en el Uruguay: terrenos y SHRIMP II. XI Congreso Latinoamericano y III Congreso Uruguayo de Geología, Actas (CD-ROM), Montevideo, Nr. 94.
- Bossi, J., Navarro, R., 2001. Grupo Carapé: su reivindicación. Revista Sociedad Uruguaya Geología 8, 2-12.
- Gaucher, C., 2000. Sedimentology, palaeontology and stratigraphy of the Arroyo del Soldado Group (Vendian to Cambrian, Uruguay). Beringeria 26, 1-120.
- Gaucher, C., Sprechmann, P., Schipilov, A., 1996. Upper and Middle Proterozoic fossiliferous sedimentary sequences of the Nico Pérez Terrane of Uruguay: Lithostratigraphic units, paleontology, depositional environments and correlations.- Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie, Abhandlungen 199, 339- 367.
- Gaucher, C.; Sial, A.N.; Blanco, G., Sprechmann, P., 2004. Chemostratigraphy of the lower Arroyo del Soldado Group (Vendian, Uruguay) and palaeoclimatic implications. Gondwana Res. 7 (3), 715-730.
- Gaucher, C., Sial, A.N., Ferreira, V.P., Pimentel, M.M., Chiglino, L., Sprechmann, P. (in press) Chemostratigraphy of the Cerro Victoria Formation (Lower Cambrian, Uruguay): evidence for progressive climate stabilization across the Precambrian-Cambrian boundary. Chemical Geology.
- Jacobsen, S.B. and Kaufman, A.J., 1999. The Sr, C and O isotopic evolution of Neoproterozoic seawater. Chemical Geology 161, 37-57.
- Kah, L.C., Sherman, A.G., Narbonne, G.M., Knoll, A.H., Kaufman, A.J., 1999. δ¹³C stratigraphy of the Proterozoic Bylot Supergroup, Baffin Island, Canada: implications for regional lithostratigraphic correlations. Can. J. Earth Sci. 36, 313-332.
- Kawashita, K., Gaucher, C., Sprechmann, P., Teixeira, W., Victória, R., 1999. Preliminary chemostratigraphic insights on carbonate rocks from Nico Pérez Terrane (Uruguay).In: Actas II South American Symposium on Isotope Geology. Córdoba (Argentina), pp. 399-402.
- Lindsay, J.F., Brasier, M.D., 2002. Did global tectonics drive early biosphere evolution ? Carbon isotope record from 2.6 to 1.9 Ga carbonates of Western Australian basins. Precambrian Research 114, 1-34.
- Sánchez-Bettucci, L., Oyhantcabal, P., Preciozzi, F., Loureiro, J., Ramos, V.A., Basei, M.A.S., 2004. Mineralizations of the Lavalleja Group (Uruguay), a probable Neoproterozoic volcano-sedimentary sequence. Gondwana Research 7 (3), 745-751.
- Veizer, J., Hoefs, J., Lowe, D.R., Thurston, P.C., 1989. Geochemistry of Precambrian carbonates: II. Archean greenstone belts and Archean sea water. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 859-871.







CARBON AND OXYGEN ISOTOPES IN BEACHROCKS ALONG THE CEARÁ LITTORAL ZONE, NORTHEASTERN BRAZIL

Barros, S.D.S. and Sial, A.N.

NEG-LABISE, Dept. of Geology C.P.7852, Federal University of Pernambuco, Recife, Brazil, 50.732-970, silvana_barros@yahoo.com, alcides_sial@yahoo.com.br.

Keywords: carbon and oxygen isotopes, relative sea level changes, beachrocks

INTRODUCTION

Carbon and oxygen isotopes can be used to estimate the environmental conditions prevailing during deposition of carbonate cement and processes associated to beachrock formation. Isotopic analyses of δ^{13} C and δ^{18} O of the carbonate cement allowed the identification of significant climatic and environmental variations among the studied carbonatic rocks. These indicators have been used to compose a relative sea level variation curve but have not been widely applied to Holocene rocks in Brazil due to limited knowledge of some parameters that correlate morpho-structural units and environmental variations.

Many studies have discussed the relationship among several features (e.g. mangrove, beachrocks erosive marine surfaces and other), climatic changes and their response to the relative sea-level fluctuations. A direct correlation between them has provoked discussions about these elements and their significance in the Brazilian coast.

This study discusses the C and O isotope behavior of carbonate cements from beachrock samples collected along 200 km of the littoral zone of the State of Ceará. The main objective is to demonstrate that carbon and oxygen isotopes can be a tool to identify climatic and environmental response associated to carbonate cement of beachrock deposits in the littoral zone of northeastern Brazil.

GEOLOGICAL AND PETROGRAPHIC ASPECTS

The geologic-geomorphological evolution of the coastal plane of the State of Ceará reflects a climatic variation and relative sea-level change during the Holocene (Meireles and Maia, 1998). Several features (e. g. beachrocks) have their origin associated to transgressive and regressive events of the sea level. In the Ceará littoral zone, a detailed study of beachrocks at depth is difficult since outcrops are kept covered during most part of the year due to large amount of wind-blown sediments in the shoreface during dry season (Barros et al., 2003). Beachrocks in this area are beach sands cemented by calcium carbonate, forming elongate, discontinuous features parallel to the coastal line, nearness river mouths.

Several sedimentary structures are identified as hummocky crossed stratification with bioturbation, lowangle crossed stratification and crossed sandy bands showing pebbles and shells marking the point litoraneous drifts are the main structures. They suggest that the beachrocks developed on meso-tidal coast with the formation of prograding beach ridges in wave-dominated environment.

According to Barros (2005), the principal petrographic and cathodoluminescence characteristic in beachrock deposits show that the cement is composed by (a) high-Mg calcite as fine-grained bladed or fibrous fringes, (b) aragonite that either with botrioidal habit or as fine-grained needles with concentric growth, and (c) low-Mg calcite. The first and second features develop from inorganic precipitation in inter- and sub-tidal marine environment, while the third is formed by dissolution of the primary calcite, and reprecipitation as small isopac fringes indicative of larger continental water input. The beachrock framework is predominantly composed of mono and polycrystalline quartz grains, which show suture and corroded rims. Feldspar and accessory minerals such as opaque, epidote, amphibole and garnet are less common minerals. Bioclasts are red algae (lithothamnium), fragments of molluscs (gastropods, bivalves) and foraminifers test which are less abundant.

CARBON AND OXYGEN ISOTOPE DATA

Samples were collected from upper portion of the beachrock sandstone outcrops and after carefully prepared to concentrate due to the small quantity of carbonate cement were analyzed. Usually about 20mg of powdered carbonate cement samples were reacted with a 100% orthophosphoric acid at 25° C overnight and the released CO₂ gas, after cryogenically cleaned, was analyzed in a SIRA II mass spectrometer at the Stable Isotope Laboratory (LABISE, Federal University of Pernambuco) at Recife, Brazil.

Western Littoral zone

The C and O (PDB) isotope values of the carbonate cement samples of beachrock deposits that occur at the western coast of Ceará (Fig 1a) show a large variation. In the Lagoinha beach, δ^{13} C values range from 1.5 to 3.1‰ and δ^{18} O from 0.5 to 0.4‰. In São Gonçalo deposits three intervals were observed: in the samples collected in about 600m from the sea in the Sao Gonçalo channel river, δ^{13} C values vary from –2.7 to 2.2‰ and δ^{18} O from -3.4 to -0.5‰. In samples colleted in the same channel but at about 400m from the sea, δ^{13} C varies from -2.3 to 3.1‰ and δ^{18} O -2.7 to 0‰. Finally in samples colleted in



this channel very close to its mouth, $\delta^{13}C$ values range from – 7.7 to 3.5‰ and $\delta^{18}O$ from -4.5 to -0‰. At the Cauípe beach, $\delta^{13}C$ oscillates from -6.1 to 3.5‰ and $\delta^{18}O$ from -3.4 to 1.0‰, and at Cumbuco-Iparana beach in Fortaleza town, $\delta^{13}C$ values vary from 1.8 to 3.1 and $\delta^{18}O$ from -0.7 to 0.8‰.

The positive δ^{13} C values for the Lagoinha and Cumbuco-Iparana beachrocks carbonate cement reflect precipitation from ¹³C-enriched seawater, as observed in cements of beachrocks precipitated in shallow marine platforms in warm climate. The negative δ^{13} C values for the São Gonçalo beachrock cement is interpreted as precipitation in successive stages correlated to environmental variations during cement deposition, while in the Cauípe beachrock cement, it was interpreted as an important fluvial channel mouth drift in the coastal zone.

The δ^{18} O for these beachrocks shows a trend from negative to positive values, interpreted as progressive change in temperature during both wet and dry seasons. Negative δ^{18} O values found at São Gonçalo beachrock cement can be correlated to post-depositional alteration in response to climatic adjust during a São Gonçalo lake development linked to great freshwater influx. The predominantly negative δ^{18} O values for to the Cauípe beachrock cements can be attributed to alternation in the environmental conditions associated to two or more climatic events.



Figure 1a. Isotope data of deposits investigated in the western coastal zone in State of Ceará.

Eastern Littoral zone

Figure 1b displays localization and the isotope data of deposits investigated in the eastern coast. In Sabiaguaba beach, carbonate cement samples of beachrock the δ^{13} C values range from 2.5 to 3.4‰ and δ^{18} O from 0.3 to 0.7‰_{PDB}. In the Caponga, δ^{13} C in the carbonate cement vary from 0.8 to 3.4‰ and δ^{18} O -0.7 to 0.8‰ _{PDB}. A particular situation was observed in Águas Belas deposit, δ^{13} C varies from -2.5 to 3.4‰ and δ^{18} O from -1.4 to 0.8‰_{PDB}. Finally, in the Uruaú deposit, δ^{13} C ranges from 0.5 to 3.4‰ and δ^{18} O from -1.8 to 1.2‰_{PDB}.

The δ^{13} C in these deposits exhibit a homogenous behavior with positive values; however, one negative value was recorded in the Águas Belas beachrock cement. The negative value indicates that carbonate cement was precipitated from a ¹²C-enriched from the continental water. This idea is reinforced by the presence of mangroves next to the beachrock deposit that supplies organic matter to the environment. The other deposits show positive $\delta^{13}C$ values indicate precipitation from a ^{13}C -enriched seawater. This condition is observed in western coast of the State of Ceará and reflected environmental conditions the warmer waters in shallow marine platforms observed around world.

The δ^{18} O values vary from negative to positive excepted at the Sabiaguaba deposit that shows only positive δ^{18} O values. These results suggest that temperature remained about constant during the cement precipitation. The δ^{18} O behavior in others beachrock exposures indicates that environmental oscillation in temperature during cement growth associated climatic changes.



PALEOTEMPERATURE AND PALEOSALINITY

The oxygen isotopic composition of the surface of the modern ocean is affect by evaporation, condensation and mixing of the water bodies (Marshall 1992). These elements are directly related with the climatic conditions. Then, temperature and salinity are parameters that influence the carbon-oxygen isotopic behavior in the seawater, hence climatic and environmental changes will be evaluated from the isotopic composition of the carbonate cement of the beachrocks.

The application of the thermometric equation by Epstein et al. (1953) has allows estimating the temperatures of equilibration between of oxygen isotope of the seawater and the carbonate cement. Temperatures obtained by this equation have been plotted in figure 2.

In Lagoinha varies from 14.9 to 18.8°C. At São Gonçalo deposits, the temperature values vary from 18.4

to 31.9°C about 600m from the sea in channel river, 16.5 to 28.7°C in the same channel but at about 400m from the sea and 15.9 to 37.7° C in this channel very close to its mouth. At the Cauipe deposits oscillates 15.2 to 31.8° C and in Cumbuco-Iparana deposits the temperature vary from 13.2 to 16.2°C at the western coast. In the eastern coast, at Sabiaguaba the values range from 13.7 to 15.1°C; Caponga vary from 14.7 to 19.4°C; Águas Belas oscillates from 13.2 to 22.6°C and Uruaú from 14.9 to 24.9°C.

The paleotemperature values suggest successive phases of the climatic oscillation correlated to dry and wet season along one or more climatic cycle or that a δ^{18} O reflect post-depositional modifications due to influence of the continental water influx in some deposits.



Figure 1b. Isotope data of deposits investigated in the eastern coastal zone in State of Ceará.

The salinity values for the Lagoinha are 34.4‰. In different lines of the São Gonçalo deposit is: 31.3‰ (about 600m from the sea in channel river), 33.1‰ (in the same channel but at about 400m from the sea), 31.3‰ (in this channel very close to its mouth). Average salinity for Cauípe is 33.2‰ and for the cement of Cumbuco-Iparana deposit are 34.9‰. Values are more homogeneous at the eastern coast. Average value is: 35.7‰ (Sabiaguaba), 35.3‰ (Caponga), 35.1‰ (Águas Belas), and 35.2‰ (Uruaú).

Freire (1985) obtained following salinity values for the inner platform of Ceará, (37-38‰) in the dry seasons and down to 36‰ in the wet seasons. The salinity values calculated in this study are lower that those cited him. This suggests that environmental conditions during the carbonate cement precipitation of the beachrocks were different along the Ceará littoral zone, with more influx continental waters at the western coast, especially at São Gonçalo and Pecém-Cauípe deposits; whereas in the eastern beachrock deposits the carbonate cement was precipitated in semiarid to arid climatic settings.

CONCLUSION

In the literature, positive δ^{13} C values are usually associated to transgressive periods, whereas negative values believed to be related regressive periods of the sea level. Our current isotopic data shows large variations obtained in carbonate cement of the beachrock deposits along the Ceará littoral zone.

In the western coast, Lagoinha and Cumbuco-Iparana deposits show positive δ^{13} C values of the carbonate cement that reflected a precipitation from marine environment conditions whereas negative and positive δ^{18} O values exhibits a small climatic variation during to precipitation of the cement. In Sao Gonçalo and Cauípe



beaches, carbon isotopic values are negative and positive, which indicate a carbonate cement precipitation in continental and marine environments. Oxygen isotope ratios show negative and positive values correlated to precipitation in seawater and freshwater condition that lead to confirm a cement growth in different times.

In the eastern the environmental condition is most homogenous, these beachrock deposits present a positive carbon isotopic values that suggest a carbonate cement precipitation in warm shallow seawater. Oxygen isotopic behavior indicates that environment endured progressive shift in temperature during cement growth.

Temperature and salinity exhibits variations along the littoral zone, while lower values were associated to continental water contribution in the wet season.

Carbon and oxygen isotope data report difference in beachrock deposits and will be suggest that these deposits were formed in different time.



Figure 2. Temperature data of beachrock deposits in Ceará coastal zone.

ACKNOWLEDGMENTS

SDSBarros wishes to thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) and the LGPSR of the Federal University of Ceará for logistical support during the development this research. The author's thanks are also due to Gilsa Maria Santana and Vilma Sobral for the isotopic analyses.

REFERENCES

- Barros, S. D. S 2005, Flutuação do nível relativo do mar no litoral do Ceará Nordeste do Brasil durante o Holoceno: Evidencias isotópicas de carbono (δ^{13} C) e oxigênio (δ^{18} O) em *beachrocks*, tese, Univ. Federal de Pernambuco, Recife, 180p.
- Barros, S. D. S.; Sial, A.N. and Cunha, L.S. 2003, Carbon and oxygen isotope composition of carbonate cement of beachrocks at the Lagoinha and Uruaú beaches, state of Ceará, Northeastern Brazil, short paper, IV SSAGI, Salvador 1: 38-40

- Epstein, S; Buchsbaum, R; Lowenstam. H.A. and Urei, H.C. 1953, Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Bulletin of the Geological Society of America, 64:1315-1326.
- Freire, G.S.S. 1985, Geologia Marinha da Plataforma Continental do Ceará. Recife, UFPE, dissertação de mestrado, 132p.
- Marshall, J. D. 1992, Climatic and oceanographic isotopic signals from the carbonate rock record and their preservation. Geol. Magazine 129 (2):143-160.
- Meireles, A.J.A. e Maia, L.P. 1998, Indicadores morfológicos de los câmbios del nível Del mar em la llanura costera de Ceará – Nordeste do Brasil. In Investigationes recientes de la geomorfologia española (ed. G. Ortiz & F.S.Franch). Barcelona, pp.325-332.



DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL (COT) E MATERIAL EM SUSPENSÃO (MES) DO ESTUÁRIO DO RIO CHORÓ - CEARÁ, BRASIL

Rocha, C.M.S.¹, Gomes, D.F.² e Freire, G.S.S.³

Laboratório de Hidrogeoquímica, UFC, Bolsista de Mestrado, FUNCAP, <u>cmario75@yahoo.com.br</u>
Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada, UFC, <u>diolande@ufc.br</u>.
Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada, UFC, <u>freire@ufc.br</u>

Palavras-Chave: Estuário, Carbono orgânico total, Material em suspensão, Ceará.

Estuários são ambientes de transição entre o continente e o oceano, onde rios encontram o mar, resultando na diluição mensurável da água salgada. Em média, as águas estuarinas são biologicamente mais produtivas do que as do rio e do oceano adjacente, devido às características hidrodinâmicas da circulação que, aprisionando nutrientes, algas e outras plantas, estimulam a produtividade desses corpos de água (CRONIN, L. E. 1967).

O estudo dos ambientes estuarinos foi iniciado há cerca de 120 anos por pesquisadores escandinavos. Entretanto, somente nos últimos cinqüenta anos esses ecossistemas, muito vulneráveis à influência do homem, passaram a ser pesquisado mais intensamente. O conhecimento científico, com o objetivo de compreender como esses complexos sistemas funcionam, é de fundamental importância para o manejo de ecossistemas costeiros (CRONIN, L. E. 1967).

Cerca de 60% das grandes cidades se desenvolveram em torno dos estuários. Por outro lado, a renovação e depuração das águas desses ambientes dependem de interações entre os processos físicos, químicos, biológicos e geológicos ainda não bem compreendidas. Portanto, a introdução direta ou indireta de substâncias e de energia pelo homem pode atingir níveis de elevada concentração, causando a contaminação das águas estuarinas com efeitos nocivos para os recursos vivos, perigo para a saúde humana, obstáculos para as atividades marinhas e de pesca, deterioração da água e redução de seus atrativos naturais.

Ao longo dos aproximadamente 8.500 km do litoral brasileiro, existem algunas centenas de estuários, sistemas estuarinos e lagunas costeiras, com dimensões que variam desde poucos até centenas de quilômetros. No norte do Brasil, encontramos um dos mais espetaculares sistemas estuarino deltaicos, o rio Amazonas, e ao sul, a maior laguna costeira da América do Sul, a lagoa dos Patos.

Muitos desses ambientes contribuíram para o desenvolvimento de grandes e médias cidades brasileiras sofrendo, como conseqüência, modificações nos processos de sedimentação e erosão, e na característica tais como: geometria, descarga de água doce, correntes de maré e qualidade da água, que foram alteradas por fenômenos naturais e pelo o homem no decorrer dos séculos.

O objetivo desse estudo visou determinar as quantidades do carbono orgânico total (COT) μ g/L e do

material em suspensão (MES) (mgL⁻¹) presentes no estuário do Rio Choro com a variação da maré durante o período de estudo;

O estuário do Rio Choró encontra-se localizado a nordeste do Estado do Ceará, pertencendo aos municípios de Cascavel e Beberibe (divisa dos municípios). A área de estudo é delimitada pelas coordenadas N=9542000 e N=9548000, E=592000 e E=596000, estando no sistema de coordenadas geográficas compreendidas entre os paralelos 4°05'20'' e 4°08'35'' de latitude Sul e os meridianos 38°10'16'' e 38°08'06'' de longitude Oeste.

O acesso à região estudada é feito através da rodovia CE-040, perfazendo aproximadamente 80 Km a partir de Fortaleza.

As amostras foram coletadas durante duas atividades de campo, sob diferentes condições de maré, onde a 1^a campanha foi realizada em sizígia e a 2^a campanha em quadradura e em estações climáticas parecidas. O primeiro campo foi realizado entre os dias 18 e 19 de Setembro de 2004 e o segundo entre os dias 25 e 26 de Janeiro de 2005, períodos de forte estiagem.

O ponto de coleta, de coordenadas: Latitude 4°07'378''e Longitude 38°09'682'' está localizado no canal principal de fluxo do Rio Choró, onde encontramos a melhor profundidade do estuário, ou seja, o talvegue. Cada campanha foi feita sob dois ciclos de maré completos (25 horas).

Foram efetuadas coletas simultâneas de água na superfície (0,3m abaixo da superfície) e fundo com a garrafa de *Van Dorn*, coletadas de acordo com a profundidade local, com periodicidade em cada 1 hora.

A determinação do teor de material em suspensão consistiu na filtração de determinada quantidade de água em um filtro de celulose de 50 mm de diâmetro e 0,47 μ m de porosidade (*millipore*), previamente seco e pesado. A quantidade de água filtrada variou de acordo com as concentrações do MES, ficando compreendida entre 0,5 e 2,0 litros.

Existem numerosos métodos de determinação do carbono orgânico, todos baseados na oxidação da matéria orgânica e medida subseqüente do CO_2 produzido ou do consumo do oxidante (CARMOUZE, 1994).

A determinação do consumo do oxidante, por titulação potenciométrica, relaciona-se com a padronização do carbono orgânico (glicose, como regra geral), do branco com água mili-Q e da solução oxidante; Podemos verificar que as concentrações tanto de Material em Suspenção (MES) e Carbono Orgânico Total (COT)
variaram de maneira proporcional, ou seja, os valores de MES e COT-superficie obtidos foram, respectivamente de 6,75 a $36,00 \text{ mg/L} = 0,122 \text{ a } 5,68 \mu \text{g/L}.$

Enquanto para as amostras de fundo obtemos valores de 14,25 a 188,0 mg/L para MES e 0,979 a 12,24 μ g/L para COT.

Para os dados da 2^{a} campanha observamos a mesma proporcionalidade da 1^{a} campanha tanto das concentrações de MES e COT. Os valores de MES variaram de 7,60 a 23,17 mg/L e para COT oscilaram de 1,01 a 4,77 µg/L isto na superfície. Já os valores amostrados de fundo temos para MES variação de 6,37 a 35,40 mg/L e COT 0,149 a 9,94 µg/L.

Tratamento Estatístico

- COT 1^a (sup. X fundo)= Houve variação significativa;
- COT 2^a (sup. X fundo)= Houve variação significativa;
- COT sup. (1^a X 2^a) = Não houve variação significativa que caracterizasse o efeito da sazonalidade;
- COT fundo (1^a X 2^a) = Houve variação significativa caracterizando o efeito da sazonalidade;
- MES 1^a (sup. X fundo) = Houve variação significativa;
- MES 2^a (sup. X fundo) = Não houve variação significativa;
- MES sup. (1^a X 2^a) = Houve variação significativa que caracterizasse o efeito da sazonalidade;
- MES fundo (1^a X 2^a) = Houve variação significativa caracterizando o efeito da sazonalidade;

Tanto na 1^a quanto na 2^a campanha podemos notar uma proporcionalidade quanto ao teor de MES em relação a COT, em superfície e fundo;

Os testes estatísticos realizados (One-Way ANOVA) mostraram resultados que caracterizaram o efeito da sazonalidade para COT-fundo, MES-superfície e fundo, enquanto para o COT-superfície a variação dos valores não foi considerada significativa para caracterização do efeito da sazonalidade.

De modo geral pôde-se observar, nas figuras 3,4, 5 e 6, que as concentrações de COT, superfície e fundo, são muito pequenas, e não apresentam um padrão definido de distribuição ao longo do tempo, nas marés de sizígia e quadratura, no período de baixa vazão do rio Choro. As maiores concentrações foram verificadas apenas nas águas de fundo, sobretudo, no final do período seco (jan/04), quando também foi verificado aumento significativo na salinidade. Isto indica maior penetração de águas marinhas no Estuário, causando a ressuspensão de sedimentos do leito do rio, com conseqüente liberação de matéria orgânica, enriquecendo, desta maneira, as águas próximas ao fundo.



Figura 1. Variação do Material em Suspensão durante dois ciclos de maré de sizigia. Estuário do Rio Choro, setembro/2004



Figura 2. Variação do Material em Suspensão durante dois ciclos de maré de sizigia. Estuário do Rio Choro, setembro/2004



Figura 3. Variação do Carbono Orgânico Total durante dois ciclos de maré de sizigia. Estuário do Rio Choro, setembro/2004



Figura 4. Variação do Carbono Orgânico Total durante dois ciclos de maré de sizigia. Estuário do Rio Choro, setembro/2004







Figura 5. Variação do Carbono Orgânico Total durante dois ciclos de maré de quadratura. Estuário do Rio Choro, janeiro/2005



Figura 6. Variação do Carbono Orgânico Total durante dois ciclos de maré. Estuário do Rio Choro, janeiro/2005



Figura 7. Variação do Material em Suspensão durante dois ciclos de maré de quadratura. Estuário do Rio Choro, janeiro/2005



Figura 8. Variação do Material em Suspensão durante dois ciclos de maré de quadratura. Estuário do Rio Choro, janeiro/2005

REFERÊNCIAS:

- AMINOT, A., CHAUSSEPIED, M. (1983). "Manual des analyses chimiques em milieur marin". Centre National pour L'Éxploitation des Océans, 325p.
- BECKER, H., Hidrologia dos bancos e ilhas oceânicas do nordeste Brasileiro. Uma contribuição ao Programa Revizee. 2001 158 p. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais), Universidade Federal de São Carlos -UFSCar, São Paulo, 2001.
- CRONIN, L. E. 1967. "The role of man in Estuarine processes". In: Lauff G. H. (ed) Estuarines. American Association for the Advancement of Science, Washington, D. C. pp. 667-689. (Publication, 83).
- CARMOUZE, J.P., O Metabolismo dos Ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas, são Paulo: Editora Edgar Blucher: FAPESP, 1994.
- FREIRE, G.S.S., Edute hydrologique et sedimentologique de l'estuarine du Rio Pacoti (Fortaleza-Ceará-Brésil). 1989.223p. These (Doctorat: Sciences de laTerre). Faculte dês Sciences et des Techniques, Université De Nantes, France, 1989.
- GRASSHOFF, K., EHRHARDT, M., KREMLING, K. Methods of Seawater Analysis. Second, revised and extend edition. New York, Verlag Chemie, 1983. 317 p.
- KETCHUM, B. M., 1983. Estuarines and enclosed seas. Amsterdam, Elsevier. 500 p. (Ecosystems os the wordl).
- SCHUBEL, J. R. E PRITCHARD, D. W. 1972. "The Estuarine Environment, part 2". J. Geol., 20(4): 179-188.



GEOQUÍMICA DOS SEDIMENTOS LACUSTRES: LAGOAS DE PARIPUEIRA E DO SAL, NO MUNICÍPIO DE BEBERIBE – CE.

Pereira, L. L.¹, Freire, G. S. S.², Gomes, D. F.³

Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada, lamarka2002@yahoo.com.br.
Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada, freire@ufc.br
Universidade Federal do Ceará, Laboratório de Geologia Marinha e Aplicada, diolande@ufc.br.

Palavras-chave: Geoquímica, Ecossistemas Lacustres, Metais Pesados.

No Brasil, segundo Esteves (1988), o termo lagoa é usado, para referir-se a todos os corpos d'água costeiros e mesmo interiores, independentes de sua origem. Lagoas Costeiras são então ecossistemas aquáticos que constituem interfaces entre águas costeiras, marinhas e interiores, ou seja, são ecossistemas de transição que ocupam seu espaço geográfico dentro da zona costeira. Estas lagoas ocorrem ao longo da faixa litorânea brasileira, constituindo um dos ecossistemas mais representativos do país.

Investigações ecológicas, que visem à caracterização e compreensão da dinâmica das lagoas costeiras, são de fundamental importância, tanto para o entendimento do metabolismo de ambientes lacustres tropicais, como para o estabelecimento de programas com fins de conservação e utilização racional desses ecossistemas.

O material inorgânico e orgânico nos sedimentos de rios e lagos pode ser um importante meio de avaliação da poluição, uma vez que estes estão predispostos a rápidas trocas na composição com a coluna de água, portanto, amostras de sedimento, podem ser um guia útil, para a avaliação da história da poluição de um corpo de água. Amostragem e análise de sedimento de rios e riachos tem provado ser uma ferramenta muito útil nos estudos de poluição (Brady, 1989).

Existem cerca de vinte elementos considerados tóxicos para a saúde dos humanos incluindo Hg, Cd, Pb, As, Mn, Li, Cr, Ni, Se, Te, Sb, Be, Co, Mo, Sn, W e V. Destes, os dez primeiros são os de maior utilização industrial e, por isso mesmo, são os mais estudados do ponto de vista toxicológico. As bioacumulações e biomagnificações se encarregam de transformar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para as diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo ou de longo prazo, mesmo depois de interrompidas as emissões (Tavares; Carvalho, 1992).

A área estudada abrange a Lagoa de Paripueira com 2,1 km² e a Lagoa do Sal, que tem uma área em torno de 1,4 km², localizadas no Município de Beberibe, no litoral Leste do Estado do Ceará, a área está limitada pelas Barras do Rio Choró e Pirangi e pela CE 040. Na planície costeira do Estado do Ceará o ecossistema lagunar, tem uma presença importante cujas áreas variam de poucos metros quadrados até quilômetros quadrados.

Os dados de campo foram obtidos em 2 etapas: primeira campanha em agosto/2003, e a segunda campanha em janeiro/2004. Para caracterizar geoquimicamente as zonas úmidas, inseridas nas regiões de estudo, foram coletados testemunhos nas margens e nas partes mais fundas das Lagoas, onde se pôde ter acesso.

A amostragem de sub-superfície foi feita por meio de um Testemunhador do tipo Vibra Core. Os Testemunhadores a vibração baseiam-se no princípio da liquefação do sedimento pela vibração (Lanesky; Logan; Brown E Rine, 1979).

O Vibra Core é constituído de um motor a gasolina, ligado ao um cabo coaxial que tem um eixo excêntrico na ponta. Esta ponta, que é a parte vibrante, deve ser firmemente presa ao Testemunhador. Ao vibrar o tubo liquefaz o sedimento a sua volta permitindo que o tubo penetre no sedimento com facilidade.

No laboratório, foi feita uma marcação vertical, em lados opostos ao longo dos Testemunhos, para parti-los ao meio, com o auxílio de uma serra elétrica de metal, havendo sempre o cuidado para que a serra não tocasse o sedimento dentro do cano para não haver contaminação, já que foi feita a análise de metais.

A retirada das amostras foi feita com espátulas de plástico, sendo depois acondicionadas em potes de vidro, e levadas à estufa a 60°C, durante 48 horas, para a secagem. Após a secagem as amostras foram embaladas em sacos plásticos, devidamente etiquetadas e armazenadas para as análises físicas e químicas.

A matéria orgânica (%MO) e o teor de carbono orgânico (%C), foram determinados pelo método de Walkey-Black, que consiste na oxidação da matéria orgânica com uma solução de dicromato em presença de ácido sulfúrico, onde o excesso e oxidante é determinado através de uma titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal. A porcentagem de matéria orgânica (% M.O.) é calculada multiplicando-se a porcentagem de carbono orgânico pelo fator 1,725 (Walkley & Black, 1933; Forstner E Wittmann, 1981; Embrapa, 1997; Petroni, 1999).

Os teores de Nitrogênio Total no sedimento foram determinados pelo método de Kjeldahl (EMBRAPA, 1997). Este método é baseado na conversão do nitrogênio que está praticamente ligado à matéria orgânica em sulfato de amônio através de oxidação com uma mistura de CuSO₄, H_2SO_4 e K₂SO₄.

Os metais foram extraídos dos sedimentos, através da extração parcial, e posteriormente as suas concentrações foram determinadas pelo ICP (plasma).

A abertura parcial do sedimento foi feita utilizando-se 0,5 gramas de amostra, para 5 ml de ácido nítrico concentrado, 10 ml de ácido clorídrico diluído 1:1, e

volume completado para 50 ml, aquecimento em chapa aquecedora depois da abertura, segundo metodologia descrita por Linhares e Pacheco (1976).

A concentração dos metais foi determinada por espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma (ICP), marca Jobin Yvon, modelo Ultima (2), utilizandose nebulização pneumática em um nebulizador com câmara ciclônica, marca Mira Mist, no Laboratório de Analítica do Instituto de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense.

Na Lagoa de Paripueira foram retirados dois Testemunhos, o Testemunho 1 apresenta média de Matéria Orgânica de 0,41% e o Testemunho 2 média de 0,54% de MO e na Lagoa do Sal foram retirados dois Testemunhos, o Testemunho 1 apresenta uma média de Matéria Orgânica de 0,43% e o Testemunho 2 de 0,53%.

Nos Testemunhos 1 da Lagoa de Paripueira, e da Lagoa do Sal, que foram retirados das partes mais rasas (margens), a Matéria Orgânica tendeu a aumentar com a profundidade (Fig. 1), isso é devido ao fato da Matéria orgânica que vinha sendo depositada ter sido recoberta por sedimentos, provavelmente vindos das estradas, carreados pelos ventos ou pelas chuvas, fazendo com que a deposição da MO não progredisse, sendo então depositada apenas nas partes mais profundas das Lagoas. Os Testemunhos da Lagoa de Paripueira e da Lagoa do Sal, foram retirados das partes mais profundas que puderam ser alcançadas. A Matéria Orgânica tendeu a diminuir com a profundidade (Fig. 1), provavelmente esta maior quantidade de Matéria Orgânica no topo dos Testemunhos é devido ao fato da sua afinidade física e química com o sedimento fino, que tende a se depositar nessa parte das Lagoas.



Figura 1. Variação do %MO com a profundidade, nos Testemunhos. 1 e 2, das Lagoas de Paripueira. e do Sal.

O sedimento das Lagoas de Paripueira, e do Sal, apresentam um baixo teor de Matéria Orgânica, a média na Lagoa de Paripueira não ultrapassa 0,6% e na Lagoa do Sal 0,5% do peso seco, sendo considerados sedimentos do tipo mineral, pois estão todos abaixo de 10% do peso seco.

Os teores de Nitrogênio Total são muito baixos nas duas Lagoas, não ultrapassando 0,12% na Lagoa de

Paripueira e 0,28% na Lagoa do Sal. Este baixo teor nos sedimentos pode ocasionar uma diminuição do N na coluna d'água tornando-se fator limitante na produção primária desses ecossistemas.

A relação C/N, nas Lagoas de Paripueira e do Sal, caracterizam Matéria Orgânica bem decomposta e ambiente bem evoluído, já que os valores encontrados foram bem baixos, não ultrapassando 9 na Lagoa de Paripueira e 16 na Lagoa do Sal. De acordo com Marius (1984), valores da relação C/N entre 10 e 20, indicam uma Matéria Orgânica bem evoluída (degradada).

Segundo Mestrinho (1998), os elementos Al, Fe, e Mn, são importantes como parâmetros de suporte para o estudo do compartimento dos metais pesados nas regiões estuarinas, pois, junto a Matéria Orgânica, estão correlacionados com a agregação ou remoção dos metais às partículas suspensas.

Em média os maiores valores para Al, Fe e Mn foram encontrados na Lagoa de Paripueira, nos sedimentos areno-argilosos oriundos da Formação Barreiras. O Al, Fe e o Mn, tendem a diminuir com a profundidade como pode ser observado na Figura 2, e seus valores não ultrapassaram 2%, não sendo considerados valores que afetam o ambiente.



Figura 2. Variação do % de Fe, Al e Mn, com a Profundidade na Lagoa de Paripueira.

Na Lagoa do Sal nos dois testemunhos ocorrem uma grande variação com a profundidade (Fig. 3), mostrando um comportamento desordenado na acumulação desses metais nesta lagoa.

As porcentagens de Al, Fe e Mn, na Lagoa do Sal são muito baixas, não ultrapassando 0,3%. O Alumínio é o elemento de maior concentração neste local, devido a formação geológica (Barreiras).

O trabalho com Testemunhos facilitou a visualização das camadas de sedimentação e conseqüentemente, o comportamento dos elementos estudados.

Os Testemunhos foram retirados das margens e do centro das Lagoas, mostrando que o maior acúmulo da Matéria Orgânica e Carbono Orgânico, ocorre na parte mais central das Lagoas, fato explicado, pela sua



afinidade com os sedimentos finos que pelo tamanho dos seus grãos tendem a ser carreados e depositados nessa parte das lagoas e pela morfologia da superfície de fundo que favorece este comportamento.



Figura 3. Variação do % de Fe, Al e Mn, com a Profundidade na Lagoa do Sal..

A porcentagem dos suportes geoquímicos Al, Fe e Mn, na maior parte dos Testemunhos foi elevada, provavelmente, devido à geologia local (Formação Barreiras) que é composta por aluminossilicatos, porém estes valores estão abaixo dos encontrados nos folhelhos padrões.

De acordo com análise estatística dos parâmetros analisados ocorre uma pequena correlação da Matéria Orgânica e do Nitrogênio com os metais estudados, sugerindo que estes não sejam de origem antrópica, passíveis a biodisponibilidade, mas sim que sejam de suporte geoquímico.

Na Lagoa de Paripueira a MO e o N, não estão praticamente influenciando no comportamento dos metais, esse se deve, provavelmente, aos baixos teores encontrados para esses parâmetros, porém na Lagoa do Sal, a MO apresenta o maior controle sobre a geoquímica dos metais.

No período do estudo, não foram encontrados teores de metais que causassem preocupação quanto à poluição ou contaminação, porém estes valores podem sofrer alterações de acordo com as condições ambientais oferecidas pelo local, diversos fatores como: sazonalidade, uso e ocupação dos solos marginais, tipo de sedimento depositado e alteração do pH do sedimento, podem aumentar ou diminuir as suas concentrações e a sua biodisponibilidade nessas Lagoas.

REFERÊNCIAS

- Brady, N.C. Natureza e Propriedades do Solo. São Paulo: Livraria Freitas Bastos, 1989. 898 p.
- EMBRAPA. Centro de Pesquisa de Solos Manual de métodos de análises de solo. 2ª ed., Rio de Janeiro: 211p. 1997.
- Esteves, F. A. Fundamentos de limnologia. Rio de Janeiro: Interciência, 1988.

- Förstner, U.; Wittmann, G. T. W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Berlin: Springer-Verlag,1981.
- Lanesky, D.E , Logan, B.W. , Brown, R.G. E Rine, A.C. A new approach to portable vibracoring underwater and on land. Jour. Sed. Petrology, v. 48, 1979. p. 654-657.
- Linhares, P. S.; Pacheco, S. S. Determinação rápida de elementos principais em rochas silicatadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica e Colorimetria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, Belo Horizonte. Resumos. P. 133-136. 1976.
- Petroni, S.L.G. Estudos de adsorção de Zinco e Cádmio em Turfa. Potencialidade de Utilização de um Bioadsorvedor Natural em Sistemas de Tratamento de Efluente, Dissertação de Mestrado - IPEN/ São Paulo, 1999.
- Tavares, T.M.; Carvalho, F.M. Avaliação de Exposição de populações Humanas a Metais Pesados no Ambientes: Exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, 15, 2, p. 147-155, 1992.
- Walkley, A. ; Black, A. An Examination of the Deggtjaref Method for Determination Mining Soil Organic Matter, and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration Method. Soil Science.; 37, p. 29-38,1933.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS FLUIDOS RESPONSÁVEIS PELA FORMAÇÃO DO BERILO NOS PEGMATITOS IPÊ, FERREIRINHA, JONAS LIMA E ESCONDIDO, GOVERNADOR VALADARES, MG

Carvalho Newman D.T.de¹, Bello R.M.S.², Gandini A.L.¹, Fernandes M.L.S.³, Marciano V.R.P.R.O.⁴

¹. Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Departamento de Geologia, daniela@degeo.ufop.br, gandini@degeo.ufop.br ². Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, rosabell@usp.br

³. Universidade Federal de Minas Gerais, Centro de Pesquisa Professor Manoela Teixeira da Costa, lourdes@geoligc.ufmg.br,

⁴. Museu de Mineralogia Professor Djalma Guimaraes, museumin@pbh.gov.br

Palavras-chave: berilo, pegmatitos, inclusões fluidas, microtermometria

INTRODUÇÃO

Nesse trabalho são apresentadas dados **OS** microtermométricos e as características físico-químicas dos fluidos mineralizantes, referentes ao estudo das inclusões fluidas (10 a 50 µm, comprimento no maior eixo), presentes em 100 regiões referentes a 81 lâminas, oriundas de 23 cristais de berilo, nas variedades águamarinha, morganita e goshenita, pertencentes a quatro corpos pegmatíticos (Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido) situados à nordeste da cidade de Governador Valadares, MG, porção leste da Folha de Marilac (SE-23-Z-B-VI). dando continuidade aos estudos em desenvolvimento na região (Gandini,1999; Bello et al., 2000, De Carvalho 2004, entre outros).

Os pegmatitos estudados pertencem ao Campo Pegmatítico de Marilac, Distrito Pegmatítico de Governador Valadares, Província Pegmatítica Oriental do Brasil. Localizam-se na porção oriental da Faixa Aracuaí, nas proximidades da borda leste do Cráton do São Francisco, e encontram-se encaixados nos micaxistos da Formação São Tomé do Grupo Rio Doce, atribuído ao Proterozóico Médio a Superior (Pinto et al. 2002). Constituem corpos tabulares concordantes com as encaixantes, possuem idades Rb/Sr = 497 ± 13 Ma, relativas ao Ciclo Brasiliano (Marciano, 1985). A estruturação desses corpos varia do tipo zonado simples (Ipê/Ferreirinha) ao complexo (Jonas Lima/Escondido). São constituídos essencialmente por feldspato, por vezes, pertítico, quartzo (hialino, fumé, róseo e leitoso), muscovita, albita, às vezes, cleavelandita. Os acessórios mais comuns são: biotita, granada, ferrocolumbitatantalita, turmalina (preta, verde e, mais raramente, azulada) e berilo (industrial, água-marinha, morganita e goshenita) (Marciano 1985, Correia Neves et al. 1986; Gandini, 1999, De Carvalho 2004).

MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos petrográficos das inclusões foram desenvolvidos em um microscópio petrográfico binocular da marca Leitz Wetzlar, com oculares de 10x e 25x e objetivas de 3,5x, 10x e 32x/UT50. Os estudos microtermométricos foram executados em platinas de marca Chaix-Meca, (Poty *et al.* 1976), acopladas aos microscópios petrográficos descritos acima. Foram inicialmente observadas 100 regiões de 81 fragmentos de cristais, totalizando o estudo de, aproximadamente, 820 inclusões, de forma a definir suas características nas variedades de berilo dos quatro corpos pegmatíticos. Os estudos foram realizados nos laboratórios de Inclusões Fluidas do DEGEO/EM/UFOP, do IGc/USP e do CDTN.

MORFOLOGIA E DISTRIBUIÇÃO DAS INCLUSÕES FLUIDAS

Conforme discutido em De Carvalho (2004), os cristais de berilo contêm um número relativamente elevado de inclusões fluidas que ocorrem tanto reunidas em pequenos grupos, como isoladas em determinadas regiões do cristal. De modo geral, possuem morfologias regulares, representadas por cristais negativos hexagonais, sobre predominantes as irregulares. Distribuem-se orientações segundo paralelas, perpendiculares ou inclinadas em relação ao eixo c do mineral hospedeiro, com feições indicativas, na maioria dos casos, de origem primária, embora tenham sido também observadas em planos de cicatrização de fraturas internas, constituindo inclusões pseudo-secundárias Em alguns casos, encontram-se dispostas em fraturas muito bem delineadas, sugerindo uma origem posterior com relação às pseudo-secundárias. Deve ainda ser ressaltado, que algumas inclusões irregulares apresentam feições indicativas de escape de fluidos (*leakage*) 011 estrangulamento (neckingdown), sugerindo modificações posteriores ao seu aprisionamento, não tendo sido consideradas nos estudos microtermométricos.

No que se refere ao número de fases à temperatura ambiente (25°C), excetuando-se os cristais de morganita e goshenita, as inclusões fluidas apresentaram-se essencialmente bifásicas com predominância da fase líquida. Em casos particulares observou-se a presença de inclusões trifásicas e multifásicas com aprisionamento de 1 ou mais fases sólidas. No caso das amostras de morganita e goshenita, predominam inclusões fluidas trifásicas compostas por dois líquidos imiscíveis, além de uma fase gasosa.

Os sólidos presentes nas inclusões fluidas são, em sua maioria, anisótropos, possuindo coloração castanho-avermelhada ou verde. Opticamente parece tatar-se de palhetas de mica provenientes da encaixante constituída pelos micaxistos da Formação São Tomé, aprisionadas ocasionalmente.

ANÁLISES MICROTERMOMÉTRICAS E CARACTERIZAÇÃO DOS FLUIDOS MINERALIZANTES

Para cada grupo de inclusões fluidas foram registradas as temperaturas de fusão e homogeneização das fases presentes e determinadas às composições químicas das soluções aquosas, por meio das temperaturas do eutético (Te). A salinidade, expressa em equivalente da porcentagem em peso de NaCl, resultou das medidas da temperatura de fusão do clatrato (Tcl) ou da temperatura



de fusão do gelo (Tge). Os valores de Te, Tge e Tcl, ao lado dos referentes às temperaturas de homogeneização do CO_2 (Th_{CO2}) permitiram identificar dois grupos distintos de inclusões fluidas, independentemente de suas características (morfologia, orientação, etc.) (Tabela 1 e 2).

Os valores de Te das inclusões dos cristais de berilo provenientes do Pegmatito Ipê, parecem sugerir uma evolução partindo de sistemas aquosos com Na⁺, K⁺, podendo conter Fe²⁺ e Fe³⁺, para soluções mais enriquecidas, principalmente em Ca²⁺. Deve-se ressaltar que enquanto nas inclusões primárias ocorre, muitas vezes, um espalhamento grande em seus valores de Te, as pseudo-secundárias, representativas de fluidos mais evoluídos, apresentaram picos por volta de -49° C e -39° C, evidenciando o aporte de Ca²⁺ no sistema.

Tabela 1 - Dados microtermométricos das inclusões fluidas dos berilos dos Pegmatitos Ipê e Ferreirinha.							
Pegmatito	Amostra	Grupo	Te (°C)	Tge (°C)	Tcl (°C)	Th _(tot) (°C)	Salinidade (% peso NaCl)
	água-marinha	1	-29,0 a -27,0	-2,0	7,0	180	0,80
τ. ^		2	-50,0 a -49,0	-6,0	4,0	220	5,10
Ipe	água-marinha		-45,0 a -39,0	-3,0	2,0	200	2,40
	água-marinha		-46,0 a -32,0	-3,0	3,0	220	0,90
	água-marinha		-29,0 e -34,0	-5,0	3,0	200	5,20
	água-marinha		-28,0	-2,0	2,0	240	0,80
	éque merinhe	1	-29,0	-3,0	6,0	210	6,64
Ferreirinha	agua-marinna	2	-37,0	-6,0	2,0	240	2,38
	á tala -	1	-31,0	-1,0	9,0	200	0,90
	agua-marinna	2	-55,0	-3,0	3,0	210	2,40
	água-marinha		-40,0	-2,0	3,0	320	0,90
	água-marinha		-42,0	-4,0	6,0	250	3,80
	água-marinha		-46,0	-3,0	6,0	250	0,90

Tabela 2 - Dados microtermométricos das inclusões fluidas dos berilos dos Pegmatitos Jonas Lima e Escondido.

Pegmatito	Amostra	Grupo	Te (°C)	Tge (°C)	TF _{CO2} (°C)	Tcl (°C)	Th _{CO2} (°C)	Th _(tot) (°C)	Salinidade (% peso NaCl)
	água-marinha		-72,0	-2,0	-56,6	5,0	25,0	200	9,75
Jonas Lima	água-marinha		-49,0	-2,0		4,0		210	6,24
morganita			-73,0 e -67,0	-2,0		8,0		310	6,24
	(1	-53,0	-2,0		8,0		200	0,80
	agua-marinna	2	-68,0	-9,0		2,0		240	10,30
	goshenita		-54,0 e -62,0 e - 72,0	-2,0		9,0		240	0,78
Escondido	goshenita e morganita		-75,0 e -71,0	-7,0	-56,6	2,0	24,5	280	12,24
		1	-60,0	-2,0		7,0		160	1,20
	água-marinha	2	-65,0	-10,0	-56,6	7,0	25,0	250	10,60

Nos cristais do Pegmatito Ferreirinha I e II, os registros de Te das inclusões sugerem um provável sistema aquoso enriquecido em Na⁺, K⁺ e Ca²⁺, podendo conter Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ e Zn⁺. Nas inclusões pseudo-secundárias os picos de Te são mais representativos principalmente da presença de Zn⁺, Al³⁺ e Ca²⁺ no sistema.

As inclusões nos cristais provenientes do Pegmatito Jonas Lima II apresentaram registros de Te sugestivos de soluções aquosas com Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Zn⁺, e Li⁺. Os valores de Te para as inclusões pseudosecundárias dos cristais de morganita apresentaram picos mais expressivos por volta de $-74,0^{\circ}$ C, evidenciando ainda mais a presença de Li⁺ do sistema.

Nos berilos do Pegmatito Escondido, as inclusões apresentaram, de modo geral, picos de Te mais expressivos nas temperaturas -53,0, -65,0, -68,0, -71,0 e $-78,0^{\circ}$ C, que sugerem tratar-se de uma solução aquosa enriquecida em Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Zn⁺ e Li⁺. Os valores de Te das inclusões secundárias evidenciam o enriquecimento do sistema em Li⁺, resultando em um fluido mais evoluído e mais enriquecido em álcalis.

Os menores valores de Te obtidos, juntamente com as diferencas observadas, ao invés marcantes de representarem os sistemas mencionados, poderiam, também. ser decorrentes de metaestabilidade. conseqüência do aumento da pressão interna das inclusões fluidas com o resfriamento, conforme proposto por Davis et al. (1990). No entanto, com a exceção dos de morganita, não foi cristais observado 0 desaparecimento da fase vapor com o resfriamento, o que poderia ter causado um aumento da pressão interna, e, portanto, a presença de metaestabilidade. Desse modo, parece ser mais provável que os valores de Te representem, realmente soluções de composições distintas.

O CO₂ somente ocorre em maiores quantidades no caso de Jonas Lima e Escondido (Tabela 2), onde suas temperaturas de fusão mostram que esse componente é bastante puro e suas temperaturas de homogeneização são indicativas de densidades médias ao redor de 0,7 g/cm³. Nas inclusões dos cristais do Pegmatito Ipê o CO₂ apenas pode ser detectado por análises de micro-Raman (Bello *et*

al. 2000) ocorrendo em quantidades variáveis dependendo do posicionamento da amostra no corpo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados microtermométricos permitiram a determinação das densidades dos fluidos envolvidos na cristalização do berilo e a construção das respectivas isócoras num diagrama P-T por meio do programa ISOC (Bakker 2003). Considerando-se nesses diagramas as temperaturas mínimas de aprisionamento, representadas pelas maiores freqüências das Th_{tot}, foram obtidas as pressões mínimas de formação dos cristais de berilo em cada caso, a saber: 270bar (Ipê); 1.000bar (Ferreirinha); 1.290bar (Jonas Lima) e 1.500bar (Escondido).

De forma geral, a presença dos elementos descritos anteriormente pode ser justificada a partir das paragêneses minerais observadas nos pegmatitos e dos estudos químicos realizados por Gandini (1999) para os diversos minerais desses corpos. Em todos os pegmatitos estudados, alguns valores de Te são sugestivos de sistemas com magnésio. No entanto, as análises químicas de minerais (Gandini 1999) e aquelas efetuadas nas amostras de berilo aqui estudadas mostraram que esse elemento ocorre em quantidades muito pequenas, não devendo ter participação significativa nos fluidos. Desse modo, em detrimento do magnésio, foi considerada principalmente a presença do Ca²⁺ na solução, o que pode ser justificado pela existência de minerais ricos nesse elemento, como por exemplo a apatita, bem como pela composição química dos feldspatos associados ao berilo, determinada por Gandini (1999). Roedder (1984) discute que sistemas cujo eutético é $< -40^{\circ}$ C, já podem significar enriquecimento em cálcio. Esses fatos sugerem que, na época do aprisionamento das inclusões e cristalização do berilo, os fluidos deveriam estar enriquecidos nesse elemento. O ferro também deve ter sido um elemento importante nas soluções por tratar-se de um cromóforo da água-marinha e, ainda, por estar presente nas biotitas que ocorrem em grandes quantidades nesses pegmatitos. A

existência do zinco nas soluções, sugerida pelas Te no caso dos pegmatitos Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido, também não pode ser descartada, uma vez que esse elemento foi detectado, em algumas quantidades, nas análises químicas das micas (Gandini 1999). No caso do lítio, sua presença é mais significativa nos pegmatitos Jonas Lima e Escondido, onde ocorrem as micas litiníferas conforme descrito por Gandini (1999). Por meio da análise das Figuras 1 e 2, verifica-se uma tendência evolutiva do fluido mineralizante formador dos quatro corpos pegmatíticos: Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido. Nota-se que há uma variação dos componentes do sistema aquoso tanto dentro dos próprios corpos quanto entre as 4 lavras. Assim, as Te das inclusões fluidas dos berilos provenientes desses corpos parecem sugerir uma evolução a partir de um sistema aquoso de baixa salinidade, contendo Na⁺, K⁺, com possíveis quantidades de Fe²⁺ e Fe³⁺, caso do Ipê, para soluções com Ca^{2+} , $Al^{3+} \pm Mg^{2+}$, caso do Ferreirinha, passando por um sistema enriquecido em Zn⁺, Al³⁺ e Li⁺, caso do Jonas Lima, e culminando no escondido que apresenta um sistema aquoso, de salinidade média, com Li^+ , Zn^+ , K^+ , Na^+ , $Ca^{2+} \pm Mg^{2+}$, podendo conter bromo e ferro. Assim, nota-se, de modo geral, um enriquecimento gradativo tanto em cálcio como em álcalis (lítio) em direção aos pegmatitos mais evoluídos, embora, em amostras de um mesmo corpo também tenham sido constatadas algumas evoluções, talvez decorrentes de variações locais nas composições dos fluidos, que poderiam ter sido responsáveis pelo zoneamento geoquímico interno dos mesmos.

O diagrama Th_{tot} em função da salinidade mostra a ampla variação nos valores dos dois parâmetros para amostras pertencentes a um mesmo pegmatito, sugerindo mais uma vez a ação de fluidos posteriores, em cada corpo, que podem ter reequilibrado e modificado as inclusões originalmente aprisionadas.





Figuras 1 e 2– Diagramas mostrando a variação da Te e Thtot com a salinidade para os quatro corpos pegmatíticos . Linhas Verticais: (-30°C) sistemas com Na⁺; (-50) sistemas com Ca²⁺; (-60°C) sistemas com Zn²⁺, Ca²⁺, Al³⁺; (-70°C) sistemas com Li⁺



CONCLUSÕES

O resultado das análises microtermométricas das inclusões fluidas permitiram tecer algumas considerações acerca da evolução geoquímica e de alguns aspectos genéticos dos pegmatitos Ipê, Ferreirinha I e II. Jonas Lima I e II e Escondido. pertencentes ao Campo Pegmatítico de Marilac. Os estudos cristaloquímicos realizados por De Carvalho (2004) aliados à microtermometria das inclusões fluidas permitiram inferir que esses corpos pegmatíticos são pouco diferenciados, concordando com os resultados obtidos por Gandini (1999) (sobre os) nos pegmatitos do Campo de Marilac.

Por meio das temperaturas do eutético, pode-se verificar uma tendência evolutiva do fluido mineralizante tanto entre os quatro pegmatitos (Ipê, Ferreirinha, Jonas Lima e Escondido) como no interior de cada corpo. Essas temperaturas sugerem uma evolução a partir de um sistema aquoso de baixa salinidade, contendo Na^+ , K^+ , com possíveis quantidades de Fe^{2+} e Fe^{3+} , caso do Ipê, para soluções enriquecidas em Ca^{2+} , Al^{3+} , caso do Ferreirinha, passando para um sistema onde também podem estar presentes Zn⁺, Al³⁺ e Li⁺, no pegmatito de Jonas Lima e, finalmente, para soluções aquosas de salinidades médias, com Li⁺, Zn⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺ e, possivelmente, boro e ferro, no Escondido. Tais dados representam uma evolução geoquímica que vai dos pegmatitos menos diferenciados (Ipê/Ferreirinha) em direção aos de maior grau de diferenciação, contendo maiores teores de CO₂ e álcalis (Jonas Lima/Escondido).

AGRADECIMENTOS

Expressamos nossos agradecimentos aos laboratórios de microtermometria do DEGEO/EM/UFOP, do IGc/USP e do CDTN e ao Programa de Pós-Graduação em Evolução Crustal e Recursos Naturais da Universidade Federal de Ouro Preto, pela colaboração prestada na execução das analises e obtenção dos resultados

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bello, R.M. da S.; Gandini, A.L.; Marciano, V.R.P.R.O.; Fuzikawa, K.; Carvalho, F.M.S.; Svisero, D.P.; Souza, L.A.C.; Dantas, M.S.S.; 2000. Caracterização mineralógica e composição química das inclusões fluidas de berilo do Pegmatito Ipê, município de Governador Valadares, Minas Gerais. *Geonomos*, 8(2): 45-54.
- Bakker, R.J. 2003. Package *FLUIDS* 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, 194: 2-23.
- Correia Neves, J.M.; Pedrosa-Soares, A.C.; Marciano, V.R.P.R.O. 1986. A Província Pegmatítica Oriental do Brasil à luz dos conhecimentos atuais. *Revista Brasileira de Geociências*, 16(1): 106-118.
- Davis, D.W., Lowestein, T.K., Spencer, R.J. 1990. Melting behavior of fluid inclusions in laboratory-grown halite crystals in the systems NaCl-H₂O, NaCl-KCl-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O and NaCl-CaCl₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 591-601.
- De Carvalho, D.T. 2004. Estudos Mineralógicos e Microtermométricos dos berilos dos Pegmatitos Ipê,

Ferreirinha, Jonas Lima E Escondido, Governador Valadares, MG. *Contribuições às Ciências da Terra*, 09: 151p, (Série M).p.

- Gandini, A.L. 1999. Aspectos da Mineralogia, Geoquímica, Gênese e Potencialidade Econômica do Campo Pegmatítico de Marilac, Minas Gerais. São Paulo. Tese de Doutorado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 261p.
- Marciano, V.R.P.R.O. 1985. Contribuição ao estudo da mineralogia e geoquímica de pegmatitos da região de Governador Valadares, Minas Gerais. São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 213p.
- Roedder, E. 1984. Fluid inclusions. Reviews in Mineralogy, 12: 1-644.



ZIRCÃO HAFNÍFERO ASSOCIADO A PEGMATITOS E GRANITOS A METAIS RAROS

Pereira, R.M.¹, Ávila, C.A.²; Neumann, R.³

1 - Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ). Rua São Francisco Xavier 524/2019A, 20540-900 -Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, Brasil .e-mail: <u>rmello@uerj.br</u>.

2 - Museu Nacional, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Quinta da Boa Vista s/n, 20940-040 - São Cristóvão, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. e-mail: <u>avila@mn.ufrj.br</u>

3 - Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Avenida Ipê, 900, Ilha da Cidade Universitária, 21941-590, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Palavras-chave: Zircão, zircão hafnífero, pegmatitos, granitos alcalinos, metais raros.

INTRODUÇÃO

Este trabalho apresenta uma síntese do conhecimento sobre as ocorrências brasileiras de zircão hafnífero. Esse mineral foi encontrado na Província Pegmatítica de São João Del Rei (Pereira *et al.* 2003a), na Província Pegmatítica Oriental (Cassedanne *et al.* 1984) e em granitos alcalinos da Suíte Intrusiva Serra do Mar (Pereira *et al.* 2003b e 2004). Essas regiões constituem três grandes domínios metálicos favoráveis à presença de mineralizações de Sn e metais raros (Nb, Ta, Be, Li, etc.).

As províncias pegmatíticas de São João Del Rei e Oriental, esta última englobando três importantes conjuntos de pegmatitos (Araçuaí - Itinga, Médio Rio Doce, Carangola - Espera Feliz) estão localizadas no Estado de Minas Gerais, enquanto os granitos da Suíte Intrusiva Serra do Mar encontram-se distribuídos pelos estados de São Paulo e Paraná.

Análises por microssonda eletrônica e por MEV-EDS de grãos de zircão apontaram teores de HfO_2 (% em peso) quase sempre acima de 10% e razões atômicas (100xHf/(Hf+Zr)) acima de 10% (mol) HfSiO₄, o que possibilitou classificar os grãos estudados das diversas áreas, segundo a proposta de Correia Neves *et al.* (1974), como zircão hafnífero (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1. Análise em microssonda do zircão rico em háfnio associado a pegmatitos.

grão	M1	M2	M3	M4	M5	SJ1a	SJ1b	SJ2a	SJ2b	SJ3a	SJ3b
SiO ₂	20,5	29,2	24,8	25,9	26,2	29,4	30,4	28,7	30,3	28,9	30,5
ZrO_2	54,0	57,9	44,9	38,8	44,1	45,3	51,2	40,4	54,1	40,5	53,6
HfO_2	8,4	8,9	7,1	23,1	21,0	24,1	17,5	29,2	14,5	31,0	15,1
ThO_2	-	-	0,9	4,1	0,8	-	-	0,1	0,1	-	0,2
UO ₃	3,2	0,6	9,5	-	-	-	-	-	-	-	-
FeO	0,3	0,2	0,4	-	0,3	0,1	0,1	-	-	-	0,1
Y_2O_3	4,1	1,3	1,9	1,7	4,6	0,1	-	0,3	0,6	0,1	0,4
MnO	0,3	0,2	-	0,8	-	-	-	-	-	-	-
CaO	-	0,1	0,6	0,3	-	-	-	-	0,1	-	0,1
Total	90,8	98,4	90,1	94,7	97,0	99,0	99,2	98,7	99,7	100,5	100,0

M=Mixeriqueira (Cassedanne *et al.* 1985); SJ= São João Del Rei: 1a = parte clara; 1b = parte escura (Pereira *et al.* 2003).

Tabela 2. Análise por EDS do zircão hafnífero associado aos granitos Guaraú e Mandira.

Grão	1A	2A	3A	4A	5A	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B
SiO ₂	28,3	27,8	27,8	28,0	28,2	27,5	27,5	28,7	27,4	27,2	26,9	27,5
ZrO_2	53,0	49,3	54,2	53,1	52,5	57,5	56,6	48,4	57,1	59,1	58,9	58,0
HfO ₂	12,9	15,6	12,6	13,1	14,4	12,0	9,0	11,2	12,1	11,2	11,8	11,4
P_2O_5	5,1	4,0	4,6	5,1	4,5	0,9	1,7	4,5	1,8	0,4	1,1	0,9
FeO	-	1,9	0,1	0,1	0,1	0,5	0,6	0,8	0,2	0,1	-	-
SnO_2	-	-	-	-	-	-	0,3	0,5	0,2	-	-	-
UO_3	0,3	0,5	0,2	0,1	-	0,2	0,7	0,7	0,2	0,4	-	0,2
ThO ₂	-	0,3	0,1	0,3	-	0,1	1,2	2,4	0,1	-	0,1	0,9
EuO ₃	-	0,1	-	-	-	0,3	-	0,3	0,2	-	-	0,1
Gd_2O_3	0,1	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	-	0,4
Dy_2O_3	-	-	-	-	0,1	0,1	0,4	0,7	-	0,1	-	-
Yb_2O_3	0,2	0,2	0,1	-	0,1	0,3	1,0	0,9	0,4	0,7	0,9	0,3
Er ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,2	1,0	0,5	-	0,4	0,4	0,6
TOTAL	99,9	99,7	99,7	99,8	99,9	99,6	100,0	99,9	99,7	99,6	100,1	100,3

(A) Columbita Granito Guaraú (B) Riebeckita Álcali-Granito Mandira; (-) = não determinado



ZIRCÃO HAFNÍFERO EM PEGMATITOS

Na Província Pegmatítica de São João Del Rei o zircão hafnífero encontra-se relacionado aos pegmatitos produtores de Sn (cassiterita) e Ta (columbita – tantalita e microlita). Foram identificados grãos no Corpo E da Mina do Volta Grande, município de Nazareno e no material proveniente do Garimpo do Cascalho Preto, município de Coronel Xavier Chaves. Ocorrências aluvionares foram caracterizadas nos córregos do Pernambuco e do Carioca, ambos no município de São João Del Rei. Nessas ocorrências, o zircão pode ser encontrado em cristais euédricos, com forma prismática bipiramidal (Fig. 1) e com tamanho variando entre 1,0 e 2,0 mm. Alguns grãos são geminados (Fig. 2), a grande maioria possui cor rósea a ligeiramente avermelhada e fluorescência amarelada ao ultravioleta ondas curtas.



Figura 1. Forma do zircão: dos Pegmatitos de São João del Rei;



Figuras 2. Forma do zircão: dos Pegmatitos de São João del Rei;

Os teores de ZrO_2 , HfO_2 , SiO_2 e ThO_2 (% em peso) dos grãos de zircão da Província Pegmatítica de São João Del Rei foram estabelecidos por microssonda eletrônica. Nas imagens de elétrons retro-espalhados geradas no MEV (MEV-BSD), verifica-se que os cristais são constituídos nas bordas por zonas mais claras (enriquecidas em HfO₂ - entre 24,1 e 31,0% em peso), e, nas partes mais internas, por zonas escuras (mais pobres em HfO_2 - entre 14,5% e 17,5% em peso). Como inclusões associadas ao zircão hafnífero tem-se cassiterita e bário microlita. A torita, provavelmente, corresponde à principal exsolução encontrada nesses grãos. Observouse, ainda, que zircão hafnífero e hafnão zirconífero ocorrem como inclusões na cassiterita

A área do Médio Rio Doce engloba as cidades de Teófilo Otoni, Governador Valadares, Conselheiro Pena, Galiléia, Ipatinga, dentre outras. Nesta área despontam alguns pegmatitos famosos como o Golconda, Urucum, Córrego Frio, Lavra do Telírio. Estes são produtores de feldspato, pedras coradas e fosfatos e, em menor escala, de cassiterita e columbita - tantalita. No Pegmatito Golconda, o zircão ocorre em cristais euédricos com formas prismática (bi-terminada e flabeliforme), possui tamanho próximo a 2,0 mm e tonalidades desde rósea, bege e amarronzada. Análises por EDS mostram conteúdos em háfnio de até 15,2% (em peso). Xenotímio é a principal inclusão mineral, enquanto torita representa a principal fase de exsolução. Observou-se, também, a presença de intercrescimentos do zircão com um xenotímio extremamente enriquecido em ETR (Σ_{ETR} = 14,0%), predominando Dy, Gd, Er, Yb.

O Pegmatito Mixeriqueira corresponde a um corpo caulinizado, onde podem ser encontrados berilo, monazita, xenotímio, bismuto nativo, hematita, autunita, samarskita e columbita. Nesse pegmatito o zircão hafnífero ocorre em grupos flabeliformes, apresenta teores de HfO₂ entre 7,1% e 8,9% (% em peso) e maciço com até 23,1% de HfO₂. O Y representa um elemento secundário no zircão flabeliforme e um elemento principal no tipo maciço (Cassedanne *et al.* 1985). Estudos complementares efetuados em MEV/EDS permitiram identificar como principais inclusões minerais o xenotímio e a chernovita.

ZIRCÃO HAFNÍFERO ASSOCIADO A ROCHAS GRANÍTICAS

Esse mineral encontra-se associado a dois granitos alcalinos representados pelo Columbita Granito Guaraú (Pereira *et al.* 2003b) e pelo Riebeckita Álcali-Granito Mandira (Pereira *et al.* 2004) situados, respectivamente, nos municípios de Jacupiranga/Cajati e Cananéia, porção sul do Estado de São Paulo.

O zircão hafnífero encontrado no Columbita Granito Guaraú ocorre em cristais euédricos (Fig. 3 e 4) com forma prismática bi-terminada, alguns são geminados, normalmente com tamanho inferior a 1,0 mm, cor variando de rosa a bege, ligeiramente tendendo a uma tonalidade amarronzada. Análises por EDS acusaram teores, em peso, entre 12,6% e 15,6% de HfO₂. Suas inclusões minerais correspondem à magnetita, uraninita, monazita, xenotímio, bastnäsita (?), quartzo, mica e anfibólio da série tremolita - actinolita. A torita constitui a principal exsolução encontrada



Figura 3. Columbita Granito do Guaraú

O zircão hafnífero do Riebeckita Alcali-Granito Mandira corresponde a cristais euédricos, predominantemente bipiramidais, assumindo tamanhos de até 3,0 mm e cor entre bege e marrom (Figs. 5 e 6). Em menor proporção registrou-se a presença de cristais prismáticos bi-terminados de tamanho mais reduzido (1,0 mm) e com tonalidades variando entre branca leitosa e rosada. Alguns cristais apresentam-se zonados. As imagens MEV-BSD mostram que, em alguns grãos de zircão, as bordas são mais maciças quando comparadas às



Figuras 5. Riebeckita do Álcali-Granito Mandira

A torita é a principal exsolução, enquanto as inclusões sólidas são representadas pelo xenotímio e por um carbonato de terras raras (possivelmente bastnäsita). Também foram registradas inclusões de monazita, óxido de ferro (magnetita?), quartzo, feldspato potássico e de um mineral, não identificado, cuja composição corresponde a um fosfato de tório.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Cassedanne, J.P.; Baptista, A.; Cerny, P. 1985. Zircon hafnifère, samarskite et columbite d'une pegmatite du rio Doce, Minas Gerais, Brésil. Canadian Mineralogist, 23:563-567.



Figura 4. Columbita do Granito Guaraú

partes mais internas, que apresentam-se mais porosas. Os teores de HfO_2 oscilam entre 9 e 12% (em peso), o que permite considerar os grãos estudados, segundo a classificação de Correia Neves *et al.*, (1974), como variando entre zircão e zircão hafnífero (razões atômicas 100xHf/(Hf+Zr) entre 8,5 e 11,9% mol. HfSiO₄). Na composição química do zircão, os teores de elementos terras raras podem atingir até 2,7% em peso, com destaques para o itérbio e o érbio.



Figuras 6. Riebeckita do Álcali-Granito Mandira.

- Correia Neves, J.M.; Lopes Nunes, J.E. & Sahama, G., 1974. High hafnium of the zircon-hafnon series from the granite pegmatites of Zambézia, Mozambique. Contributions to Mineralogy and Petrology, Berlin, 48(1): 73-80.
- Pereira, R.M.; Ávila,C.A.; Neumann, R.; Atencio, D.; Netto, A.M. 2003a. Borda de zircão hafnífero em hafnão zirconífero do pegmatito da área da mina do Volta Grande, Província Pegmatítica de São João Del Rei, Minas Gerais. *Boletim do Museu Nacional*, Série Geologia, 69:1-14.
- Pereira, R.M.; Ávila,C.A.; Neumann, R. 2003b. Zircão hafnífero e columbita-tantalita associados ao Granito Guaraú, região de Jacupiranga, Vale do Ribeira, SP.





In: Simpósio De Geologia Do Sudeste, 8, São Pedro, SP. Boletim de Resumos, SBG, São Pedro, p.135.

Pereira, R.M.; Ávila, C.A.; Neumann, R.; Silva, R.B. 2004. Zircão com alto conteúdo de háfnio da região

de Cananéia, São Paulo. *In*: Congresso Brasileiro de Geologia, Araxá, MG. *Boletim de Resumos*, SBG, Araxá (Publicado em CD-ROM).



QUÍMICA MINERAL DE FERSMITAS DE PEGMATITOS DA PROVÍNCIA PEGMATÍTICA DA BORBOREMA, NE DO BRASIL

Soares, D. R.¹, Beurlen, H.¹, Rodrigues da Silva, M. R.² e Barreto, S. B.²

1 - Pós-Graduação em Geociências, UFPE, dwightsoares@yahoo.com.br; beurlen@ufpe.br
2 - Departameto de Geologia, UFPE, marcelor@ufpe.br; bsandra@ufpe.br

Palavras-chave: fersmita, química mineral, pegmatito Alto Feio, pegmatito Quintos, fracionamento

INTRODUÇÃO

Fersmita foi descrita pioneiramente em pegmatitos sieníticos dos montes Vishnevye, Urais, por Bohnstedt-Kupletskaya & Burova (1946), conforme Fleischer (1947). É um mineral da família da euxenita, cuja fórmula química é expressa por Ca(Nb,Ta)₂O₆, ocorrendo mais freqüentemente com estrutura da columbita, ordenada, não metamítica, podendo ocorrer como fase secundária (hidrotermal) substituindo euxenita, columbita, stibiotantalita e pirocloro (Černý & Ercit, 1989) ou raramente como fase primária tardia. Segundo Černý & Ercit (1989) a fersmita pode ocorrer em pegmatitos de elementos raros, subtipos allanita, gadolinita e lepidolita, não sendo portanto um bom indicador do nível de fracionamento de pegmatitos.

O conteúdo de Nb₂O₅ na fersmita pode ultrapassar 70%, em peso (Fleischer, 1947), podendo incorporar em sua estrutura ETR, W, Sn, Ti, U, Fe e Mn, ocorrendo geralmente associada a microlita, monazita, columbitatantalita, fergusonita e seus produtos de alteração (Lumpkin, 1998).

Os conteúdos de Nb₂O₅ e Ta₂O₅ em fersmita mostram grandes variações (Černý *et al.*, 1992; Uher *et al.*, 1998), ao contrário do que cita Vlassov (1964). Conforme Uher *et al.* (1998) o conteúdo de Ti também é muito variável: pode oscilar entre 0,39 a 6,35% de TiO₂ em peso, nos pegmatitos Prašivá, Checoslováquia, podendo chegar a ser superior ao de CaO, como nos pegmatitos dos montes Ilmenskie, Urais (Vlasov, 1964), embora não sejam classificadas como Ti-fersmita.

A Província Pegmatítica da Borborema (PPB) é notável pela presença de nióbio-tantalatos: columbitatantalita, Ti-ixiolita, wodginita, parabariomicrolita, Mntantalita, Bi-tantalita, simpsonita, alumotantita, entre outros, alguns deles de ocorrência restrita. Neste trabalho registra-se a ocorrência de fersmita nos pegmatitos Alto Feio, Pedra Lavrada, PB e Quintos, Parelhas, RN, heterogêneos, enriquecidos em elementos raros, encaixados em litologias distintas e possivelmente com diferentes graus de fracionamento

DESCRIÇÃO DOS PEGMATITOS Pegmatito Quintos

O pegmatito Quintos localiza-se 9km a SW da cidade de Parelhas, Estado do Rio Grande do Norte, na localidade Quintos de Baixo, PPB. Aflora no flanco oeste da serra das Queimadas com dimensões de aproximadamente 150m x 20m, sendo conhecido pela produção de elbaítas gemológicas, tipo "turmalina Paraíba" (Soares, 2004), com coordenadas UMT 755,9KmE e 9251,2KmN. É um corpo heterogêneo, encaixado discordantemente nos quartzitos da Formação Equador, com direção geral de N10°W e mergulho subvertical para leste.

Seu zoneamento mostra uma zona de contato (zona I), bandada, onde ocorrem albita, quartzo, dravita, apatita, espessartita, zircão, muscovita. Devido a intensos processos de albitização e lepidolitização, as zonas mural e intermediária (zonas II e III, respectivamente) são mal individualizadas, observando-se a presença de albita, Kfeldspato, espessartita, espodumênio, berilo (verde nas porções superiores e róseo nas partes inferiores), gahnita, autunita.

Apresenta núcleo de quartzo descontínuo, desmembrado em várias lentes/bolsões. Na transição da zona de contato com a zona II ocorrem brannerita e nióbio-tantalatos (titanoixiolita, fersmita).

Pegmatito Alto Feio

O pegmatito Alto Feio localiza-se 800m a NE da cidade de Pedra Lavrada, PPB, Estado da Paraíba. É um corpo heterogêneo, conforme a classificação de Johnston Jr (1945), com dimensões de 600m x 120m, de forma lenticular e direção/mergulho de N40°E/70°NW, com coordenadas UTM 780,3KmE e 9249,2KmN. Está encaixado concordantemente em biotita xisto da Formação Seridó, no topo e em biotita granito, na base. É constituído das seguintes unidades internas, conforme Scorza (1944), Johnston Jr. (1945) e Pires (1998):

Zona I – onde exposta é bem desenvolvida.

Zona II – abrange aproximadamente metade da área do afloramento, sendo constituída por microclina, quartzo e muscovita, contendo muita turmalina negra. Observa-se também a presença de intercrescimento gráfico quartzo/feldspato.

Zona III – É constituída de grandes blocos de microclina nas cores rósea e branca, sendo freqüente o fenômeno de albitização. Contém também columbita e cristais de berilo de até 60cm de diâmetro crescendo desta zona em direção ao núcleo.

Corpos de substituição – ocorrem normalmente nas partes mais interiores da zona III (intermediária), constituídos por quartzo, feldspatos e agregados de muscovita.

METODOLOGIA

Foram realizadas análises por microssonda eletrônica (MSE) no Laboratório de Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo (USP). Utilizou-se um equipamento JEOL, modelo JXA-8600, de 5 espectrômetros (4 WDS e 1 EDS), sob condições de 20nA, com diâmetro do feixe de 3µm e tempo de contagem de 40 segundos. Os cristais analisadores utilizados foram TAP, PET e LIF, e os seguintes padrões internos foram usados: Wollastonita (Ca-K α), TiO₂ (Ti-K α), anortita (Al-K α), olivina (Fe-K α), espessartita (Mn -K α), diopsídio (Mg-K α), albita (Na-K α), Nb metálico (Nb-L α), Ta metálico (Ta-M α), Bi metálico (Bi-M α), Sb metálico (Sb-L α), Sn (Sn-L α), U (U-M α).

Também realizou-se análises via microssonda eletrônica no "GeoForschungsZentrum" Potsdam, Alemanha em alguns nióbio-tantalatos, devido uma maior disponibilidade de padrões adequados para analisar estes minerais. Utilizou-se uma microssonda eletrônica Cameca-SX 50, sob condições de $20Kv \ e$ 40Kv, com diâmetro do feixe de $2\mu m$ e tempo de contagem de 20 segundos, com cristais analisadores tipo TAP, PET, LIF e padrões internos: albita, apatita (Durango), fluorita, ilmenita, ortoclásio, rutilo, cassiterita, zircão, Nb, Ta, U, Th, MgO, MnTiO₃, HfO₂, BaSO₄, CePO₄, LaPO₄, YPO₄, InSb.

Análises químicas não permitem distinguir com segurança entre fersmita e pirocloro. A distinção se faz através da petrografia e/ou por difração de raios-X. No presente estudo a distinção foi feita pela observação do pleocroismo e anisotropia, característicos deste mineral (sistema ortorrômbico), em contraste com o pirocloro que é cúbico, portanto não apresentando anisotropia ou pleocroismo. No entanto, nas análises realizadas, os elementos Y, U têm conteúdos muito baixos, enquanto que nos pirocloros geralmente são elevados. Observou-se também a relação Nb+Ta \approx 2Ca, comum em fersmita.

OCORRÊNCIA E PETROGRAFIA

A fersmita ocorre no pegmatito Quintos, de alto grau de fracionamento, enriquecido em Li (espodumênio, lepidolita, cookeíta), Cs (natrobistantita, elbaíta. morganita) e Ta (Ti-ixiolita, uranomicrolita), na transição da zona de contato com a zona II. Em seção polida, conforme Beurlen et al. (2005), observou-se que a fersmita ocorre nas fraturas de Ti-ixiolita, sob a forma de cristais tabulares, com dimensões de 10 x 30 µm, como sobrecrescimento sintaxial em agregados microradiais de cristais tabulares de Ca-Ti-manganocolumbita (Figura 1). A refletividade das lamelas de fersmita, em comparação com a columbita são claramente menores (refletividade da fersmita é intermediária entre pirocloro e columbita) e o pleocroismo e reflexos internos, distintamente mais intensos. O posicionamento da fersmita em fraturas, associada a vários minerais do grupo do pirocloro (uranomicrolita, plumbo - e uranopirocloro), ilmenita e hematita, claramente indica sua origem secundária, em estágio de alteração hidrotermal, usual em pegmatitos evoluídos geoquimicamente (Uher et al., 1998).



Figura 1 – Imagem BSE mostrando o modo de ocorrência da fersmita (Fs) no pegmatito Quintos. Tix = Ti-ixiolita; Mc = Mn-columbita

No pegmatito Alto Feio a ocorrência de fersmita é similar à do pegmatito Quintos, em fraturas de manganocolumbita, associada a microlita e zircão, também secundários.

QUÍMICA MINERAL

A composição química das fersmitas dos pegmatitos Quintos e Alto Feio (PPB) foi obtida a partir de dados de microssonda eletrônica (MSE), com cátions calculados para 24 oxigênios, conforme Černý *et al.*, 1992 (Tab. 1).

O conteúdo de Ta da fersmita do pegmatito Quintos é relativamente baixo (11,30% de Ta₂O₅, em peso) em relação à fersmita do pegmatito Alto Feio (29,83 – 34,15% de Ta₂O₅, em peso), e também a de outras citadas na literatura (Vlasov, 1964; Lumpkin, 1998). O conteúdo de Nb é razoavelmente alto no pegmatito Quintos (69,90% de Nb₂O₅, em peso). O conteúdo de Ca pode ser comparável à de outros na literatura (Uher *et al.*, 1998).

O baixo conteúdo de Bi_2O_3 , observado na fersmita do pegmatito Quintos pode ser comparado aos valores encontrados por Černý *et al.* (1992) em fersmitas de pegmatitos da Morávia, Checoslováquia.

Nas fersmitas estudadas o conteúdo de TiO_2 , é mais elevado no pegmatito Quintos (2,30% de TiO_2 , em peso), que no pegmatito Alto Feio (0,65 a 0,67%, em peso). Os elementos Mg, Y, U, Sc, Bi e Zr, quando analisados, apresentaram valores muito baixos, dentro da faixa de erro analítico da metodologia utilizada

A relação Mn/(Mn+Fe) tem valores similares na fersmita dos dois pegmatitos (0,45 e 0,50), enquanto que a relação Ta/(Ta+Nb) apresenta valores distintos: 0,09 no pegmatito Quintos e 0,25 a 0,29 no pegmatito Alto Feio, conforme Tabela 1, não são indicadores de fracionamento, pois estas fersmitas são minerais tardios.



Tabela 1 – Dados químicos representativos da fersmitas dos pegmatitos Quintos e Alto Feio, obtidos por microssonda eletrônica (IG-USP), calculados para 24 (O), conforme Černý *et al.* (1992) e comparados com os dados de Uher *et al.* (1998); na = elemento não analisado.

Óxidos	1	2	3	4	5
(%peso)					
Ta₂O₅	11,30	29,83	34,15	11,21	16,71
Nb ₂ O ₅	69,90	54,65	50,67	70,96	61,9
CaO	16,60	15,19	14,61	16,73	15,45
Na ₂ O	0,00	na	na	0,02	0,00
FeO	0,30	0,13	0,13	0,38	0,25
MnO	0,30	0,16	0,13	0,11	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	na	na
TiO ₂	2,30	0,67	0,65	0,39	6,35
SnO ₂	0,03	0,00	0,01	0,04	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	na	na	na	na
Bi ₂ O ₃	0,10	na	na	na	na
Sb ₂ O ₃	0,00	na	na	na	na
UO ₂	0,00	0,00	0,11	0,09	0,28
Y_2O_3	na	0,00	0,00	0,08	0,41
Sc ₂ O ₃	na	0,05	0,08	na	na
ZrO ₂	na	0,00	0,00	na	na
F	na	na	na	0,06	0,07
OH=F				-0,03	-0,03
Total	100,80	100,69	100,54	100,04	101,39
		apf	u		
Та	0,68	1,95	2,29	0,68	1,01
Nb	6,98	5,95	5,64	7,12	6,17
Ca	3,93	3,92	3,85	4,00	3,65
Na	0,00				
Fe ³⁺	0,06	0,03	0,00		
Fe ²⁺	0,00	0,00	0,03	0,07	0,05
Mn	0,05	0,03	0,03	0,02	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00		
Ti	0,38	0,12	0,12	0,06	1,06
Sn	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
AI	0,00				
Bi	0,00				
Sb	0,00				
U	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02
Υ		0,00	0,00	0,01	0,05
Sc		0,01	0,02		
Zr		0,00	0,00		
Total	12,08	12,01	11,99	11,98	12,01
F				0,04	0,05
Ta/(Ta+Nb)	0,09	0,25	0,29	0,09	0,14
	0.45	0 50	0 50	0.00	

(1) Fersmita do pegmatito Quintos; Análise: MSE, IG-USP
(2) e (3) Fersmita do pegmatito Alto Feio; Análise: MSE,

Geoforschungszentrun, Potsdan, Alemanha

(4) e (5) Fersmita do pegmatito Prašivá, Slovakia, conformeUher et al. (1998)

CONCLUSÕES

As fersmitas dos pegmatitos Quintos e Alto Feio mostram modos de ocorrência similares, mas composições químicas diferentes, principalmente em termos de Ta_2O_5 , Nb_2O_5 e TiO_2 .

Os indicadores geoquímicos Mn/(Mn+Fe), Ta/(Ta+Nb), usualmente utilizados nos nióbio-tantalatos, na fersmita, não podem ser utilizados para avaliar os graus de fracionamento destes pegmatitos, pois estes minerais são tardios, dependendo certamente mais da composição dos minerais primários dos quais derivaram e do estágio em que ocorreu a alteração.

Assim, de acordo com Soares (2004), a química mineral de outras fases minerais (muscovita, feldspato, granada, turmalina, gahnita), bem como a paragênese mineral e intensos processos de albitização e lepidolitização, levam a avaliar o pegmatito Quintos como de alto grau de fracionamento.

Já no pegmatito Alto Feio os dados de química mineral em columbita indicam baixo grau de fracionamento (tipo berilo, subtipo berilo-columbita-fosfato), ao contrário do que indicam os teores de Ta/(Ta+Nb), mais elevados que no pegmatito Quintos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Beurlen, H.; Soares, D.R.; Thomas, R.; Borges, L.E.P. & Castro, C. 2005. Mineral chemistry of tantalate species new in the Borborema Pegmatitic Province, Northeast Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 70(1):169-182.
- Bohnstedt-Kupletskaya, E.M. & Burova, T.A. 1946. Fersmite, a new calcium niobate from the pegmatites of the Vishnvye Mts., the Central Urals. Compte Rendus (Doklady) Acad. Sci. URSS, 52:69-71.
- Černý, P. & Ercit, T.S., 1989. Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. In: Lantanides, Tantalum and Niobium (ed. P. Möller; P. Černý & F. Saupé). SGA, Special Publication, 7. Springer Verlag, p. 27-79.
- Černý, P.; Novák, M. & Chapman, R. 1992. Effects of sillimanite-grade metamorphism and shearing on Nb-Ta oxide minerals in granitic pegmatites: Marišov, northern Moravia, Czechoslovakia. The Canadian Mineralogist, 30:699-718.
- Fleischer, M. 1947. New Mineral Names: fersmite. The American Mineralogist, 32:373.
- Lumpkin, G.R., 1998. Rare-element mineralogy and internal evolution of the Rutherford#2 pegmatite, Amelia County, Virginia: a classic locality revisited. The Canadian Mineralogist, 36:339-353.
- Pires, A.C.R. 1998. Caracterização químico-mineralógica de quartzo do Alto Feio, Pedra Lavrada – Paraíba. Dissertação de Mestrado, UFPE. Recife, 95p.
- Scorza, E.P. 1944. Província Pegmatítica da Borborema. DNPM/DGM (Boletim 112). Rio da Janeiro, 55p.
- Soares, D.R. 2004. Contribuição à petrologia de pegmatitos mineralizados em elementos raros e elbaítas gemológicas da Província Pegmatítica da Borborema, Nordeste do Brasil. Tese de Doutorado. UFPE. Recife, 170p. (mais anexos).
- Uher, P.; Černý, P.; Chapman, R.; Határ, J. & Miko, O. 1998. Evolution of Nb, Ta-oxide minerals in the Prašivá granitic pegmatites, Slovakia. II. External hydrothermal Pb, Sb overprint. The Canadian Mineralogist, 36:535-545.
- Vlasov, K.A. (ed.). 1964. Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types oftheir deposits. Mineralogy of rare elements (Vol. II). Moscou. Israel Program for Scientific Translation. Jerusalem, 1966. 945pp.



CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DO CORPO PEGMATÍTICO DA REGIÃO SUL DO ALTO DO AÇUNGUI (PR) E SUA RELAÇÃO COM O COMPLEXO GRANÍTICO TRÊS CÓRREGOS.

Mezzomo E.¹, Vasconcellos E.M.G.²

1. UFPR, Laboratório de Análise de Bacias e Petrofísica – Edumezzomo@hotmail.com 2. UFPR, DEGEOL - eleonora@ufpr.br

Palavras-chave: Pegmatito, Complexo Granítico Três Córregos, Difratometria.

INTRODUÇÃO

O projeto desenvolvido durante o mapeamento da região do Alto do Açungui (PR) por Castro et al. (2004), teve como objetivo a caracterização e compreensão de um corpo pegmatítico presente na região estudada e sua relação com o complexo granítico Três Córregos (CGTC). O corpo situa-se a sul da vila do Alto do Açungui no município de Rio Branco do Sul – PR (Fig 1), e é caracterizado por um afloramento de aproximadamente 600m X 70m, mapeado em escala 1:10.000 pela equipe I da turma 2004 da disciplina de Mapeamento de Graduação da Universidade Federal do Paraná (UFPR).



Figura 1. Mapa de localização do corpo pegmatítico.

OBJETIVOS

Caracterização petrográfica e mineralógica do corpo pegmatítico e correlação com o CGTC; confecção de mapa de detalhe do corpo em escala 1:2.000 e divisão faciológica; levantamento bibliográfico visando a comparação deste corpo com rochas similares, descritas por outros autores; geração de um modelo teórico 3D da área.

MATERIAIS E MÉTODOS

Desenvolvimento de trabalhos de campo com intuito de refinar o mapeamento deste corpo rochoso em escala 1:2.000. Durante o trabalho de campo, também se realizou a coleta de amostras para a confecção de lâminas petrográficas e para a execução de análises químicas.

Dando seqüência aos estudos, realizou-se a descrição petrográfica de lâminas delgadas e a obtenção de análises por Difratometria de Raios X. As análises por Difratometria de Raios X foram obtidas no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) do Departamento de Geologia da UFPR.

Em laboratório, gerou-se um modelo 3D teórico da área de estudo em PetrelTM, com o objetivo de obter uma possível visualização de subsuperfície do corpo estudado e um provável volume do mesmo.

GEOLOGIA.

4.1. COMPLEXO GRANÍTICO TRÊS CÓRREGOS.

Localiza-se a sul de São Paulo e leste do Paraná, em uma faixa de orientação geral NE-SW, de largura variando de 10 a 30 km e extensão de 250 km e área de 3.700 km^2 (Hasui, 1984).

Os grandes maciços porfiríticos, como é o caso do CGTC, foram formados no Proterozóico Superior (650 e 600 Ma) (Wernick et al., 1974). Intrudido nas rochas da Fm. Água Clara, o batólito apresenta três fácies principais: a) porfirítica, de composição monzogranítica a granítica, com fenocristais de feldspato potássico ou plagioclásio; b) microporfirítica, de composição semelhante à primeira, mas sem fenocristais; e c) melanocrática, com elevada porcentagem de minerais máficos (30%), sendo principalmente biotita e hornblenda PEGMATITOS ASSOCIADOS AO CGTC.

Filões pegmatíticos cortando os metassedimentos, são encontrados nas proximidades dos contatos entre o CGTC e sua rochas encaixantes. Os pegmatitos são geralmente compostos por quartzo e feldspatos alcalinos, às vezes com intercrescimentos gráficos. Esporadicamente contêm hornblenda, de 2-3 cm de comprimentos (Fuck et al., 1975).

DADOS DE CAMPO

O corpo aflora na margem esquerda de um riacho afluente do Ribeirão Curriola na região sul do Alto do Acungui. Suas dimensões variam de 10 m de largura nas extremidades até 70 m de largura no centro com comprimento aproximado de 600 m (Foto 1).



Foto 1. Área com o afloramento do pegmatito.

A rocha está encaixada em uma falha transcorrente de direção N35E, Em meio a meta-calcários da formação Água Clara, a 600 m de um afloramento a sudoeste do CGTC e está cortada por um dique de microgabro próximo de seu extremo a sudoeste (Fig 2).



Figura 2. Mapa geológico simplificado do pegmatito da região sul do Alto do Açungui – PR.

De uma forma geral, o pegmatito apresenta-se com uma coloração cinza bem clara, composto principalmente por quartzo, feldspato alcalino e anfibólio. Estes estão distribuídos de formas e concentrações variadas no corpo estudado. A textura presente varia de fanerítica equigranular com cristais de até 0,4 cm nas bordas do corpo até uma textura fanerítica inequigranular pegmatítica com cristais de até 1,5 m na porção central do afloramento.

Em campo foram divididas cinco fácies pegmatíticas distintas, levando em consideração a ocorrência e concentração mineralógica, bem como a presença de estruturas como veios e bandas de deformação.

Fácies A - Composta por cristais e fragmentos de microclínio e quartzo de até 3 cm, com a presença marcante de cristais de hornblenda com até 2 cm e com veios de quartzo de 2 cm até 20 cm de largura.

Fácies B – Ocorrência de cristais e fragmentos de cristais de quartzo e microclínio com intercrescimentos gráficos e com hornblenda de até 12 cm, poucos veios de quartzo incolores a leitosos de 2-3 cm de largura.

Fácies C – Marcada pela presença de cristais e fragmentos gigantes de microclínio de até 1,5 m, com

intercrescimentos gráficos, quartzo chegando a 50 cm, sem a presença de anfibólios e com veios dispersos de quartzo leitoso com até 3 cm de largura (Foto 2).



Foto 2. Cristal de microclínio de 1,5 m.

Fácies D – Composta por cristais de quartzo, microclínio e anfibólio, todos com tamanhos similares de até 3 mm, com a presença de bandas de deformação.

Fácies E – Composta por fragmentos de quartzo e microclínio com até 5 cm, não ocorrem cristais de anfibólio e existem veios de quartzo com até 4 cm.

ANÁLISES PETROGRÁFICAS

Nas amostras analisadas foram escolhidas porções com a presença de minerais como: feldspato alcalino, quartzo e anfibólio, bem como feições estruturais vistas em campo, como uma banda de deformação.

Em lâmina foram observados e descritos minerais como microclínio, que ocorrem praticamente como um único cristal, com mega intercrescimento gráfico que aparentam estar orientados em algumas porções da lâmina (Foto 3). Também ocorrem geminações cruzadas e intercrescimentos pertítico. Seus contatos são retos e estão se argilizando.



Foto 3. Fotomicrografia de cristal de microclínio com intercrescimento gráfico. Polarizadores cruzados.

O quartzo apresenta-se na forma de cristais irregulares e de lamelas como mega intercrescimento gráfico nos cristais de microclínio. Apresentam extinção ondulante, suas bordas são retas e não se apresentam reativas com outros minerais.

A hornblenda ocorre como pequenos cristais anédricos. Apresenta em suas bordas oxidação e em seus núcleos estão se argilizando (Foto 4).

Albita ocorre na forma de mega pertitas no interior dos cristais de microclínio.





Foto 4. Fotomicrografia do pegmatito, com cristal de anfibólio. Polarizadores cruzados.

ANALISES DIFRATOMÉTRICAS

Diante da proposta de caracterização mineralógica do corpo pegmatítico e sua correlação com o CGTC, foram realizadas análises por difratometria para os minerais encontrados em campo.

Para confirmação do tipo de feldspato presente no corpo pegmatítico separou-se um fragmento deste mineral e caracterizou-se a presença de microclínio (feldspato principal), quartzo (presente no intercrescimento gráfico) e albita (como pertita) (Tabela 1), através de picos presentes no difratograma de raios-X, os quais representam os minerais (Fig. 3.A).

Tabela 1. Mineralogia obtida a partir da análise difratométrica de feldspato potássico referente à figura 3A.

Cód. Referência	Mineral	Formula Química
85-0798	Quartzo	SiO ₂
76-0831	Microclínio	(K.95Na.05)AlSi3O8
09-0466	Albita	NaAl Si ₃ O ₈

Devido ao corpo pegmatítico aflorante estar parcialmente intemperizado, os minerais máficos presentes em meio aos cristais de microclínio e quartzo, se alteram com maior facilidade, tornando difícil a sua determinação. Estes cristais apresentam-se em alguns casos com o interior argilizado e com uma borda oxidada, com aparência metálica. Através da análise difratométrica comprova-se a presença de hornblenda como mineral primário e de montmorilonita (argilo mineral) e goetita (óxido) como minerais secundários (Tabela 2) (Fig. 3.B).

Com o objetivo de se comparar as mineralogias entre o corpo pegmatítico e o CGTC, foram analisadas separadamente algumas porções do granito, sendo uma composta somente por fragmentos de fenocristais de microclínio (Fig. 3C) e outra sendo de rocha total de um aplito intrudido em meta-calcários da formação Água Clara (Fig. 3D). Esta ultima análise apresentou cristais de microclínio, albita, hornblenda e biotita, bem como uma ocorrência anômala de calcita, causada por provável contaminação dos meta-calcários encaixantes na amostra analisada (Tabela 3).

Tabela	2.	Mineralogia	obtida	а	partir	da	análise
difratométri	ca	de anfibólio, r	eferente	fi	gura 3E	3.	

	/	0
Cod.Referência	Mineral	Formula Química
85-0798	Quartzo	Si O ₂
76-0831	Microclínio	(K.95Na.05)AlSi3O8
71-1060	Hornblenda	Na,K Ca ₂ (Fe,Mg)5
		(Al,Si) ₈ O ₂₂ (O,H) ₂
09-0466	Albita	NaAl Si ₃ O ₈
03-0014	Montmorilonita	MgO! Al ₂ O ₃ ! ₅ SiO ₂
		!x H ₂ O
01-0401	Goetia	$Fe_2O_3 ! H_2O$

Tabela 3. Mineralogia obtida a partir de difratometria de cristal de feldspato alcalino e de aplito do CGTC referentes às figuras 3C e 3D

0		
Cod. Referência	Mineral	Formula Química
85-0798	Quartzo	SiO_2
76-0831	Microclínio	(K.95Na.05)AlSi3O8
09-0466	Albita	NaAl Si ₃ O ₈
88-2196	Biotita	KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂
86-2334	Calcita	CaCO ₃

MODELAGEM 3D

Com base nos dados obtidos em campo, e com ajuda de material reunido na bibliografia, deu-se início à modelagem teórica da área de estudo, tendo como objetivo maior a obtenção de uma quantificação, do volume de rocha pertencente ao corpo pegmatítico.

Em ambiente PetrelTM, iniciou-se a inserção de dados, como a base geológica em formato raster, dados topográficos em formato ASCII, mergulhos de camadas amarrados nas profundidades de poços sintéticos, direções e mergulhos de falhas, bem como suas movimentações. A fim de gerar superfícies de contorno das unidades em subsuperfície foram utilizados poços sintéticos que contêm o modelo conceitual do arcabouço geológico da área de estudo. Finalizada esta etapa iniciou-se o processo de modelagem geométrica 3D.

Por meio de processos numéricos e parametrização de dados, gerou-se um modelo tridimensional capaz de fornecer valores teóricos de volume de rocha total, podendo-se assim obter uma cubagem aproximada do corpo pegmatítico. (Figura 4A,B).





Figura 3. Difratogramas de raios X, onde: Qtz = Quartzo, Fk = Microclínio, Alb = Albita, Horn = Hornblenda, Goth = Goetita, Mont = Montmorilonita e Calc = Calcita. A) Análise de microclínio do pegmatito; B) Análise de hornblenda do pegmatito; C) Análise de microclínio do CGTC; D) Análise de aplito do CGTC em meta-calcários.



Figura 4. Modelos teóricos tridimensionais da área. A) Modelo 3D completo da área; B) Modelo 3D com detalhe do corpo pegmatítico.

DISCUSSÃO

A partir dos dados obtidos em campo, das descrições petrográficas e das análises químicas associadas a informações presentes na literatura, pode-se separar, compreender e analisar o corpo pegmatítico da seguinte forma:

Litologicamente, o pegmatito foi dividido em 5 fácies, cada qual com composições mineralógicas e estruturais distintas. Esta mineralogia ao ser analisada é definida como sendo composta por quartzo, microclínio, anfibólio e albita, bem como minerais gerados a partir do intemperismo sofrido pela rocha, como, goetita e montmorilonita. Com relação aos corpos pegmatíticos descritos por Fuck et al., (1975), pode-se observar uma semelhança aparente, diferindo principalmente nas dimensões dos minerais entre os corpos pegmatíticos.

Observando as tabelas e principalmente os difratogramas, foi constatada uma relação bastante similar entre as análises do corpo pegmatítico e as análises das rochas referentes ao CGTC. Podendo-se assim levantar a hipótese de uma possível correlação deste corpo pegmatítico com o CGTC.

Com base nos modelos teóricos tridimensionais gerados, foram atribuídos dados de profundidade, para estimar um valor teórico aproximado do volume rochoso deste corpo pegmatítico, obtendo-se 872958.77m³, a partir da soma de células 3D geradas pelo *grid* prédefinido e calculado em ambiente PetrelTM.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LABAP pelo financiamento e apoio computacional, a UFPR pelo apoio institucional. Ao LAMIR pela qualidade e eficiência das análises. A Schlumberger pela licença acadêmica do programa PetrelTM, que possibilitou realizar a modelagem 3D.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Castro, A. B., Candido, A. G., Mezzomo, E. 2004. Mapeamento da Região do Alto do Açungui (PR). Trabalho de conclusão de curso da disciplina de relatório de graduação da UFPR. 215 p.
- Fuck, R.A., Marini, O.J., Trein, E. 1975. Contribuição ao Estudo das Rochas Graníticas do Estado do Paraná. Boletim Paranaense de Geociências, N. 23 a 25. p 183 – 220.
- Hasui, Y. 1984. O "Granito Três Córregos" revisado e o maciço Catas Altas. Rio de Janeiro, Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia, p. 3023-3031.
- Wernick, E., Gomes, C.B. 1974. Granitos e metamorfismo no Vale do Ribeira de Iguape, SP e PR. Porto Alegre, Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, p. 146-160.

PEGMATITOS RADIOATIVOS DA SERRA DA BORBOREMA. MINERALOGIA E GEOQUÍMICA DE RADIOMINERAIS E DE MINERAIS RADIOATIVOS

Costa-de-Moura J.¹, Ferreira-da-Silva², L., Pereira, V.¹

1- CNEN, Rua General Severiano, 90, Botafogo. CEP20.908-101. RJ,: jcmoura@cnen.gov.br, vpereira@cnen.gov.br. 2- UFRJ. Departamento de Geologia. Cidade Universitária, Ilha do Fundão. CEP 20.000-000 – RJ. E-mail: liliane.geologia@ufrj.br.

Palavras chave: pegmatitos, geoquímica, Borborema, nuclear

INTRODUÇÃO

A Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) fiscaliza e controla a pesquisa, a produção e a comercialização de minérios de urânio e/ou tório e minerais, minérios, concentrados, produtos e subprodutos que possam conter, também, elementos de interesse para a energia nuclear: Li, Be, Zr e Nb. A inspeção de lotes de columbita-tantalita (**COLTAN**), exportados entre os anos de 2000 e 2003 (Tabela 1), detectou teores de U_3O_8 cujos valores medidos foram maiores do que 0,2 % (2.000 ppm) em 15 (quinze) lotes inspecionados e, em 5 (cinco), maiores do que 0,5 %, com um máximo de 2,64 % de U_3O_8 (Miyasaki & Costa-de-Moura, 2004).

Tabela 1. Análise química de lotes d	e COLTAN provenientes	Borborema entre 2000 e 2004.
--------------------------------------	-----------------------	------------------------------

Lote	U ₃ O ₈ (%)	$ThO_2(\%)$	$Nb_2O_5(\%)$	$Ta_2O_5(\%)$
001/2000	0,35	0,99	24,4	39,4
003/2001	0,47	0,13	13,8	22,4
005/2001	0,22	0,36	32,6	27,1
006/2001	0,23	0,28	33,2	35,3
008/2001	0,31	0,4	26,42	30,02
011/2001	0,53	0,88	25,7	31,5
012/2001	0,62	0,93	26,2	25,6
013/2001	0,15	0,01	15	52,6
016/2001	0,19	0,13	22,2	34,1
020/2001	0,13	0,67	21,8	25,3
001/2002	0,14	0,24	20,1	36,7
008/2002	0,36	0,54	21,6	56,4
009/2002	0,33	0,29	29,5	58,3
002/2003	0,27	0,35	22,4	39,2
003/2003	2,64	0,49	24,7	45,1
007/2003	0,3	0,27	27,25	61,75
010/2003	0,25	0,18	19,6	71,8
012/2003	0,47	0,27	29,7	60,2
013/2003	0,34	0,16	27,4	58,2
015/2002	0,42	0,18	28,3	62,6
001/2004	0,27	0,04	23	43,7
001/2004	0,39	0,1	16,02	38,04

Análises: COLAB, laboratórios da CNEN, Poços de Caldas-MG.

A Província Pegmatítica da Borborema é a área de domínio de pegmatitos, localizada na parte central dos estados da Paraíba e Rio Grande do Norte, distribuindose em uma faixa alongada de direção NE-SW ao longo da divisa desses dois estados. Este estudo foi desenvolvido nos municípios potiguares de Equador, Parelhas e Carnaúba dos Dantas, e Frei Martinho e Nova Palmeira, na Paraíba. Mapa de localização e tabelas com as respectivas localizações georreferenciadas será objeto da apresentação no congresso.

Segundo Brito Neves et al (1995), o embasamento da Província da Borborema parece ter sido majoritariamente consolidado no Paleoproterozóico (períodos Riaciano e Orosiriano). Na conceituação geotectônica da região nordeste, o Rio Grande do Norte e a Paraíba estão compartimentados pela Província da Borborema, que contém o Grupo Seridó, e pela Província Costeira. A Província da Borborema contém depósitos de scheelita e pegmatitos mineralizados resultando, na formação das duas principais províncias minerais do Nordeste: A Província Pegmatítica e a Província Scheelitífera (DNPM/CPRM, 1997).

Também segundo o DNPM/CPRM (1997), os pegmatitos do Grupo Seridó são classificados em dois tipos relacionados a idades relativas e a eventos tectônicos. O primeiro grupo de pegmatitos, mais antigos (pré F3), mostra um alto grau de deformação. O segundo grupo é de idade relativamente mais nova, tarditectônico ou pós fase F3. Este grupo de pegmatitos de idade provavelmente, geneticamente Neobrasiliana é, relacionado granitos mesma idade. aos de Tectonicamente, os pegmatitos são subdivididos em quatro grupos: (1) pegmatitos concordantes à foliação principal (S2) e deformados pelas dobras F3; (2) pegmatitos que cortam a principal foliação (S2) e dobras intrafoliais F2 que são dobradas por F3; (3) pegmatitos que cortam a foliação principal (S2) e as dobras F2 e ocorrem no plano axial das dobras F3; e (4) pegmatitos que cortam as dobras F3.

Foram inspecionados 16 (dezesseis) garimpos; nove abandonados e sete em atividade. Segundo a literatura, na região ocorrem entre 400 (quatrocentos) e 5.000 (cinco mil) pegmatitos (Benvindo da Luz *et al*, 2003).

METODOLOGIA

Foram desenvolvidas as seguintes atividades: 1) Localização e breve descrição mineralógica; 2) levantamento radiométrico na superfície e no interior da banqueta; 3) coleta de amostra de COLTAN e outros minerais radioativos presentes; e 4) preleção dos cuidados mínimos quanto ao manuseio de minérios radioativos. Por último, procedeu-se a coleta de amostras dos tipos minerais majoritários que ocorrem nas frentes de lavras dos garimpos. Todas essas amostras foram analisadas para determinação de U, Th, Nb e Ta.

Mediu-se a taxa de contagem e a taxa de dose nas frentes de lavra, utilizando-se cintilômetros SPP-2 e SPP-3 e contador geiger modelo Thyac. Foram detalhados os garimpos Alto do Trigueiro I e III e Alto Quintos do Meio.

Os trabalhos em detalhe nos garimpos selecionados consistiram de: 1) levantamento cintilométrico, com perfis radiométricos das paredes (SPP-3 multicanal, com cabo de 16 metros) (Figuras 1 e 2); 2) levantamento da taxa de contagem, SPP-2, e da taxa de exposição no interior das banquetas utilizando-se um monitor Thyac; 3) amostragem e análise química; e 4) fotografias.



Figura 1. Perfil cintilométrico nas paredes da banqueta do garimpo Alto do Trigueiro I.



Figura 2. Perfil cintilométrico nas paredes da banqueta do garimpo Alto do Trigueiro III.

Para os gráficos geoquímicos procedeu-se a transformação estequiométrica da % de U_3O_8 e ThO₂, Nb₂O₅ e Ta₂O₅ para suas quantidades percentuais molares. O U_3O_8 foi convertido para percentagens molares de U_2O_4 .

RESULTADOS

A inspeção nos pegmatitos da Borborema revelou a presença de COLTAN radioativa com alteração para gumita. Também foram encontrados cristais de uraninita frescos e cristais de gumita muito radioativa na forma da uraninita, cujos teores de urânio atingiram valores acima de 60 % de U_3O_8 (Tabela 2).

Tabela 2. Análise de minerais de urânio por difratometria de raios-X (Análise realizada pelo CDTN/CNEN).

Amostra	Mineral Identificado				
	Predominante (> 80%)	Menor (< 5%)	Minoritário (< 3%)		
Mineral primário	uraninita	curita, para- schoepita e uranofano			
Mineral secundário	uranofano	kasolita	curita, meta- torbenita e uraninita		

Nas banquetas, o valor mais alto observado foi de até 30 mR/h, mas pontos com radiação muito elevada foram medidos em quatro garimpos.

Análises químicas (Figuras 3 e 4), denotam o comportamento do urânio e do tório na COLTAN, em *trends* químicos que podem estar relacionados ao controle estrutural relatado em DNPM/CPRM (1997).







Figura 3. Razão ThO₂/U₂O₄ na COLTAN.



Figura 4. Trends químicos.

CONCLUSÃO

Resultados de campo e laboratório indicam que os minerais radioativos nesses garimpos ocorrem de dois modos distintos: 1) cristais de uraninita (Quintos do Meio, Alto do Trigueiro I, II e III); e 2) associados e/ou contidos na estrutura dos minerais de COLTAN (Trigueiro IV e Quintos do Meio).

Em quatro garimpos ocorrem minerais ou pontos com taxas radiométricas muito elevadas, associados ou não com minerais de COLTAN.

A Figura 4, razão U₂O₄/ThO₂ sobre a razão Nb₂O₅/Ta₂O₅, parece demonstrar o controle estrutural descrito pelo

DNPM/CPRM (1977). Os pegmatitos são subdivididos em quatro grupos estruturalmente controlados, mas o controle químico ficou também evidenciado nessas razões U/Th sobre Nb/Ta. Houve quatro eventos de formação dos pegmatitos. Cada evento impôs suas próprias razões elementais.

Os garimpos da região são explotados de forma arcaica, artesanal, predatória e bastante insegura. Esses processos são de alto risco para os trabalhadores, de baixo rendimento econômico e de aproveitamento inadequado do depósito. A atividade ocorre em períodos irregulares e os trabalhadores não são fixos; em conseqüência existem vários garimpos abandonados, por estarem alagados ou por não produzirem COLTAN, nem gemas.

Trends químicos confirmam o controle estrutural observado pelo DNPM/CPRM, entretanto maior detalhamento ainda é necessário para essa confirmação.

AGRADECIMENTOS ao 14° Distrito do Departamento Nacional de Pesquisa Mineral/RN e à Divisão de Matérias Primas e Minerais (DIMAP), à Divisão de Fortaleza (DIFOR), À Divisão de Laboratórios de Poços de Caldas (COLAB) e Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), da Comissão Nacional de Energia Nuclear.

REFERÊNCIAS

- Benvindo da Luz, A.; Freitas Lins, F.A.; Piquet, B.; Costa, M.J. & Coelho, J.M. Pegmatitos do nordeste: diagnóstico sobre o aproveitamento racional e integrado. Série Rochas e Minerais Industriais. CETEM, R.J. 96p. 2003.
- Brito Neves, B.; Van Schmus, W. R.; Dos Santos, E.J.; Campos Neto, M. C. & Kozuch, M. O Evento Cariris Velhos na Província Borborema: Integração de dados, implicações e perspectivas. Revista Brasileira de Geociências 25(4):279-296, 1995.
- Heinrich, E.W. Mineralogia Y Geologia de las Matérias Primas Radiactivas. Editora Omega, Barcelona. Capítulo V, Yacimientos de Pegmatitas Radiactivas, pp.209-248. 1966.
- Miyasaki, G.S. e Costa-de-Moura, J. Inspeção de Lavras garimpeiras. Província pegmatítica da Borborema, Rio Grande do Norte/Paraíba. Relatório Técnico DIFOR/DIMAP Nº 01/04. 21p. Comissão Nacional de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, 2004.
- Principais Depósitos Minerais do Brasil. DNPM/CPRM, volume IV, parte B, capítulo 41, Província Pegmatítica da Borborema – Seridó, Paraíba e Rio Grande do Norte; pp. 441-467. Brasília, 1997.



STABLE ISOTOPE GEO (BIO) CHEMISTRY IN THE 21ST CENTURY

Anthony E. Fallick

Scottish Universities Environmental Research Centre, East Kilbride, G75 0QF, Scotland U.K.

Keywords: stable isotopes, beobiochemistry

Natural variations in the stable isotope ratios of light elements have been extensively employed in Earth Sciences for the past 60 years. They have contributed to understanding how the planet formed, how it developed, how it was changed by biological processes, and how what became natural resources were accumulated (ie hydrocarbon reservoirs, ore deposits etc.). Over the past twenty or so years, there has been strenuous application of stable isotope approaches to investigate how human activity has been affecting the Earth, at a variety of scales from the global, through the regional, to the local. It is within this context that I will review some relatively recent work which illustrates that, rather than declining through extensive application (ie most of the interesting work has been done already), light element stable isotope geochemistry is in robust health and continues to generate basic understanding, insight into the Earth System, and importantly - surprises.

One can identify several reasons for the fecundity of stable isotope applications. Firstly, some of the elements involved (eg H, C, N, O, S, Si etc) are central to biological systems and isotope ratios are often changed by mass transfer across the inorganic/organic interface. We must avoid the temptation to misuse by extension this approach: it is isotopic fractionations that are often characteristic of biological processes (eg enzymatic activity), not isotope ratios per se. Secondly, we must recognise that oxygen is the major element in the Earth's crust and that water-rock interactions are an endemic feature of crustal (and upper mantle) processes. Many of the major fluid phases (H₂O, CO₂, CH₄, H₂S, N₂, H₂ etc) can be isotopically characterised and so water-rock and fluid-rock interaction processes become amenable to stable isotope investigations. Thirdly, advances in technology have driven new science, as is so often found. For gas source mass spectrometry (a very affordable technology in many cases) there have been major capabilities developed in continuous flow (CF-IRMS) and compound specific (GC-IRMS) methodologies, and laser-based extraction procedures have revolutionised sample chemistry. The development of plasma sources complementing thermal ionisation mass spectrometry has permitted routine isotope ratio measurement of elements which were previously inappropriate or difficult to handle by gas source methods (eg B, Li, Mg, Si, Cl, Ca etc) – as well, of course, as opening up for research the field of the heavier elements (eg Cu, Fe, Os etc etc). Noble gas isotope geochemical techniques have proliferated. And ion mass spectrometery (SIMS) has secondary burgeoned, with ion microbes offering unprecedented

versatility and spatial resolution. Fourthly, isotope geoscientists have been quick to extend the family of light elements from the "SCHON" group of two decades ago to the remarkably diverse assemblage employed today (and what a pity that some elements of fascinating geochemistry have only one stable isotope - phosphorus and fluorine come to mind). Furthermore, we can now choose our suite of elements worthy of study to match the problem (eg field constraints, processes, mass fluxes etc) rather than restrict our targets of investigation to those situations for which the SCHON suite were appropriate. Lastly, inventive application of even established methods has brought new insights. This has permitted a plethora of new approaches in areas such as weathering, diagenesis, isotope chemostratigraphy, ore deposit research, global biogeochemical cycles and, in general, understanding the Earth System and its evolution. I now select a few examples chosen to illustrate the general points made above.

The first case study involves the stable isotopes of silicon (²⁸Si, ²⁹Si and ³⁰Si). Interestingly, the ³⁰Si/²⁸Si isotope ratio is now measured using gas source (on SiF₄), plasma source, and secondary ion (ion microprobe) mass spectrometry. Using the first of those, the Santa Barbara group have undertaken detailed studies of progressive weathering on both basaltic and granitic substrates. Significant (a few per mil) silicon isotope fractionations accompany the transformation of parent minerals into secondary phases such as clays, and the δ^{30} Si of pore waters are controlled by the net effect of dissolution reprecipitation reactions. This in turn controls stream and so river water silicon isotope systematics. Using the ion microprobe approach, the Edinburgh group have used ³⁰Si/²⁸Si to demonstrate that certain hydrocarbon reservoirs in the North Sea, which have abnormal porosity characteristics because of silica cementation (quartz overgrowths), have been subjected to early dissolution of biogenic silica with subsequent reprecipitation as quartz overgrowths. The silicon isotope ratio of quartz overgrowths in normal porosity reservoirs reflects an igneous/metamorphic mineral precursor, with late-stage cementation driven presumably by pressure solution accompanying deep burial and compaction. Given the ubiquity of silicon in many mineral phases and the complementary usefulness of the different analytical procedures, it is reasonable to predict a rapid growth in silicon isotope studies.

For the second case study, we turn to natural variations in the abundances of the stable isotopes of sulfur (³²S, ³³S, ³⁴S and ³⁶S). Once again, conventional



measurement procedures (chemical extraction of the element and gas source mass spectrometry on SO₂, SF₆) have been enhanced (e.g. laser extraction) and superceded (CF-IRMS; ion microprobe). This versatile combination of methodologies has permitted an assessment of the spatial scale of sulfur isotope variations in certain cases. Of course, consideration of the spatial scale (e.g. outcrop, hand specimen, thin section, mineral grain, grain traverse etc) at which the dominant (bio) geochemical process is expected to produce significant isotope variation should be a prelude to our selection of the most appropriate methodology, but in the past we have rarely been in a position to choose, when below the mineral grain dimension. Recent research has demonstrated that prior the build-up of stable free dioxygen in the Earth's atmosphere, photochemical processes affecting atmospheric sulfur-bearing molecules resulted in nonmass-dependent sulfur isotope fractionations; moreover δ^{33} S and δ^{34} S values indicative of such fractionations can be preserved in sedimentary sulfides, offering us a new tool with which to probe how the planet operated in the Palaeoproterozoic and how the transition to an atmosphere/hydrosphere at around 2Ga was accommodated. Even the conventional δ^{34} S approaches developed primarily by Russian and Canadian scientists 50 years ago have continued to allow new insights, if applied to the right samples. If we aspire to reconstruct a realistic genetic model for a world-class ore deposit, we may need to consider the relationship between representative sampling of the ore and detailed studies of texture and paragenesis, as alluded to in the above discussion of scale. The Navan ore deposit in Ireland is a carbonate hosted Pb-Zn resource of close to 100Mt. Carboniferous in age, Navan is the 4th largest Pb-Zn mine in the world and the largest in Europe. It is a world-class deposit. It is, or ought to be, the exemplar of the Irishstyle of ore deposits – although it is recognised that this is a contentious claim. Early views that Irish-style mineralization were analogous to MVT-style deposits have increasingly proved untenable, and a dual source for the sulfur binding base metals is increasingly accepted: one is sulfur leached, together with base metals, from the underlying basement package, and the second is biogenic sulfide derived from sulfate reduction reactions in the overlying water column and sediments, perhaps accessed by the hydrothermal convective system and associated downdraughts. Conventional $\delta^{34}S$ measurements have now been made on unusual samples - ore concentrates (representing up to a million tonnes of ore) prepared for the ore-dressing process. The data permit the conclusion that bacteria were responsible for the magnitude of this world-class deposit. Greater than 90 per cent of the sulfides were derived through bacteriogenic reduction of seawater sulfate; so, no bacteria - no giant ore deposit.

For our third case study, let us look at some of the new facets of carbon stable isotope geochemistry, which is also now advanced by a battery of analytical methods. Stratigraphic correlation of non-fossiliferous sedimentary rocks has long posed a problem for earth scientists, but the recognition that marine sediments can retain the isotopic imprint of elements whose oceanic residence time is long compared to ocean water mass mixing timescales gives us new hope. Methods of sample screening to identify alteration have been devised, and painstaking work carried out to provide detailed records of secular changes in isotope ratios: the most conspicuous successes have been with 87 Sr/ 86 Sr and ${\delta}^{13}$ C, especially powerful when combined. Such isotope *chemostratigraphy* for δ^{13} C has been central to the development of the Snowball Earth hypothesis, for example. The approach has even been used for older Palaeoproterozoic rocks subjected to greenschist facies metamorphism and to high-grade Caledonian marbles. Whilst many studies have focussed on especially interesting times in Earth history (e.g. major chronological boundaries, mass extinction episodes etc.), the promise of isotope chemostratigraphy has led to many more prosaic sedimentary sections being investigated. And sometimes we have encountered surprises. What we are to make of the worldwide occurrences of 680-540Ma carbonate formations, often several hundreds meters thick and developed over distances of hundreds of kilometres which have depletion in ${}^{13}C$ (e.g. to -8‰) below the canonical mantle value? These challenge our current understanding of the global geodynamic cycle of carbon.

These case studies illustrate how technological development, the wide availability of affordable technology, and the ingenuity of geoscientists combine with the complex workings of the Earth System to make isotope geobiochemistry a vibrant and exciting field of investigation in the 21^{st} century.



LOOKING AT ARSENIC IN AMERICA, SHOULD GOVERNMENT REGULATE NATURE?

Brian Buckley¹, Steve Spayd² and Ruimin Xie¹

¹Environmental and Occupation Health Science Institute, NJ, USA; bbuckley@eohsi.rutgers.edu ²New Jersey Geological Survey, Trenton, NJ, USA

Keywords: arsenic, environmental health

Arsenic is a common element in the environment. It is the 20th most abundant element in the earths crust and it occurs naturally in certain foods and in the drinking water in many areas of the United States. Occupations involving wood treating, pesticide application, farming, and metal smelting may involve a risk of arsenic exposure. Exposures can also occur at home from cutting, sanding or burning arsenic treated wood, or from use of out-of-date rat and ant poisons, weed killers, and certain types of medication.

Arsenic also presents great health risks to the human animal. It has been linked to many different types of cancer including bladder, lung, skin, and kidney. Noncancer health effects include cardiovascular-disease mortality and hypertension; diabetes mellitus; respiratory effects categorized as chronic bronchitis; hepatotoxic effects including portal fibrosis, perturbed porphyrin metabolism and irreversible non-cirrhotic portal hypertension; dermal effects including hyperpigmentation, palmar and planter hyperkeratosis; peripheral vascular disease; possible reproductive effects and increased infant mortality; and possible neurological and hematological effects.

In 2002, the US Environmental Protection Agency (EPA) reduced the Maximum Contaminant Level (MCL) for arsenic in drinking water from 50 ppb to 10 ppb with an effective date of January 2006 (EPA 2002). The NJDEP is planning to set the New Jersey MCL for arsenic at 5 ppb (NJDEP 2004). Arsenic is prevalent in many private wells in the Piedmont region of New Jersey. Concentrations have been measured as high as 200 parts per billion (200 ng/ml) and that up to 15% and 30% of the private wells tested in certain parts of the state have arsenic concentrations that exceed 10 ppb and 5 ppb respectively (NJDEP 2004). A substantial number of public community and public non community wells also have arsenic exceeding the MCL (Figure 1). The southwestern and central portions of the Piedmont Physiographic Province appears to be the area most impacted with many residential wells supplying water containing arsenic in the 10 - 200 ppb range.



Figure 1: NJ Public Wells Confirmed to Exceed 10 ppb Arsenic

The primary form of the chemical species of arsenic in these wells is inorganic. Either As $^{3+}$ or As $^{5+}$ with both of these being some of the most toxic arsenic species. The body metabolizes these cations to different methylated forms in what was thought to be a detoxififcation process. Detoxification is important because arsenic is one of the more toxic elements in the earths crust. We now know that intermediate species

generated during its metabolism can also be toxic. The primary methylation route is displayed in figure 2.



Figure 2. Detoxification of arsenic through methylation (Le et.al. 2000)

In addition to the inorganic forms found in drinking water and their metabolites, arsenic is found in many types of seafood, especially shellfish. The arsenic species in seafood is either arseno betaine (AsB) or arsenocholine (AsC) or one of many arseno sugars. These species are not thought to be toxic (NRC 1999) and have been consumed without elevation in disease rates among those who consume these foods in large quantities. One thing that becomes apparent is that the chemical species is of primary importance when trying to assess potential risk or when studying the metabolic pathway to disease.

The key to differentiating and identifying multiple species of a chemical like arsenic is to separate each of these species based on their unique chemical properties and then quantifying each of the isolated species. We can separate each species chromatographically and identify them with a technique like ICPMS. Our research group has done this for both environmental samples such as drinking water an source water as well as biologicval samples such as urine and serum. Figure 3 (below) is a chromatographic separation of some of the more important arsenic chemical species involved in assessing risk related to exposure from a drinking water source of arsenic.



Figure 3. Chromatogram of the arsenic species related to exposure through ingestion



Compounds such as arsenobetaine, arsenocholine and the arsenical sugars are common in foods and occasionally found at very high concentrations. Figure 4 (below) shows some of the common forms of arsenic found in food. They were generally though not to be harmful because they often passed through the urine unchanged from their original form. Recently that view has begun to change and scientists have begun to look at both the methylation mechanism in man as well as the dietary sources as also creating a health risk. It may be the intermediates formed during the methylation process that can cause the adverse health affects, some scientists have recently reported.



Figure 4. Organometallic forms of arsenic commonly found in some types of seafood.



Figure 5. Total concentration of arsenic in urine from two individuals after drinking water abatement.

One major confounder in assessing risk is the ability to differentiate the various forms of arsenic from one another. Toxicicty differences of greater than 400 times have been reported between the species. The most common means for assessing arsenic exposure is to measure total arsenic in the urine. This concentration reflects an individual total exposure to arsenic and is likely to over represent the exposure to the more toxic forms found in drinking water. Urine from some individuals in an abatement study were measured to determine the arsenic falloff after treatment. The chronology of two individuals from the same household is shown in Figure 5. We can see, once water treatment had been added, the arsenic concentrations in urine decreased. But subject 1902 continued to show an elevated level of arsenic, which was attributed to the subject eating seafood that contained arsenic.

The primary question remains: How much arsenic is permissible? With exposure both from food and drinking water and great toxicity differences between the sources, what regulation (if any) should be enforced for arsenic. This presentation will focus on the factors involved with making these decisions and the outcome by the state of New Jersey in the United States.

REFERENCES

National Research Council. Arsenic in Drinking Water; National Academy Press: Washington, DC, 1999

- NJGS Information circular.
 - ttp://www.state.nj.us/dep/njgs/enviroed/infocirc/arsenic.pdf (Serfes 2004).
- USEPA National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring Federal Register, Vol 65, No 121, June 22, 2002
- X.C. Le, X. Lu, M. Ma, W.R. Cullen, H.V. Aposhian, B. Zheng, Anal. Chem. 2000, 72, 5172-5177



DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM SUSPENSÕES DE AMOSTRAS DE LODO DE ESGOTO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO COM SPRAY TÉRMICO (TS-FF-AAS)

Mincato, R.L., Petrucelli, G.A. e Pereira-Filho, E.R.

Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias (CEATEC), Faculdade de Química, Rodovia Dom Pedro I, Km 136, Bairro Parque das Universidades, Campinas – SP, CEP 13086-900. mincato@puc-campinas.edu.br; grasicelli@yahoo.com.br; edenir@puc-campinas.edu.br

Palavras-chave: chumbo, suspensões, lodo de esgoto, espectrometria de absorção atômica, calibração multivariada.

INTRODUÇÃO

A Espectrometria de Absorção Atômica (AAS, *Atomic Absorption Spectrometry*) é uma das mais versáteis e difundidas técnicas analíticas (Welz, 1999). Os limites de detecção encontram-se na faixa de mg Γ^1 para a FAAS (*Flame AAS*) a µg Γ^1 para a ETAAS (*Electrothermal AAS*) (Ingle Jr. & Crouch). As aplicações da AAS estendem-se desde amostras aquosas (Santos et al., 2003) até amostras biológicas (Zhou et al., 2002) e inorgânicas (Laborda et al., 2004).

Em 2000 surgiu na literatura científica uma técnica analítica derivada da AAS. Esta nova modalidade foi chamada de TS-FF-AAS (Thermospray Flame Furnace AAS) (Gaspar & Berndt, 2000) e possui como principal característica operacional o posicionamento de um tubo (por exemplo, Ni 99%) sobre uma chama oxidante de ar/acetileno de um queimador convencional. Com este procedimento foi possível aumentar o tempo de permanência dos átomos no volume de absorção em aproximadamente 15 vezes (em comparação com a FAAS). Os limites de detecção alcançados foram da ordem de µg l⁻¹ para metais de média e alta volatilidade (por exemplo, As, Cd, Hg, Pb, Zn entre outros). Além do tubo atomizador, a TS-FF-AAS utiliza, também, um tubo cerâmico (Davies & Berndt, 2003) para introduzir amostras e/ou soluções de calibração no interior do atomizador. Nesta introdução são utilizados um injetor comutador e um sistema propulsor (por exemplo, bomba peristáltica ou de diafragma) para transportar o líquido carregador e a amostra. A figura 1 mostra uma configuração típica do TS-FF-AAS.

O tubo atomizador (posicionado no caminho ótico do equipamento) é constituído por um orifício frontal (2,5 mm de diâmetro) para acoplamento do tubo cerâmico (500 μ m de diâmetro interno) e 6 orifícios na parte inferior (2,0 mm de diâmetro) para permitir a entrada parcial da chama de ar/acetileno no interior do mesmo. A TS-FF-AAS foi empregada satisfatoriamente para a determinação de Cd, Cu e Pb em suspensões de amostras biológicas (folhas de tomate e pomar, entre outras) (Pereira-Filho et al., 2002); determinação de Cu e Zn em sucos de frutas e leite (Nascentes et al., 2004); e determinação de Cd, Pb e Zn em amostras mineralizadas de sedimentos (González et al., 2004).

O presente trabalho tem por objetivo empregar a TS-FF-AAS na determinação direta de chumbo em amostras de lodo de esgoto doméstico na forma de suspensão. O uso de suspensões é válido, pois abrevia significativamente o tempo e os esforços no preparo de uma amostra, conciliando a facilidade operacional de uma amostra líquida com uma amostra na forma sólida (Bendicho & Loos-Vollebregt, 1991). Além do emprego de suspensões, este trabalho propõe o uso de ferramentas quimiométricas, tais como PLS (*Partial Least Squares*), para gerar um modelo de calibração multivariada (Brereton, 2000) e assim estender as aplicações da AAS.



Figura 1. Configuração típica de um sistema TS-FF-AAS, onde (a) representa um dispositivo para propulsão dos líquidos, (b) um injetor, (c) queimador de ar/acetileno, (d) tubo atomizador e (e) tubo cerâmico.

PARTE EXPERIMENTAL

EQUIPAMENTOS, MATERIAIS, REAGENTES E AMOSTRAS.

Nas determinações de Pb foi empregado um espectrômetro de absorção da marca Perkin-Elmer, modelo Aanalyst 300 (Norwalk, EUA), equipado com uma lâmpada de Deutério para a correção da radiação de fundo e uma lâmpada de cátodo oco para as determinações de Pb (283.3 nm). Para a configuração do TS-FF-AAS utilizou-se uma bomba peristáltica (Ismatec, modelo MCP, Glattbrugg, Suíça) e um injetor comutador confeccionado em acrílico (Bergamin Filho et al., 1980). Na otimização do TS-FF-AAS foram verificados os desempenhos analíticos de 6 tubos metálicos: Ni (99%) três configurações diferentes (Ni1, Ni2 e Ni3), Inconel 600 - Inc (Ni 76%, Fe 8% e Cr 15%), Hastelloy c276 -Has (Ni 59%, Fe 6%, Cr 15%, Mo 15% e W 3%) e Ti (99%). Os tubos possuíam um comprimento de 100 mm e um diâmetro interno de 10 mm (exceto para Ni2 e Ni3). Além disso, os tubos apresentavam um orifício frontal para a introdução da amostra e 6 orifícios na parte inferior. O tubo Ni2 possuía um diâmetro interno de 5 mm ao longo de todo o seu curso longitudinal e o Ni3 apresentava nas suas extremidades um orifício de 5 mm de diâmetro e o seu interior tinha um diâmetro de 10 mm.



Para a introdução da amostra empregou-se um tubo cerâmico (Friatec, Alemanha) com 500 μ m de diâmetro interno e este tubo foi introduzidos cerca de 2 mm no interior do tubo metálico. Além da investigação dos tubos atomizadores, foram efetuados alguns experimentos para verificar a influência do volume da alça de amostragem (25 a 200 μ l) e da vazão do líquido carregador – HNO₃ 0,01 mol l⁻¹ (0,5 a 1,0 ml min⁻¹).

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água destilada e deionizada (Barnstead, modelo D4641, Dubuque, EUA). As suspensões de lodos de esgoto foram preparadas em ácido nítrico P.A. ou em ácido clorídrico (Ambos da Merck, Darmstadt, Alemanha). As soluções de calibração (200 a 600 μ g l⁻¹) foram preparadas por meio de diluições sucessivas de uma solução padrão estoque de 1000 mg l⁻¹ (Teclab, Jundiaí, Brasil) e o volume final foram ajustado com HNO₃ 0,01 mol.L⁻¹.

No decorrer deste trabalho foram utilizadas 5 amostras de lodo de esgoto coletadas na Companhia de Saneamento Jundiaí (amostras denominadas Am1 a Am5) e 2 amostras certificadas de referência (144R e 145R, Community Bureau of Reference – BCR, Bruxelas, Bélgica). O tamanho de partícula médio destas amostras era de 100 μ m. As suspensões foram preparadas pesandose massas de 20 a 50 mg em recipientes plásticos (volume de 50 ml) e adicionaram-se 9,5 ml de uma solução de HNO₃ ou HCl para a amostra BCR 144R e 14,5 ml para as demais amostras. Além do ácido, foram adicionados em cada uma das suspensões 0,5 ml de uma solução 10 % (m/v) de Triton X-100 (Acros, New Jersey, EUA) para facilitar o transporte das suspensões no sistema em fluxo.

Todas as amostras foram posicionadas em um banho de ultra-som (Branson, modelo 1510, Danbury, EUA) por um período de 15 min para homogeneização e estabilização das suspensões. Os resultados obtidos nas amostras em forma de suspensões foram comparados com aqueles obtidos por mineralização em bloco digestor (Quimis, modelo M242, Diadema, Brasil). No procedimento de mineralização foram pesados cerca de 100 mg das amostras. Esta massa foi transferida para um tubo de digestão (Marconi, Piracicaba, Brasil) com 20 mm de diâmetro interno e 250 mm de comprimento e adicionados 2 ml de HNO3 concentrado. Os tubos foram posicionados no bloco digestor e a temperatura foi mantida entre 90 e 95°C por aproximadamente 2 horas (Norma ASTM D 5198 - 92). Na extremidade de cada tubo foi posicionado um pequeno funil de vidro para promover o refluxo de HNO₃. Ao final desta etapa as amostras foram filtradas e o volume final ajustado para 50 ml em balões volumétricos.

PROCEDIMENTO

Na otimização das condições de determinação do Pb foi utilizada uma solução padrão de 300 μ g l⁻¹ e inicialmente testou-se a vazão do carregador, seguida pelo volume da alça de amostragem e do tubo atomizador. Em todos os testes foi observada a área do sinal analítico.

Nas determinações de Pb foi verificada inicialmente uma calibração contra soluções padrões aquosas (soluções de calibração de 200 a $600 \mu g L^{-1}$). Uma

segunda alternativa investigada foi à utilização de todo o perfil do sinal analítico e um conjunto de amostras para a geração de um modelo de calibração multivariada empregando PLS. Em ambos os casos os resultados obtidos foram comparados com os valores certificados e/ou gerados na mineralização. Nesta etapa, os dados foram comparados utilizando-se o teste *t* pareado ou não-pareado (Miller & Miller, 1993).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES ANALÍTICAS

A Fig. 2 mostra os resultados obtidos para os testes com diferentes vazões (Fig. 2a) e diferentes volumes para a alça de amostragem (Fig. 2b). Com o auxílio da Fig. 2a é possível observar que baixas vazões propiciaram uma maior sensibilidade analítica. A área do sinal diminui cerca de 40% quando a vazão do carregador foi aumentada de 0,5 para 1,0 ml min⁻¹. Entretanto, uma vazão de 0,5 ml min⁻¹ levaria a uma baixa freqüência analítica, desta forma, a vazão de 0,6 ml min⁻¹ foi escolhida para o prosseguimento dos experimentos, pois aliou boa sensibilidade e satisfatória freqüência analítica.



Figura 2. Variação do sinal analítico (área) em função da vazão do carregador (a), volume da alça de amostragem (b) e tubos atomizadores (c).

Já a Fig. 2b mostra a variação do sinal analítico em função do volume da alça de amostragem. Com esta figura percebe-se que altos volumes levaram a uma maior sensibilidade. Entretanto, em TS-FF-AAS um volume maior implica em queda da freqüência analítica, e desta

forma, convencionou-se em utilizar o volume de 100 μ l nos demais experimentos.

A Fig. 2c mostra o desempenho analítico dos seis tubos atomizadores testados. Os tubos apresentaram desempenhos comparáveis e as variações da área do sinal foram da ordem de 10 a 20%. A variação nesta ordem de grandeza é desprezível e pode ser devida a erros experimentais. Um tubo de níquel com 10 mm de diâmetro interno (Ni1) foi escolhido no prosseguimento dos experimentos.

DETERMINAÇÃO DE Pb EM SUSPENSÕES DE LODO DE ESGOTO

A primeira alternativa investigada na determinação de Pb foi uma calibração utilizando soluções padrões aquosas. A Fig. 3a mostra os sinais analíticos obtidos para as soluções de calibração e a Fig. 3b mostra o gráfico da curva analítica. Como é possível verificar na Fig. 3a, o TS-FF-AAS apresenta uma boa repetibilidade para os sinais analíticos. No preparo das suspensões foram testadas soluções de HNO₃ e HCl na faixa de 0,01 a 1mol Γ^1 , entretanto, esta alternativa apresentou, sistematicamente, resultados de 10 a 20% menores quando a concentração de Pb foi comparada com os valores certificados (BCR 144R e 145R) e os valores de referência obtidos por meio da mineralização das amostras não certificadas (Am1 a Am5).



Figura 3. Soluções de calibração para a determinação de Pb (a) e curva analítica obtida (b).

Uma explicação para esta limitação deve estar relacionada a diferentes mecanismos de atomização das soluções aquosas de calibração e das suspensões de lodos de esgoto. Com o intuito de contornar este problema foi verificada a possibilidade da construção de um modelo de calibração. Na construção deste modelo foi empregado o PLS e todo o perfil do sinal analítico (114 pontos por sinal), no lugar de utilizar apenas a área do sinal. A Fig. 4 mostra um sinal analítico típico para uma das suspensões estudadas.



Figura 4. Sinal analítico para uma das suspensões de lodo de esgoto.

Nas determinações de Pb foram preparadas 50 suspensões (concentrações de Pb variando de 250 a 1300 μ g kg⁻¹) que resultaram em 183 sinais analíticos. Deste montante 125 sinais (conjunto de calibração) foram utilizados para a construção de um modelo de calibração. Os demais sinais (conjunto de validação) foram utilizados na validação/treinamento deste modelo. A Fig. 5 mostra os resultados obtidos na validação dos resultados.



Figura 5. Resultados obtidos na validação do modelo de calibração para determinação de Pb.

A partir do gráfico mostrado na Fig. 5 nota-se que o modelo gerado para a previsão da concentração de Pb apresentou uma boa concordância entre os resultados previstos - círculos pretos e os valores de referência – quadrados brancos (obtidos a partir da mineralização). O coeficiente de correlação entre os valores foi de 0,96. A Tabela 1 mostra os resultados finais obtidos para a determinação de Pb por TS-FF-AAS quando as amostras foram mineralizadas e os resultados para a calibração multivariada quando as amostras foram introduzidas diretamente na forma de suspensão.



Amostras	Valores certificados			Ν	lineralizaçâ	ĭo	PLS			
	Média	D.P.	C.V.	Média	D.P.	C.V.	Média	D.P.	C.V.	
144R	106	4	4	103	5,50	5	104	8,47	8	
145R	286	5	2	292	20,5	7	299	17,4	6	
Am1	-	-	-	325	10,5	3	307	18,8	6	
Am2	-	-	-	324	18,4	6	321	19,5	6	
Am3	-	-	-	323	11,7	4	302	19,4	6	
Am4	-	-	-	289	18,7	6	284	21,1	7	
Am5	-	-	-	311	15,3	5	282	9,75	3	

Tabela 1: Resultados (mg kg⁻¹) para as amostras certificadas e não certificadas para a mineralização e a calibração multivariada empregando PLS. D. P: Desvio Padrão e C. V: Coeficiente de Variação [(D. P. /Média)x100].

Os resultados apresentados na Tabela 1 foram comparados por meio de um teste *t* não pareado para as amostras certificadas e pareado para as demais amostras. Em todos os casos não foram observadas quaisquer diferenças significativas ao nível de confiança de 95% para as amostras Am1-5 e 144R e de 99% para a amostra 145R. A freqüência analítica foi de 60 determinações por hora (ver Fig. 3a e 4) e os limites de detecção e quantificação foram de 2 e 8 μ g kg⁻¹, respectivamente.

CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma alternativa para a determinação de Pb em amostras de lodo de esgoto. O tempo de preparo da amostra foi diminuído de algumas horas (mineralização convencional) para alguns minutos (utilização de suspensões). Além disso, os resultados encontrados nas amostras não certificadas estão abaixo do limite (840 mg kg⁻¹) estabelecido pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) (CETESB, 1999). A união da TS-FF-AAS com quimiometria possibilitou na geração de procedimentos simples, precisos e com alta freqüência analítica. Esta alternativa abre possibilidades para a determinação de outros metais em matrizes tão complexas como a mostrada neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à Fundação de Amparo à Pesquisa do estados de São Paulo (FAPESP) pelo apoio ao trabalho (Projeto 04/01970-4) e pela bolsa de pesquisa concedida a ERPF (Projeto 04/08796-0).

REFERÊNCIAS

- American Society for Testing and Materials (ASTM) D 5198 – 92, Standard Practice for Nitric Acid Digestion of Solid Waste
- Bendicho, C. & Loos-Vollebregt, M. T. C., 1991 Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, Journal Analytical Atomic Spectrometry, v 6, 353-374
- Bergamin Filho, H.; Reis, B. F.; Jacintho, A. O.; Zagatto, A. G., 1980 Ion exchange in flow injection analysis: Determination of ammonium ions at the μgL⁻¹ level in natural waters with pulsed nessler reagent, Analytica Chimica Acta, v 117, 81-89
- Brereton, R. G., 2000 Introduction to multivariate calibration in analytical chemistry, Analyst, v 125, 2125-2154
- CETESB, 1999 Norma P 4.230: Aplicação de Lodos de

Sistemas de Tratamento Biológico em Áreas Agrícolas – Critérios para Projeto e Operação, São Paulo

- Davies, J. & Berndt, H., 2003 Improvements in thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, Analytica Chimica Acta, v 479, 215-223.
- Gáspár, A. & Berndt, H., 2000 Thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) – a simple method for trace element determination with microsamples in the µg/l concentration range, Spectrochimica Acta Part B, v 55, 587-597.
- González, E.; Ahumada, R.; Medina, V.; Neira, J.; González, U., 2004 Espectrofotometria de absorción atômica con tubo en la determinación total de cadmio, plomo y zinc en aguas frescas, agua de mar y sedimentos marinos, Química Nova, v 27, 873-877
- Ingle Jr., J. D. & Crouch, S. R., 1988 Spectrochemical Analysis. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Laborda, F.; Górriz, M.P.; Castillo, J.R., 2004 Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry as screening method for chromium in compost, Talanta, v 64, 631-636
- Miller, J. C. & Miller, J. N., 1993 *Estadística para química analítica*. Addison-Wesley Iberoamericana S. A., Wilmington.
- Nascentes, C.C; Arruda, M.A.Z; Nogueira, A.R. A; Nóbrega, J.A., 2004 Direct determination of Cu and Zn in fruit juices and bovine milk by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, Talanta, v 64, 912-917.
- Pereira-Filho, E.R.; Arruda, M.A.Z.; Berndt, H., 2002 Simultaneous sample digestion and determination of Cd, Cu and Pb in biological samples using thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) with slurry sample introduction, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v 17, 1308-1315
- Santos, W.N.L.; Santos, C.M.C.; Ferreira, S.L.C., 2003 Application of three-variables Doehlert matrix for optimisation of an on-line pré-concentration system for zinc determination in natural water samples by flame atomic absorption spectrometry, Microchemica Journal, v 75, 211-221
- Welz, B., 1999 Atomic absorption spectrometry pregnant again after 45 year, Spectrochimica Acta Part B, v 54, 2081-2094
- Zhou, Y.; Zañao, R.A.; Barbosa Jr, F.; Parsons, P.J.; Krug, F.J., 2002 Investigations of a W-Rh permanent modifier for the determination of Pb in blood by electrothermal atomic absorption spectrometry, Spectrochimica Acta Part B, v 57, 1291-1300

ASPECTOS GENÉTICOS DO TOPÁZIO IMPERIAL DAS MINAS DO VERMELHÃO E JJC, OURO PRETO, MG.

Almeida, A.C.S¹, Bello, R.M.S² e Gandini, A.L³

 Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Departamento de Geologia, 1-ariscris@degeo.ufop.br, 3-gandini@degeo.ufop.br
Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, rosabell@usp.br

Palavras-chave: topázio imperial, Ouro Preto, inclusões fluidas, microtermometria.

INTRODUÇÃO

O estudo das inclusões fluidas no topázio imperial das minas do Vermelhão e JJC, Ouro Preto (MG), foi desenvolvido buscando dar suporte aos dados existentes a respeito da gênese dessas e das demais jazidas e/ou ocorrências, na região de Ouro Preto. A gênese do topázio imperial, até os dias de hoje, ainda é motivo de muitas controvérsias, apesar dos vários trabalhos executados na região.

Os cristais de topázio imperial ocorrem em rochas totalmente alteradas dos grupos Itabira e Piracicaba, do Supergrupo Minas (Quadrilátero Ferrífero).

O estudo das inclusões fluidas é extremamente importante, pois permite a determinação das condições físico-químicas reinantes durante a cristalização ou recristalização do mineral, ou ainda, durante eventos posteriores à sua formação (Roedder, 1984; Fuzikawa, 1985).

MATERIAIS E MÉTODOS

A petrografia e o mapeamento das inclusões fluidas foram realizados por meio de microscópio petrográfico Leitz Wetzlar, utilizando-se ocular de 10x e objetivas de 3,5x, 10x, 25x e 32xUT-50 disponíveis no DEGEO/EM/UFOP e no IGc/USP. Para as análises microtermométricas foram utilizadas platinas de resfriamento/aquecimento da marca CHAIXMECA (Poty *et al.*, 1976), modelo MTM 85, dos Laboratórios de Inclusões Fluidas do DEGEO/EM/UFOP, do IGc/USP e do CDTN/CNEN/BH.

INCLUSÕES FLUIDAS

As características morfológicas e petrográficas das inclusões fluidas foram determinadas a partir da análise de 20 regiões selecionadas de 45 lâminas polidas em ambas as faces, provenientes de 20 cristais de topázio imperial das minas estudadas.

Os grupos identificados são, em grande maioria, constituídos por inclusões alongadas, de contornos regulares, com formas prismáticas ou de canalículos aciculares, constituindo cristais negativos, com orientações paralelas ou inclinadas em relação ao eixo c do cristal hospedeiro. São também freqüentes, grupos de inclusões de contornos irregulares, com orientações semelhantes às anteriores, apresentando prolongamentos dispostos segundo a direção do eixo c do topázio. Foram observadas inclusões primárias, ocorrendo de modo isolado e/ou agrupadas em determinadas regiões do cristal e pseudo-secundárias, as quais estavam dispostas

em fraturas intracristalinas cicatrizadas. Ainda estão presentes inclusões distribuídas em fraturas cicatrizadas de maneira mais tardias, aparentemente transgranulares, sugerindo uma origem secundária. Sua composição, determinada por FTIR, é predominantemente aquocarbônica com algumas quantidades de CH_4 , podendo ser, à temperatura ambiente, bifásica, trifásica ou polifásica, contendo um ou mais sólidos aprisionados. Uma propriedade marcante do topázio das minas do Vermelhão e JJC, e que as diferencia das demais minas da região de Ouro Preto, é a presença, freqüente, de fases cristalinas isótropas e anisótropas no interior das inclusões fluidas (Gandini, 1994; Bello *et al.*, 1996; Morteani *et al.* 2002).

DADOS MICROTERMOMÉTRICOS

As inclusões fluidas analisadas foram, na mina do JJC, divididas em dois grupos, de acordo com o volume de CO₂ e origem (primárias e pseudo-secundárias). O primeiro grupo consiste em inclusões fluidas primárias, trifásicas, compostas por CO_{2(l)}, CO_{2(g)} e H₂O, cuja razão volumétrica V_{CO2}/V_{total}, à temperatura de 20°C, é igual 0,3. O segundo grupo consiste de inclusões fluidas pseudo-secundárias bifásicas, distribuídas ao longo de trilhas ou fraturas internas ao mineral, compostas por CO₂ e H₂O, com uma razão volumétrica V_{CO2}/V_{total} igual a 0, 8, à 20°C. Não foi possível a separação de diferentes grupos de inclusões fluidas para a mina do Vermelhão, visto que foram observadas apenas inclusões primárias (Grupo 1). Para cada grupo foram medidas as temperaturas de fusão e homogeneização das fases presentes e determinadas às composições químicas, em termos de frações molares dos componentes, as salinidades e as densidades do CO₂ e total (Tabela 1).

As Tf_{CO2} obtidas para as inclusões do topázio dessas duas minas variaram de -57,4 a -56,6°C (Tabela 1), com pequena dispersão de valores. Grande parte das inclusões apresentou valores de Tf_{CO2} inferiores à -56,6°C, indicando a presença de outros elementos voláteis dissolvidos na fase carbônica. As temperaturas do ponto eutético (Te), quando puderam ser observadas, apresentaram-se invariavelmente baixas, situando-se entre -54,0 e -50,2°C (Vermelhão) e entre -55,2 e -45,7°C (JJC). Esses valores sugerem a existência dos íons Ca²⁺, Mg²⁺ e Na⁺ (Borizenko, 1978; Crawford, 1981; Oakes *et al*, 1990), ou também do Al³⁺ (Linke, 1965) que, possivelmente, estariam presentes nos fluidos envolvidos na formação do topázio imperial. A salinidade das

soluções aquosas, em termos equivalentes à porcentagem em peso de NaCl, foi determinada a partir das temperaturas de fusão do gelo (Tfg) para as inclusões fluidas primárias das minas do Vermelhão e JJC, uma vez que nestas não foram observados clatratos. Considerandose os valores mais freqüentes das Tfg, as salinidades obtidas variaram de 11 a 16% em peso do NaCl equivalente (Vermelhão) e de 15 a 19% em peso do NaCl equivalente (JJC). As inclusões fluidas pseudosecundárias (Grupo 2) apresentaram menores salinidades (1,54 a 4,09% em peso do NaCl equivalente), obtidas a partir das temperaturas de fusão do clatrato (Tf_{cl}). Em todas as inclusões fluidas, o CO2 sofreu homogeneização para o estado líquido. A temperatura de homogeneização do CO2 (Th_{CO2}) foi utilizada para a determinação das densidades desse componente, a partir do programa BULK (Bakker, 2003). As medidas relativas a Th_{CO2} (Tabela 1) situaram-se entre 22,2 e 29,1°C, para a mina do Vermelhão, e são indicativas de densidades de CO₂ variando entre 0,64 e 0,68g/cm³ (Tabela 1). Nas inclusões fluidas da mina do JJC, as Th_{CO2} apresentaram valores bastante distintos para os dois grupos: nas inclusões fluidas do grupo 1, o CO2 sofreu homogeneização em uma faixa de temperaturas de 25,6 a 28,7°C (d_{CO2} de 0,65 a 0.68g/cm^3 ; nas inclusões do grupo 2, o CO₂ homogeneizou em temperaturas que variaram de -1,5 a 3.0° C (d_{CO2} de 0.91 a 0.93g/cm³). Essas inclusões são também as que apresentam maiores frações molares de CO_2 (Tabela 1). Deve ainda ser destacado, que nas amostras desse último grupo, a homogeneização do CO₂ ocorreu em temperaturas inferiores que as de fusão do clatrato (Tf_{cl}), o que torna os valores das Th_{CO2}, obtidos durante o aquecimento contínuo a partir das baixas temperaturas e, conseqüentemente, das d_{CO2}, não significativos. Assim sendo, as Th_{CO2} reais foram determinadas na condição metaestável de ausência de clatratos.

As pressões mínimas de aprisionamento dos diferentes grupos de inclusões foram determinadas considerando-se, nesses diagramas, as Th_{total} médias em cada caso. Desse modo, foram obtidas as seguintes condições mínimas de temperatura e pressão: 410°C/4.930bar e 412°C/5.240bar, para o aprisionamento das inclusões fluidas primárias das minas do Vermelhão e JJC, respectivamente, e 300°C/2.600bar, para as inclusões fluidas secundárias da mina JJC. As inclinações distintas das isócoras refletem a diferença nas densidades das inclusões dos dois grupos.

Os parâmetros obtidos a partir do estudo microtermométrico das inclusões do grupo 1, primárias, constitui uma aproximação das condições existentes durante a própria cristalização do topázio. As inclusões pseudo-secundárias do grupo 2, por outro lado, representam alguma etapa na evolução dessas soluções, ainda durante a cristalização do mineral, com um maior aporte de CO_2 provavelmente proveniente de reações de decarbonatação, tendo fornecido condições mínimas de aprisionamento representadas por temperaturas e pressões mais baixas.

CONCLUSÕES

Os resultados microtermométricos mostram a presença de fluidos aquo-carbônicos, em alguns casos relativamente ricos em CO₂, podendo conter Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ e, possivelmente Al³⁺, dissolvidos nas soluções aquosas. Essas características, aliadas as paragêneses das encaixantes e dos veios mineralizados, parecem apontar para fluidos de origem metamórfica, que podem ter sido originados por reações de decarbonatação e desidratação das rochas mencionadas. Essas reações, sugeridas pelas variações nas frações molares de H₂O e CO₂ (Tabela 1), poderiam ter ocorrido durante algum episódio tectnotermal recorrente, de modo semelhante ao discutido por Morteani *et al.* (2002), para as minas de Caxambu e.

Tabela 1: Dados microtermométricos de inclusões fluidas primárias (grupo 1), em topázio das minas do Vermelhão eJJC, e secundárias (grupo 2) da mina de JJC, Ouro Preto, MG.

Jazida	Grupo	Tf _g (°C)	Tf _{cl} (°C)	Th _{CO2} (°C)	Th _{total} (°C)	d _{CO2} (g/cm ³)	x d _{total} (g/cm ³)	X _{H2O}	X _{NaCl}	X _{CO2}
Vermelhão	1	(-15,5)-(-1,5)		26,0-29,1	370-412	0,64-0,68	0,96-0,99	0,775-0,809	0,067-0,096	0,115-0,139
JJC	1	17,0-(-5,1)		25,6-28,7	391-415	0,65-0,68	1,01	0,768-0,887	0,087-0,114	0,019-0,118
	2		6,6 - 11,6	-1,5-3,0	262-333	0,91-0,93	0,9	0,376-0,445	0,004-0,012	0,544-0,619

RESULTADOS E DISCUSSÃO

análises microtermométricas, aliadas às As concentrações, origem e distribuição espacial das inclusões fluidas, permitiram classificá-las em dois grupos distintos, com diferentes propriedades físicoquímicas. As temperaturas de homogeneização totais (Thtotal), referentes às inclusões das minas estudadas, apresentaram uma variação bastante distinta entre os grupos (Tabela 1). A partir das Th_{total}, que representam as temperaturas mínimas de aprisionamento das inclusões, e dos demais parâmetro obtido, foi determinado as densidades dos fluidos existentes durante a cristalização do topázio, que permitiram a construção das respectivas isócoras nos diagramas P-T (Quadro 1), por meio das equações de Anderko e Pitzer (1993 a, b) e Duan et al. (1995) consideradas no programa ISOC (Bakker, 2003). Capão do Lana, embora estudos adicionais sejam necessários para uma conclusão mais fundamentada.

Objetivando determinar a evolução dos fluidos mineralizantes das diversas minas de topázio, compararam-se os dados microtermométricos das inclusões fluidas das minas do Vermelhão e JJC com aqueles referentes às minas do Capão do Lana, Caxambu e Boa Vista (Gandini, 1994). Observou-se, então, que as primeiras apresentaram intervalos de P e T mínimas de aprisionamento bastante superiores em relação às demais (Fig. 1). Esses resultados são também coerentes com as condições de aprisionamento a partir de fluidos imiscíveis nas minas estudadas por Gandini (1994) e a partir de fluidos originalmente homogêneos nos casos de Vermelhão e JJC. As minas distam entre si de,



aproximadamente, 15km e estão situadas numa posição altimétrica similar. Situam-se em um alinhamento E-W na parte central do Sinclinal Dom Bosco, cuja estrutura é marcada por falhamentos e dobramentos vergentes para oeste (Chemale Jr., 1991).

Dentro desse contexto as diferenças nos dados de P e T estão coerentes com os modelos tectônicos para o Sinclinal Dom Bosco. Duas hipóteses, não mutuamente excludentes, podem ser aventadas. A primeira estaria relacionada ao soerguimento dos depósitos do Vermelhão e JJC, originalmente mais profundos, para níveis estruturais mais rasos, por meio de falhas de empurrão e dobramentos com vergência para oeste, ocorridos durante o evento Brasiliano. A outra hipótese estaria relacionada a falhamentos normais, do tipo *horsts* e *grabens* (Santos, 1998), que ocorreram durante o Cretáceo (Fig. 1).

A partir dos dados microtermométricos e das paragêneses presentes nos veios e nas encaixantes, podese considerar que as reações responsáveis pela cristalização do topázio podem envolver a caulinita, ou mesmo minerais de berílio. As pressões relativamente elevadas obtidas estão de acordo com as hipóteses aventadas acima e com a própria composição do topázio de Ouro Preto, que é normalmente enriquecido em OH⁻.

REFERÊNCIAS

- Almeida, A.C.S., 2004. Estudos químico-mineralógicos e microtermométricos do topázio imperial das minas do Vermelhão e JJC, Ouro Preto, Minas Gerais. *Contribuições* às Ciências da Terra, **12**: 116p, (Série M).
- Anderko, A. & Pitzer, K. S., 1993a. Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573°K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57 (8): 1657-1680.
- Anderko, A. & Pitzer, K. S., 1993b. Phase equilibria and volumetric properties of the systems KCl-H₂O and NaCl-KCl-H₂O above 573°K; equation of state representation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 57 (20): 4885-4897.
- Bakker, R.J., 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology*, **194**: 3-23.
- Bello, R.M. da S.; Fuzikawa, K.; Gandini, A. L.; Valarelli, J.V.; Svisero, D.P., 1996. Fluid inclusion microtermometry of imperial topaz from Capão do Lana deposit, Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 68 (1): 91-102.
- Borizenko, A.S., 1978. Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by the criometric method. *Soviet Geology and Geophysics* (*Geologiya i Geofizika*), **18** (8): 11-19.

- Chemale, Jr. F.; Rosiére, C.A.; Endo, I., 1991. Evolução tectônica do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. *Revista Pesquisa*, 18 (2): 104-127.
- Crawford, M.L., 1981. Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In: L.S.Hollister and M.L. Crawford (Editors). Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology. Mineralogical Association of Canada, Galary, pp.: 75-100.
- Duan, Z.; Möller, N.; Weare, J.H., 1995. Equations of state for the NaCl-H₂O-CO₂ system: prediction of fase equilibria and volumetric properties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 2869-2882.
- Ferreira, C.M., 1991. Topázio de Ouro Preto, Minas Gerais. In: C. Schobbenhaus, E.T. de Queiroz, C.E.S. Coelho. Principais depósitos minerais do Brasil. DNPM/CPRM, Brasília, 4: 303-308.
- Fuzikawa, K., 1985. Inclusões fluidas: Métodos usuais de estudo e aplicações. *In*: SBG, Núcleo de Minas Gerais, Contribuições à Geologia e Petrologia, *Boletim Especial*, pp:. 29-44.
- Gandini, A.L., 1994. Mineralogia, inclusões fluidas e aspectos genéticos do topázio imperial da região de Ouro Preto, Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 212 p.
- Linke, W.F., 1965. Solubilities of inorganic and metal organic compounds. *American Chemical Society*, 1914p.
- Morteani, G.; Bello, R.M.S.; Gandini, A.L.; Preinfalk, C., 2002. P, T, X conditions of crystallization of Imperial Topaz from Ouro Preto (Minas Gerais, Brazil): Fluid inclusions, oxygen isotope thermometry and phase relations. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 82: 455-466.
- Oakes, C.S.; Bodnar, R.J.; Simonson, J.M., 1990. The system Nacl - CaCl₂ - H_2O . I. The ice liquidus at 1 atm total pressure. *Geochimica et Comochimica Acta*, 54: 603-610.
- Olsen, D.R., 1971. Origin of topaz deposits near Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. *Economic Geology*, **66** (4): 627-631.
- Pires, F.R.M.; Freitas, C.O.; Palermo, N.; Sarciá M.N.G., 1983. Geologia e gênese dos depósitos de topázio do Distrito de Ouro Preto - Minas Gerais. *In*: SBG, Simpósio de Geologia de Minas Gerais, 2, *Anais*, 3: 283-296.
- Roedder, E., 1984. Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, **12**: 1-644.
- Santos, M.C., 1998. Gênese dos corpos argilosos do Morro Caxambu e da Mina do Vermelhão, Sinclinal Dom Bosco, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Ouro Preto, 176 p.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos Laboratórios de Inclusões Fluidas do DEGEO/EM/UFOP, Igc/USP e CDTN/CNEN/BH. Ariana C. S. Almeida agradece ao CNPq e a FAPEMIG, pelos subsídios fornecidos para a divulgação desse trabalho.



Quadro 1: Isócoras médias das inclusões fluidas das minas do Vermelhão e JJC, determinadas a partir das equações propostas por Anderko e Pitzer (1993 a, b) e Duan *et al.* (1995), consideradas no programa ISOC de Bakker (2003).



Figura 1: Perfis geológicos esquemáticos, ao longo de uma seção WE do Sinclinal Dom Bosco (Supergrupo Minas) mostrando o posicionamento crustal original (a) e as duas hipóteses genéticas consideradas (b, c). A figura ilustra as diferenças entre os resultados microtermométricos (P e T) obtidos para as minas do Vermelhão e JJC (VE/JC) (Almeida 2004) e aqueles referentes às minas do Caxambu (CX), Capão do Lana (CL) e Boa Vista (BV) (Gandini 1994).


ESTUDO DA PRESENÇA DE ARSÊNIO E CHUMBO DISSOLVIDO EM ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO EM OURO PRETO-MINAS GERAIS

Pereira, M. A.¹, Nalini Júnior, H. A.², José Fernando de Paiva³, Jorge Carvalho de Lena⁴

Departamento de Geologia - Universidade Federal de Ouro Preto - Ouro Preto - margarete@degeo.ufop.br¹ - nalini@degeo.ufop.br² Departamento de Química - Universidade Federal de Ouro Preto - Ouro Preto - <u>ferpa@iceb.ufop.br³ - lena@iceb.ufop.br</u>⁴

Palavras-Chave: arsênio, chumbo, água de abastecimento.

INTRODUÇÃO

A contaminação de águas superficiais e subterrâneas é um dos maiores problemas mundiais na atualidade. A poluição de fontes de abastecimento de água por substâncias químicas como metais, metalóides e compostos artificiais causadoras de problemas de saúde, pode ocorrer como conseqüência da ação de processos naturais (intemperismo de rochas, por exemplo) ou atividades antropogênicas tais como a agricultura e a mineração. Os casos mais estudados nas últimas décadas envolvem metais pesados e metalóides (Hg, As, Pb, Cr e Cu) responsáveis por efeitos toxicológicas reconhecidamente bastante graves para os seres humanos.

Os elementos As e Pb são disseminados na crosta terrestre. Estes elementos são associados principalmente a depósitos de sulfetos. Seus minerais mais comuns são a arsenopirita e a galena (Smedley & Kinninburgh, 2002; Mandal & Suzuki2002; Moreira & Moreira, 2004). No Brasil, a concentração máxima permitida, estabelecida pela portaria 518 do Ministério da Saúde, é de 10µg/L para ambos os elementos.

Na região do município de Ouro Preto-MG existem inúmeras mineralizações sulfetadas com rochas enriquecidas com As e outros elementos como Ag, Sb, B e em menores quantidades de Cu, Pb e Zn (Borba, 2002).

A cidade de Ouro Preto possui um complexo sistema de distribuição pública de água, onde são utilizadas cerca de 12 captações. Somente nos últimos anos, a qualidade destas águas tem sido estudada com base na concentração de metais e parâmetros físicoquímicos. Altas concentrações de As foram detectadas em algumas destas captações (Costa, Trabalho em andamento), sendo que uma destas abastece parte da população de um importante bairro–Bairro Padre Faria. Esta fonte consiste em uma antiga mina de ouro cuja localização permitiu o acúmulo de água do lençol freático no seu interior. Por bombeamento esta água é acumulada em um reservatório conjuntamente com a água de outra captação comprovadamente isenta de As (Estação Itacolomy). A partir daí a água é distribuída à população.

O presente trabalho objetivou a determinação e estudo da distribuição dos teores de Nas águas de abastecimento público do Bairro Padre Faria em Ouro Preto.

MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi conduzido abordando-se uma região específica dentro do perímetro urbano de Ouro Preto, ou seja, a população do Bairro Padre Faria. A escolha desse local foi determinada após estudos de dados obtidos anteriormente, por um projeto de pesquisa previamente em execução e denominado como "Águas de Ouro Preto", envolvendo locais de captação onde o teor de As era elevado. A região escolhida é abastecida por captações convencionais da prefeitura municipal, por fontes (bicas) de acesso público, e minas de ouro abandonadas.

Para a amostragem em residências foram sorteadas ruas do bairro, com base na lista de contribuintes do Imposto Predial e Territorial Urbano (IPTU) da Prefeitura Municipal de Ouro Preto, e em cada uma delas as residências foram selecionadas por amostragem sistemática. A cada dez casas era selecionada uma casa. Imóveis com mais de um domicílio, como pequenos prédios, foram contabilizados apenas em uma única vez. Foram excluídos desta amostragem imóveis comerciais e públicos, como postos de saúde e escolas.

Foram coletadas 42 amostras de água sendo 37 em residências, 4 em minas de ouro abandonadas e 1 de bica. As amostras foram filtradas com membranas poliméricas de 45µm, armazenadas em frascos de poli(teraftalato de etileno) (PET), acidificadas (pH<2) com HNO₃ 65%, e conservadas a 4° C até o momento da análise. As determinações de As (LQ= 5µg/L) e Pb (LQ = 3µg/L) foram realizadas pela técnica da Voltametria de Onda Quadrada e Pulso Diferencial, respectivamente, em um sistema Potenciostato/Galvanostato da Metrohm modelo 757 VA Computrace. Para acompanhamento da qualidade dos resultados foi utilizado material de referência NIST 1640 (As=26,67 µg/L e Pb=27,89 µg/L).

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As figuras 1 e 2 mostram respectivamente os teores de As e de Pb, encontrados nas amostras coletadas ao longo do referido bairro. A tabela 1 mostra os teores destes metais encontrados em amostras de minas abandonadas presentes no local. Uma fonte (bica) localizada próximo à mina 1 também teve sua água analisada, resultando 189 µg/L de arsênio e 16.2 µg/L de chumbo. As amostras coletadas no interior de minas abandonadas apresentaram concentrações de As e de Pb bastante distintas entre si, sendo que duas delas já mostram teores de As acima do permitido pela portaria 518 do Ministério da Saúde. São variados os fatores que podem causar estas variações, mas certamente a variação da tipologia mineral presente e as condições físicoquímicas locais devem ter as suas influências. A bica pertence ao mesmo aqüífero da mina. A sua água, no entanto apresentou concentração de As bem mais elevada (189 \pm 0,039 µg/L) e de Pb (16.2 \pm 1,2µg/L) bem menores em relação às da referida mina (Tab.1).

 Tabela 1: concentrações de As e Pb nas águas do interior de minas abandonadas

Mina	1	2	3	4
As (µg/L)	89,3 <u>+</u> 0,04	55,5 <u>+</u> 0.07	8,4 <u>+</u> 1,2	< 5,0
Pb (µg/L)	32,7 <u>+</u> 0.9	5,3 <u>+</u> 0.7	19,0 <u>+</u> 0.1	8,5 <u>+</u> 0.5

Novamente aqui, as condições físico-químicas diversas, como por exemplo, o grau de contato com a atmosfera superficial, possibilidade de presença de matéria orgânica, etc, possibilitando ora sim ora não a ocorrência de fenômenos que interferem na composição da água (p. ex., dissolução-precipitação), efetivamente podem estar atuando.

Das amostras de residências algumas possuem teores de As acima do permitido. A inexistência quase que sistemática de As a partir da amostra DM6 pode sugerir que a partir deste ponto houve mudança de fonte de captação de onde a água é distribuída. As variações nas concentrações de As observadas podem ser atribuídas a diferença nos horários de amostragem, visto que a água armazenada nos reservatórios utilizados pela prefeitura pode sofrer diluições diferentes durante o dia.

Assim como nas águas das minas e da bica, foi encontrado chumbo também nas águas de residências. Neste caso, além da própria água distribuída que já contém Pb, a contaminação dos reservatórios das residências também pode ser proporcionada pelo fato de tubulações do antigo sistema de distribuição ainda serem constituídas de chumbo metálico.



Figura 1: Distribuição de As nas residências do Bairro Padre Faria



Figura 2: Distribuição de Pb nas residências do Bairro Padre Faria

CONCLUSÃO

Apesar da maior parte das amostras de água de residências estarem contaminadas com teores de As e Pb em níveis abaixo do limite estabelecido pela portaria 518 do Ministério da Saúde, os resultados encontrados comprovam a exposição de longa duração desta população, não se podendo descartar a possibilidade de manifestações de patologias relacionadas à exposição a estes elementos.

Durante a amostragem alguns relatos de sintomas típicos de doenças relacionadas à exposição crônica a As foram ouvidos, tal como a ocorrência de diarréias depois do consumo de água de bica ou de minas do local.

A maior preocupação no momento é possibilidade de contaminação mais generalizada por Pb no bairro ou até mesmo ao longo do município, já que o que a princípio condicionou a escolha da região de estudo foi unicamente a então conhecida contaminação pelo arsênio.

- Borba R.P., 2002. Arsênio em ambientes superficial: processos geoquímicos naturais e antropogênicas de uma área de mineração aurífera. Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Tese de doutorado, 112 pp.
- Mandal, B. K.; Suzuki, K. T., 2002. Arsenic round the world: a review. Talanta 58:201-235.
- Moreira, F. R; Moreira, J. C., 2004. A importância da análise da especiação de chumbo em plasma para avaliações dos riscos à saúde. Química Nova 27(2): 251-260.
- Smedley, P. L.; Kinninburgh, D. G., 2002. A review of the sources, behavior and distribution of the arsenic in natural waters. Applied geochemistry. 17: 517-568.



METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM AMOSTRAS DE ÁGUA E SEDIMENTOS FLUVIAIS DE UMA ÁREA MINERALIZADA NO ESTADO DE PARANÁ, BRASIL.

Maria Jimena Andreazzini¹, Bernardino Ribeiro Figueiredo¹, Otavio Augusto Boni Licht²

UNICAMP. Instituto de Geociências, R.João Pandiá Calógeras, 51. CEP: 13083-970, Campinas, SP 1- berna@ige.unicamp.br e 2- berna@ige.unicamp.br Minerais do Paraná S.A. – MINEROPAR, Rua Máximo João Kopp, 274, Bloco 3 / M, 82.630-900, Curitiba, Paraná, Brasil.

3-otavio@pr.gov.br

Palavras-chave: flúor, eletrodo de íon seletivo, fusão alcalina, água, sedimentos.

INTRODUÇÃO

A determinação do conteúdo de flúor em amostras de diferentes materiais geológicos possui importância tanto para aplicações em prospecção mineral como também, em anos mais recentes, em estudos ambientais. O flúor geralmente ocorre como um componente da fase volátil dos processos magmáticos, concentrando-se em suas etapas finais e dando origem a fases minerais como a fluorita ou participando como elemento menor ou traço em outras.

O flúor é um elemento essencial na dieta humana, pois a deficiência tem sido vinculada à incidência de cárie dentária, e a ingestão crônica de altas doses de flúor ao desenvolvimento de fluorose dentária, e em casos extremos, a fluorose esqueletal. A Organização Mundial da Saúde estabelece um limite de concentração máxima em água de 1,5 mg/L F⁻(Edmunds & Smedley, 2005).

O objetivo deste trabalho foi implementar no Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da UNICAMP metodologias para a determinação de flúor em materiais geológicos. Para isto foram analisadas amostras de água e sedimentos fluviais, coletadas em uma área região do Vale do Rio Ribeira (PR), onde existem grandes reservas de fluorita (CaF₂) (Martini, 1985, Mattos, 1989, Licht *et al.*, 1996, Licht *et al.* 1997).

EXPERIMENTAL

A maior parte dos estudos recentes utiliza um eletrodo de íon seletivo (EIS) para a determinação do F. Um EIS é capaz de medir a atividade do íon F^- em solução. O método tem custo de instrumentação muito baixo, a preparação das amostras é simples, e o procedimento é relativamente rápido. Um EIS consiste de um corpo tubular que contém uma solução eletrolítica na qual está imerso um eletrodo metálico. A parte inferior deste tubo é fechada por uma membrana íon seletiva, que representa o contato de difusão entre o eletrodo e a solução problema. No caso do EIS para fluoreto, o eletrodo consiste em um fio de prata coberto com cloreto de prata; o eletrólito é uma solução de cloreto que contém baixa concentração de íon F^{- (}ao redor de 0,001M), e a membrana consiste de um cristal único de LaF₃ (Fig. 1). Quando o eletrodo é imerso em uma solução amostra, os

íons F podem se difundir através dos canais do cristal da membrana. Estes canais são demasiadamente pequenos para permitir a passagem de qualquer outro íon (exceto OH⁻). Como o íon F⁻ possui um tamanho muito similar ao íon OH⁻, ele pode migrar através da membrana íon seletiva. Para minimizar a interferência, a concentração do OH⁻ deve ser mantida abaixo de 10 % da concentração de F. Então o eletrodo responderá apenas a mudanças na atividade do íon F⁻ na solução problema. Se a solução analisada tem uma concentração de íons F⁻ mais alta que a solução que preenche o eletrodo, os íons F migrarão rapidamente através da membrana do cristal, deixando um excesso de carga positiva do outro lado. O equilíbrio será rapidamente restabelecido quando a proporção de difusão de íons F⁻ na solução que preenche o eletrodo for idêntica à proporção de difusão na direção inversa. No equilíbrio, uma diferença de potencial proporcional à atividade do F⁻ na solução da amostra é criada através da membrana, a qual é medida em comparação ao eletrodo de referência (Potts, 1992).



Figura 1. O eletrodo de íon seletivo para flúor e seus componentes (modificado de Potts, 1992).

Por outro lado, se o pH for menor que 5, ocorrerão as seguintes reações promovendo a diminuição da atividade medida de F^- , de acordo com Potts (1992):

$$H^{+} + F^{-} \leftrightarrow HF$$
$$HF + F^{-} \leftrightarrow HF_{2}^{-}$$



O potencial medido, correspondente ao nível de íon F na solução, é descrito pela equação de Nerst:

$$E = E_0 + S \log (A)$$

onde *E* é o potencial medido no eletrodo, E_0 o potencial de referência (uma constante), *A* é a atividade do íon fluoreto na solução e *S* é o coeficiente angular da curva de calibração do eletrodo (ao redor de 57 mV/dec).

A atividade do íon F^- está relacionada à concentração do íon F^- livre, C_f , pelo coeficiente de atividade, y_i :

 $A = y_i C_f$

Os coeficientes de atividade iônica são variáveis e dependem da força iônica total, definida como:

Força Iônica =
$$\frac{1}{2} \Sigma C_i Z_i^2$$

Onde C_i é a concentração do íon i, Z_i a carga do íon i, e Σ simboliza a soma de todos os tipos de íons na solução.

Se a força iônica do meio aquoso é alta e constante, relativa à concentração do íon fluoreto, o coeficiente de atividade é constante e a atividade é diretamente proporcional à concentração (Orion, 2001).

DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM AMOSTRAS DE ÁGUA

Amostras de água superficial foram coletadas em 18 estações em duas campanhas (julho/03 e março/04), nos cursos que drenam os diferentes tipos litológicos da área: rochas graníticas, carbonáticas e alcalino-carbonatíticas. Também foram coletadas duas amostras de água subterrânea e três amostras de água fornecida para consumo das populações da região.

O íon F⁻ nas amostras de água foi determinado no Laboratório de Geoquímica do Instituto de Geociências (IG) da UNICAMP com um EIS marca Orion, modelo 96-09, conectado a um Potenciômetro Orion 960. Este sistema consiste do módulo ORION 960 e um medidor de pH/EIS EA 940. O limite de detecção do eletrodo, calculado segundo Harris (2001), foi de 0,01 mg/L de F⁻.

A curva de calibração do eletrodo foi realizada a partir de três soluções de referência, cada uma delas preparada com 5ml de solução TISAB III (*Total Ionic-Strength Adjustement Buffer*) e 50ml de soluções padrão de 0,1, 1 e 10 mg/L de F, respectivamente. A solução TISAB é recomendada por Orion (2001) e deve ser adicionado tanto às soluções padrão de F⁻ como também às amostras para manter o *background* de força iônica total alta, o F⁻ descomplexado, e o pH da solução ajustado. É preparada com 260 g de cloreto de amônio, 50 g de acetato de amônio, 20 g de CDTA, e 1 g de vermelho de cresol, seguida de diluição para um litro de solução.

Para determinar o F, foram colocados 20ml de amostra de água filtrada e 2ml de solução TISAB III, sempre utilizando copos de béquer de plástico.

Foram feitas medidas de F^{-} em dois "brancos", preparados com 20ml de água deionizada e 2ml de solução TISAB III. Também foram realizadas determinações de F^{-} em amostras de água não filtrada e em algumas das amostras, uma vez transcorrido quatro meses desde a coleta, com o objetivo de observar se ocorriam variações na concentração de F^{-} . A precisão do eletrodo foi avaliada mediante a repetição de 10 medidas na mesma amostra, utilizando 20ml de amostra e 2ml de TISAB III. O coeficiente de variação (CV = desvio padrão/média * $100 \rightarrow 0,002/0,321 * 100$) calculado para avaliar a precisão do EIS foi de 0,6 %. Nos dois "brancos" realizados foram medidas concentrações de 0,006 e 0,007 mg/L F⁻.

As concentrações de flúor estiveram entre 0,07 e 2,54 mg/L F⁻ nas amostras de água superficial; as amostras de água subterrânea (23-v e 24-v) apresentaram teores de 1,13 e 0,33 mg/L F⁻, respectivamente; e as amostras de água de consumo apresentaram teores inferiores a 1,02 mg/L F⁻. Os resultados são apresentados na Tabela 1, junto com os valores de F⁻ obtidos por cromatografia iônica nas mesmas amostras.

Determinações de F⁻ em algumas amostras de água não filtrada, e em amostras analisadas depois de 4 meses da data da coleta (filtradas e não filtradas), permitiram observar a inexistência de variações significativas na concentração de fluoreto.

DETERMINAÇÃO DE FLÚOR EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS

Em julho/03 foram coletadas 12 amostras de sedimentos fluviais, em cursos que drenam os distintos litotipos da área, e em março/04 foram coletadas novamente duas amostras nos cursos que atravessam os depósitos de fluorita (identificadas como 4b e 15b). As amostras foram coletadas até uma profundidade de 5 cm aproximadamente, e colocadas em frascos plásticos, sendo estes previamente lavados várias vezes com a água do rio a ser amostrado.

As amostras foram secas à temperatura ambiente, desagregada em bandejas plástica, e peneiradas nas frações < 177 μ m e < 63 μ m, utilizando-se peneiras de Nylon Din 4197 (Kunststoff-Analysensieb, Alemanha). A fração <177 μ m foi moída em moinho planetário Pulverizette 5 (Fritsch, Alemanha) em potes de ágata.

Para a determinação de F em amostras sólidas, é necessária a fusão prévia das amostras para liberar os íons F. Esse fundido é posteriormente dissolvido com água, um agente complexante, e tampão, e finalmente o eletrodo é colocado nesta solução para medir diretamente a atividade do íon F. Vários esquemas de análise têm sido descritos. Olade (1976) utilizou um fundente de duas partes de Na₂CO₃ e uma parte de KNO₃ e determinou os íons cloreto e fluoreto. Troll *et al.* (1977) propuseram fundir entre 0,05 e 1 g de amostra (dependendo do conteúdo de F) com 4 g de Na₂CO₃ + K₂CO₃. Hopkins (1977) comparou o método de fusão com (Na, K)₂CO₃ com outros dois usando 1) NaOH e 2) uma mistura de Na₂CO₃-KNO₃.

A Tabela 2 compara os valores determinados nessas fusões para amostras de opala e fluorita. Os resultados mostraram que só as fusões com Na₂CO₃–K₂CO₃ e NaOH decompõem completamente estes minerais que contêm alto flúor. A comparação de análises de amostras de exploração geoquímica usando fusões com hidróxido e carbonato indica que a fusão com (Na, K)₂CO₃ dá resultados mais precisos para níveis de concentração mais baixos (Potts, 1992). Jagner & Pavlova (1977) fizeram a



fusão das amostras com carbonato de sódio e óxido de zinco, e não detectaram perdas de flúor enquanto amostras eram fundidas a 900°C por 30 minutos. Por outro lado, Bodkin (1977) determinou o flúor em silicatos na fusão com metaborato de lítio, e considerou a perda de flúor por volatilização durante a fusão como a possível explicação para as baixas recuperações.

Julho/03	EIS	CI	Março/04	EIS	CI
1-i	0,08	0,06	1-v	0,09	0,08
2-i	0,09	0,08	2-v	0,09	0,09
3-i	0,12	0,12	3-v	0,18	0,17
4-i	0,28	0,25	4-v	0,46	0,45
6-i	0,84	0,77	7-v	0,12	0,13
7-i	0,11	0,10	8-v	0,08	0,08
8-i	0,07	0,06	9-v	0,09	0,09
9-i	0,08	0,07	10-v	0,18	0,18
10-i	0,19	0,17	11-v	0,07	0,08
11-i	0,07	0,05	12-v	0,14	0,13
12-i	0,12	0,10	13-v	0,27	0,29
13-i	0,18	0,16	14-v	0,74	0,81
14-i	0,92	0,90	15-v	2,54	2,69
15-i	1,72	1,59	16-v	0,29	0,32
16-i	0,23	0,22	18-v	0,10	0,10
17-i	0,10	0,09	19-v	0,14	0,16
18-i	0,10	0,09	20-v	0,09	0,11
19-i	0,11	0,10	21-v	0,73	0,78
20-i	0,09	0,08	22-v	0,23	0,21
			23-v	1,13	1,15
			24-v	0,33	0,33
			25-v	1,02	1,13

Tabela 1. Concentrações de \mathbf{F}^{-} nas amostras de água. **Amostra\mathbf{F}^{-} (mg/L)\mathbf{F}^{-} (mg/L)Amostra** \mathbf{F}^{-} (mg/L) \mathbf{F}^{-} (mg/L)

Obs: As amostras 23-v e 24-v são águas subterrâneas e as amostras 6-i, 22-v e 23-v são águas de consumo nas populações. EIS = Eletrodo de Íon Seletivo, CI = Cromatografia Iônica.

Tabela 2. Comparação de determinações de flúor usando diferentes misturas para fusão. Dados de Hopkins (1977).

	% Fluoreto							
Amostra	Hopkins (1977) Na ₂ CO ₃ – K ₂ CO ₃	Fusão NaOH	Fusão Na ₂ CO ₃ – KNO ₃	Valor Certificad o				
NBS91, vidro opala.	5,6	5,7	3,3	5,72				
NBS79, fluorita.	45,0	48,0	23,0	46,3*				

(*) Calculado como % de F em CaF₂.

Um efeito de interferência no funcionamento do EIS é a formação de complexos do F⁻ com elementos tais como Fe³⁺ e Al³⁺. Para deixar livres os íons F⁻, é necessário adicionar um agente complexante às soluções, que reagirá com estes elementos prevenindo a formação de espécies de fluoreto estáveis. Há alguma controvérsia na literatura em relação ao reagente complexante mais efetivo. Nicholson (1982) recomenda o uso de solução TISAB, preparada com cloreto de sódio, ácido acético glacial, CDTA (ácido 1,2 diaminocicloexanotetracético), tri-citrato de amônio, e ajuste do pH a 5,5 com hidróxido de sódio.

Um outro tampão é o citrato de sódio, que libera os íons F⁻ a partir de complexos formados com íons Al³⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ e Be²⁺. A solução tampão de citrato de sódio também provê suficiente não interferência iônica para manter um *background* de força iônica alto e constante. Este tampão ajusta o pH entre 5 e 6, para dissociar qualquer HF formado quando o pH é menor que 5, e para prevenir as interferências do íon hidroxila a valores de pH acima de 7. A dissolução da amostra fundida com ácido cítrico dá íons sódio, potássio e citrato adicionais para a força iônica e a descomplexação (Hopkins, 1977). Boyle (1982) defende a utilização de tampões que contenham citrato.

Levando em conta a disponibilidade de materiais no laboratório de Geoquímica do IG da UNICAMP, analisando a bibliografia citada acima, e avaliando os custos dos diferentes reagentes, optou-se por determinar o conteúdo de F nas amostras de sedimentos seguindo um procedimento recomendado por Hopkins (1977), o qual consiste basicamente na fusão da amostra com Na₂CO₃ e K₂CO₃, e posterior medição do F⁻ através de um EIS. O procedimento adotado foi o seguinte:

- a) Soluções padrões de 10 e 100 ppm de F⁻: diluição serial da solução de fluoreto de sódio de 1000 ppm, e foram colocadas em garrafas de polietileno.
- b) Ácido cítrico 1 M: dissolução de 210,15 g de ácido cítrico monohidratado em 1 litro de água.
- c) Solução tampão de citrato de sódio 1 M: dissolução de 294 g de citrato de sódio di-hidratado em aproximadamente 800ml de água, ajustando o pH em 6,0 com HCl6N, e finalmente diluindo a solução a 1 litro.
- d) Uma solução de 40 g/L de partes iguais de Na₂CO₃ e K₂CO₃ foi preparada por dissolução de 20g de cada um numa quantidade suficiente de água para compor um volume de 1 litro de solução.

Uma mistura 1:1 por peso de Na₂CO₃ e K₂CO₃ para a fusão foi seca na estufa a 110°C durante uma noite e 2 g dessa mistura foram utilizados para fusão de 50 mg de amostra de sedimento num cadinho de níquel, a 800°C por 15-20 minutos. Após resfriamento, foram adicionados ao cadinho 15 ml de ácido cítrico 1 M para digerir o CO₂ durante uma noite. Posteriormente foram adicionado 25ml da solução tampão de citrato de sódio ao conteúdo do cadinho. A mistura foi transferida para um copo de béquer de polipropileno de 100ml e a solução foi diluída a 100ml em balão volumétrico.

Em paralelo, foram preparadas soluções padrão da curva de calibração do EIS da seguinte forma: em Becker de polipropileno de 100ml, adicionaram-se 15ml de ácido cítrico 1M a 25ml de solução 40g/L de Na₂CO₃ e K₂CO₃ 1:1, e 1ml de solução padrão de 1000, 100 e 10 ppm, respectivamente. Depois foram adicionados a cada Becker 25ml de solução tampões de citrato de sódio e diluída a 100ml com água destilada. Finalmente, calibrou-se o eletrodo obtendo o coeficiente angular da

curva analítica apropriada (entre -54 e -60 mV/dec), e então foram realizadas as medidas do F⁻ nas soluções correspondentes às amostras de sedimentos.

Dois materiais de referência internacionais do IGGE (China) foram utilizados como amostras controle: GSD-2 e GSD-6 (sedimentos de drenagem). Também foi elaborado um "branco" fundindo quatro gramas da mistura de Na₂CO₃ e K₂CO₃, adicionando depois 15ml de ácido cítrico e no dia seguinte, 25ml da solução tampão de citrato de sódio. A solução foi diluída a 100ml e, finalmente, determinado o flúor por meio do EIS.

Os teores de flúor nos sedimentos fluviais variaram de 300 a 1300 μ g/g na fração <177 μ m e entre 440 e 1240 μ g/g na fração <63 μ m (Tabela 3). As determinações de F nos materiais de referência encontram-se na Tabela 4. No "branco" do método analítico foi determinada uma concentração média de 54 μ g/g F⁻, valor que foi subtraído daqueles medidos para cada amostra em particular.

Tabela 3. Teores de flúor em sedimentos de corrente.

	F (µg/g)			F (µg/g)		
Amostra		(2)	Amostra		(2)	
	< 177 µm	< 63 µm		< 177 μm	< 63 µm	
1	342	540	9	504	640	
2	546	574	10	380	590	
3	544	800	11	330	472	
4a	994	1052	15a	1125	896	
4b	980	1080	15b	1300	1240	
7	534	620	19	440	480	
8	340	440	20	470	548	

Tabela 4. Teores de flúor em materiais de referência.

	Teor de F certificado	Teor de F medido			
	(µg/g)	(µg/g) (N=4)			
Amostra	Media $\pm 1\sigma$	Media $\pm 1\sigma$			
GSD-2	1980 ± 250	$1997 \pm 88,6$			
GSD-6	690 ± 50	$722,5 \pm 35,6$			

CONCLUSÕES

A determinação do íon F⁻ nas amostras de água por meio da técnica do Eletrodo de Íon Seletivo, com a utilização de solução TISAB III, confirmou que esse método analítico é eficaz, simples e de baixo custo, sendo as concentrações medidas iguais ou muito próximas daquelas obtidas por cromatografia iônica.

As determinações de F⁻ feitas em amostras de água filtrada e não filtrada permitiram observar a inexistência de variações significativas na concentração de fluoreto, o que assegura a redução dos custos de filtragem durante a coleta. Também não foram observadas variações na concentração de F⁻ quando este foi analisado depois de um certo tempo (4 meses neste caso e mantendo as amostras refrigeradas).

O procedimento proposto por Hopkins (1977) de fusão da amostra com $Na_2CO_3 + K_2CO_3$, com a posterior determinação do F⁻ mediante o EIS também mostrou bons resultados na análise de amostras de sedimentos de corrente. A precisão do método foi testada pela utilização de materiais de referencia internacionais, obtendo resultados em concordância com os valores recomendados.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e Fapesp (Proc. N° 02/0271-0) pelo financiamento da pesquisa. Aos Diretores da empresa Mineração Nossa Sra. do Carmo Ltda., a MINEROPAR. ao Geol. Ídio Lopes Jr (CPRM-SP), ao LAMIN, a SANEPAR, à professora Jacinta Enzweiler pelas sugestões ao trabalho, e às técnicas Aparecida Vendemiatto e Lúcia dos Santos Carvalho da UNICAMP pela ajuda nas tarefas de laboratório.

- Bodkin, J.B. 1977. Determination of fluorine in silicates by use of an ion-selective electrode following fusion with lithium metaborate. *The Analyst* **102**(1215): 409-413.
- Boyle, D.R. 1982. The analysis of fluorine in geochemical exploration reply. *Journal of Geochemical Exploration* **16**(3): 242-247.
- Edmunds, M. & Smedley, P. 2005. Fluoride in natural waters. *In*: Essentials of Medical Geology. Impacts of the Natural Environment on Public Health.p: 301-329.
- Harris, D.C. 2001. Quantitative chemical analysis. W.H. Freeman and Company, New York. 744 p.
- Hopkins, D.M. 1977. An improved ion-selective electrode method for the rapid determination of fluorine in rocks and soils. *Journal Research U.S. Geol. Survey*, 5(5): 589-593.
- Jagner, D. & Pavlova, V. 1972. A standard addition titration method for the determination of fluorine in silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, **60**:153-158.
- Licht, O.A.B., Morita M.C., Tarvainen T. 1996. A utilização de dados de prospecção geoquímica de fluorita no primeiro planalto paranaense, na identificação de áreas de interesse para a saúde pública. Uma abordagem preliminar. *Geoch. Brasil.* 10:57-69.
- Licht, O.A.B., Piekarz G.F., da Silva J.C.C., Lopes Jr. I. 1997. Levantamento geoquímico multielementar de baixa densidade no Estado do Paraná (hidrogeoquímica – resultados preliminares). A terra em revista, Belo Horizonte, **3**(3): 34-46.
- Martini, S.L. 1985. Fluorita de Volta Grande: Retrospecto e nova programação. Relatório interno. MINEROPAR. Curitiba. 12 p.
- Matos, L.H. 1989. Jazidas de Fluorita no Vale do Ribeira. DNPM. Curitiba. Inédito.
- Nicholson, K. 1982. The analysis of fluorine in geochemical exploration discussion. *Journal of Geochemical Exploration* 16(3): 239-242.
- Olade, M.A. 1976. Rapid and simultaneous determination of chlorine and fluorine in rocks and an application in detailed geochemical exploration. *Journal Mining Geology*, **13**:28-32.
- Orion 2001. Fluoride Electrode Instruction Manual. Model 94-09, Model 96-09 ionplus. 46 p.
- Potts, P. J. 1992. Ion-selective electrodes. In: A Handbook of Silicate Rock Analysis. p: 213-220.
- Troll, G., Farzaneh, A., Cammann, K. 1977. Rapid determination of fluoride in mineral and rock samples using an ion-selective electrode. *Chemical Geology* 20:295-305.





USO DE ARGILAS MODIFICADAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO Mn (II) E Cd (II)

W.A. Carvalho¹, C. Vignado², S.M. Dal Bosco³

Pontifícia Universidade Católica de Campinas, Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias, 1-(wagneracr@puc-campinas.edu.br), 2- (carolv_dreams@yahoo.com.br) e 3- (bosco@ige.unicamp.br)

Palavras-chave: metais pesados, argilas, adsorção.

INTRODUÇÃO E MÉTODO

Além do enriquecimento natural de metais pesados em águas subterrâneas, devido a processos biogeoquímicos (Nriagu e Nieboer, 1988), a atividade industrial constitui a principal fonte antropogênica de contaminação por metais pesados, pois gera grandes volumes de efluentes líquidos contendo metais em concentrações elevadas.

O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes (Cornwell & Davis, 1991). O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, que pode ser feita, por exemplo, por meio da adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de precipitados sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subseqüentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para o tratamento de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (Nerbitt & Davis, 1994).

A troca iônica tem sido empregada como um importante processo de remoção de metais em efluentes de indústrias químicas, eletrônicas, metalúrgicas e outras nas quais o descarte de metais potencialmente tóxicos pode ultrapassar os limites legais (Bailey *et al*, 1999). Com este intuito, o uso de materiais naturais, como quitosana, apatitas, argilas e zeólitas, vem merecendo atenção crescente, devido ao seu reduzido custo e simplicidade do processo (Colella 1996; Ceranic & Lukic, 1989; Dyer & Zubair, 1998).

Os argilominerais fazem parte da grande família dos filossilicatos e estão entre os minerais mais abundantes da superfície da Terra, sendo geralmente encontrados na forma de depósitos mineralogicamente puros. Devido ao pequeno tamanho de suas partículas (< 2μ m) e ao poder de intercalação, alguns argilominerais apresentam uma elevada área superficial, útil em processos de adsorção.

Neste trabalho, avaliou-se o comportamento de argilas modificadas como trocadores iônicos na remoção de Mn(II) e Cd(II) de efluentes.

Os testes foram realizados com a argila comercial Fluka K10, que é uma montmorilonita tratada em meio ácido, industrialmente utilizada como catalisador no craqueamento de

hidrocarbonetos e, por ser um material bem definido e de confiança, pode ser utilizado como material de referência (Vaccari, 1998); e com a argila natural NT-25, uma montmorilonita proveniente de uma lavra na localidade do "Bravo", em Campina Grande, PB, e fornecida pela Bentonit União Nordeste S. A. Ambos os materiais foram, posteriormente, intercalados com pirrolidinaditiocarbamato de amônio (APDC, Aldrich) e também testados.

As argilas foram caracterizadas quimicamente por fluorescência de raios X, em um espectrômetro Philips, modelo PW2404, e por espectrofotometria de absorção atômica, em um espectrofotômetro de absorção atômica Varian, modelo AA12/1475.

A quantificação dos metais em solução foi feita por Espectrofotometria de Absorção Atômica, em um Espectrofotômetro Perkin Elmer Analyst 300.

Para impregnação do agente quelante nas argilas, foram adicionados 50 g da argila a ser modificada em 2 litros de água: etanol 1:1 (v/v). A esta suspensão foi adicionado 0,1 mol do agente quelante. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 1 hora. O material sólido foi separado por centrifugação, seco a 50°C por 24 h, peneirado (< 200 mesh) e estocado em dessecador.

A quantidade de agente quelante incorporado na argila foi determinada por análise termogravimétrica, realizada em um analisador térmico Netzsch TG 209. A velocidade de aquecimento foi de 10°C min⁻¹, na faixa de 32°C a 850°C, sob fluxo de nitrogênio.

Para os testes de adsorção, 12 mL de solução de cada metal testado foram colocados em contato com 0,2 g de argila, sob agitação magnética constante por um período de 1 hora. As concentrações das soluções variaram de 10 a 1000 mg L⁻¹. A fase líquida foi separada por filtração, com o auxílio de um filtro RC 15 (0,2 μ m) acoplado a uma seringa de vidro.

Os testes de pH foram feitos utilizando-se um volume de 6 mL da solução contendo 50 mg L⁻¹ do cátion, com o pH ajustado em 1, 0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0, pela adição de solução 0,1 M de HCl ou NaOH. As soluções foram, então, postas em contato com 0,1 g da argila, em agitação magnética, por 60 minutos. A separação das fases líquida e sólida e a quantificação dos metais foram feitas como nos testes anteriores.

RESULTADOS

As análises por fluorescência de raios X e espectrofotometria de absorção atômica forneceram os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Composição percentual dos constituintes das argilas K10 e NT25 (*P E – perda ao foro)

a	arginas $\mathbf{K}_{10} \in \mathbf{N}_{123}$ ("F.F. – perda ao logo).								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO				
K10	65,34	0,521	12,89	2,38	0,95				
NT25	57,85	1,244	16,74	8,78	2,73				
	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O5	P.F.	Total			
					*.				
K10	0,24	0,53	1,54	7,85	8,06	100,3			
NT25	1,08	0,73	0,43	0,27	10,10	99,95			

A caracterização química da argila K10 demonstrou haver uma maior quantidade de sódio como cátions de troca em sua estrutura, enquanto para a NT25 foi observada uma presença significativa tanto de sódio quanto de cálcio (e potássio em menor proporção).

Observou-se, a partir das análises termogravimétricas, que o agente quelante sofre decomposição total em temperatura inferior a 200°C, com uma massa residual correspondente a 1.01%. A análise térmica da argila K10 mostrou a remoção de água de hidratação em temperaturas até pouco superiores a 120°C. Uma perda gradual de massa ainda foi observada em temperaturas mais elevadas, em função da gradual desidroxilação das camadas do material. Esta perda de massa corresponde a 3,99%, já desconsiderado a perda de massa relativa à água. Comportamento semelhante foi observado na argila modificada com APDC, sendo que a remoção do agente quelante ocorreu acima de 200°C. Esta alteração é um indicativo da forte interação que ocorre entre a estrutura da argila e as moléculas do quelante. Os resultados indicaram que a quantidade de agente quelante impregnado em ambas as argilas foi semelhante: 3,37% na K10 e 2,97% na NT25.

Testes cinéticos preliminares utilizando K10 *in natura* indicaram que a reação de troca iônica é extremamente

500

Ce (mg L1)

750

1000

250

Vim (mg g

rápida. Cerca de 95% da retenção ocorre nos primeiros cinco minutos de contato, o que demonstra a facilidade de acesso aos sítios de troca na estrutura bidimensional da argila. Esta elevada velocidade não é habitualmente encontrada em outros materiais adsorventes com estrutura tridimensional, como as zeólitas (Carvalho *et al.*, 2005). Portanto, os testes de adsorção foram realizados com tempo de contato total de 60 min.

Na Figura 1, são apresentadas as isotermas de adsorção para o Mn (II) e o Cd (II) nas argilas K10 *in natura* e modificada com APDC, respectivamente.

Verificamos que a retenção dos cátions Mn (II) e Cd (II) pela K10 é elevada em baixas concentrações. Ainda em concentrações elevadas, valores expressivos de retenção se mantêm. No caso do Mn (II), 75,2% e 44,3% do metal foram retidos quando a concentração inicial era de 9,2 e 49,8 mg L^{-1} , respectivamente. Para o Cd (II), a retenção foi de 98,3% e 50,5% quando a concentração inicial era de 8,9 e 50,0 mg L^{-1} , respectivamente.

Para ambos os metais, a quantidade retida aumenta com o aumento da concentração inicial dos metais em solução, tanto para a argila in natura quanto para a argila modificada com APDC, porém a argila modificada apresentou uma capacidade de adsorção muito superior à da argila in natura. Para o Mn (II), 99,4 % e 92,1% do metal foram retidos quando a concentração inicial era de 9.2 e 49.8 mg L⁻¹, respectivamente. A retenção do Cd (II) manteve-se acima de 99% para concentrações iniciais de até 100 mg L⁻¹. Na concentração de aproximadamente 1000 mg L⁻¹, a argila modificada apresentou uma capacidade de adsorção de Mn (II) cerca de quatro vezes superior à argila in natura, e de Cd (II), cerca de 5,4 vezes superior à argila in natura, o que demonstra a elevada afinidade dos cátions metálicos pelo agente quelante presente no material sólido.

Na Figura 2, são apresentadas as isotermas de adsorção para o Mn (II) e o Cd (II) nas argilas NT25 *in natura* e modificada com APDC, respectivamente.









Figura 2: Isotermas de adsorção para NT25 e NT25 modificada com APDC, respectivamente, sendo cádmio (■) e manganês (□).

De acordo com a Figura 2, é possível observar uma semelhança de comportamento entre a K10 e a NT25 para ambos os cátions, ou seja, as argilas apresentaram uma melhora na capacidade de retenção, tanto para o Mn (II) quanto para o Cd (II), quando impregnadas com APDC, tendo a NT25 apresentados melhores resultados em relação à K10 para ambos os cátions. Além disso, a retenção de Cd (II) foi superior à retenção de Mn (II) em todos os testes realizados.

A diferença de retenção entre cátions tem sido explicada pela relação carga do cátion / raio hidratado do cátion. O cátion que possui a maior relação tem maior afinidade pelos sítios aniônicos presentes na estrutura da argila. Os dados da relação são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de carga e raio hidratado dos cátion	s
(Nightingale, 1959; Wulfsberg, 1987).	

Metal	Carga	Raio hidratado (Å)	Carga/raio hidratado
Mn (II)	2	4,38	0,45
Cd (II)	2	4,26	0,47

Podemos observar que a diferença entre as relações carga/raio dos dois cátions é muito pequena, sendo difícil demonstrar por que a retenção do Cd (II) foi tão superior a do Mn (II) para ambas as argilas. Portanto, outro fator deve ser considerado. A elevada quantidade de Cd (II) retida nas argilas modificada pode ser avaliada pelo princípio ácido-base de Pearson (Puls *et al*, 1988). Por este princípio, espécies de caráter semelhante tendem a formar interações mais fortes. Assim, a interação entre a base mole APDC (o sítio básico é um enxofre) é mais efetiva com o ácido mole Cd (II), enquanto que com o ácido duro Mn (II) a interação tende a ser mais fraca.

Os resultados dos testes de influência do pH na retenção de Mn (II) e Cd (II) são apresentados na Figura 3.

O comportamento de ambos os cátions foi semelhante para todos os materiais testados. No caso do Mn (II), temos os melhores resultados com as argilas modificadas, sendo que a NT25/APDC atinge retenção superior a 95% a partir de pH 3. O mesmo resultado só é obtido com a K10/APDC em pH 6.



Figura 3: Influência do pH na adsorção de Mn (II) (à esquerda), e Cd (II) (à direita), em K10 *in natura*, K10 modificada com APDC, NT25 *in natura* e NT25 modificada com APDC.



Para o Cd (II) também se observam os melhores resultados com NT25/APDC, sendo que para a NT25, tanto a argila *in natura* quanto à modificada apresentam elevada retenção em valores de pH maiores, mas a NT25/APDC mantém a retenção elevada em valores de pH ainda menores.

A capacidade de adsorção das argilas é fortemente influenciada pelos valores de pH da solução, pois estes determinam a especiação dos metais a serem adsorvidos. Além disso, em valores reduzidos de pH, temos elevadas concentrações de H^+ , o que aumenta a competição pelos sítios de troca na argila e dificulta a retenção dos cátions metálicos. Portanto, como o aumento do pH se caracteriza pela diminuição na concentração de íons H^+ na solução, diminuindo, dessa forma, a competição destes com os cátions do metal, o processo é otimizado em valores de pH para os quais ocorre menor protonação dos sítios de troca da argila.

CONCLUSÃO

Podemos concluir que as argilas apresentaram elevada velocidade de remoção de cátions metálicos, com o equilíbrio sendo atingido em poucos minutos. A retenção dos metais é bastante significativa, principalmente quando a concentração inicial das soluções é inferior a 50 mg L⁻¹ no caso da K10 e 250 mg L⁻¹ no caso da K10 modificada com APDC.

Embora tenha sido detectada, pelas análises termogravimétricas, uma baixa impregnação de APDC, em torno de 3 %, os resultados dos testes de troca iônica demonstraram que as argilas modificadas apresentam capacidade de adsorção muito superior às das argilas *in natura*.

Os testes de pH demonstraram que a retenção dos metais aumenta com o aumento do pH, uma vez que nestas condições os sítios de troca estão menos protonados e, portanto, mais disponíveis para os cátions dos metais presentes em solução.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do CNPq (processo 470458/2004-6) e as bolsas concedidas pela FAPESP (04/00209-8), pela FAPIC/PUC-Campinas e pelo programa PIBIC/CNPq.

- Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka R.M., Adrian, D.D. 1999. A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals, Wat. *Res.*, 33:2469-2479.
- Carvalho, W. A., Dal Bosco, S. M., Jimenez, R. S. 2005. Removal of Toxic Metals from Wastewater by Brazilian Natural Scolecite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 281:424–431.
- Colella, C. 1996. Ion exchange equilibrium in zeolite minerals. *Mineral. Deposita*, 31: 554-562.
- Davis, M. L., Cornwell, D.A. 1991. Introduction to Environmental Engineering, McGraw Hill, New York.
- Dyer, A., Zubair, M. 1998. Ion exchange in chabazithe, *Micro* porous Mesoporous Mater. 22:135-150.
- Nerbitt, C.C., Davis, T.E. 1994. Removal of heavy metals from metallurgical effluents by the simultaneous precipitation and flotation of metal sulfides using column cells, Em: *Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Waste*, The Mineral, Metals and Materials Society. Pennsylvania, p.331-342.
- Nightingale, E. R., 1959. Phenomenological Theory of Ion Solvation – Effective Radii of Hydrated Ions. J. Phys. Chem., 63:1381-1387.
- Nriagu J. O., E. Nieboer. 1988. Chromium in the Natural and Human Environments. John Wiley & Sons, New York. 571p.
- Puls, R. W., Bohn, H. L. 1988. Sorption of Cadmium, Nickel and Zinc by Kaolinite and Montmorillonite Suspensions. Am. J. Soil Sci. Soc., 52:1289-1292.Vaccari, A. 1998. Preparation and Catalytic Properties of Cationic and Anionic Clays. *Catalysis Today*, 41:53-71.
- Wulfsberg, G. 1987. Principles of Descriptive Chemistry. Brooks/Cole Pub.: Monterey CA, p. 23.



ROJETO PILOTO DE PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA PARA GEOQUÍMICA ANALÍTICA: ESTÁGIO ATUAL

Cotta A. J. B.¹, Enzweiler J.², Nardy A.J.R.³ & Larizzatti J.H.⁴

Departamento de Geologia e Recursos Naturais- DGRN, UNICAMP, 1- (<u>aloisio@ige.unicamp.br</u>), 2.- (<u>jacinta@ige.unicamp.br</u>) 3. Departamento de Petrologia e Metalogenia - IGCE, UNESP,Rio Claro, SP, (nardy@rc.unesp.br) 4. CPRM, Rio de Janeiro, RJ, (joao@rj. cprm.gov.br).

Palavras-chave: Material de referência, controle de qualidade, geoquímica analítica, basalto.

INTRODUÇÃO

A qualidade e a confiabilidade metrológica de resultados analíticos pressupõem a utilização de processos laboratoriais robustos. O objetivo da garantia de qualidade é conhecer a magnitude das incertezas associadas às medidas analíticas e assegurar que elas se mantêm dentro de dado intervalo. Para isto, os laboratórios monitoram a exatidão dos resultados, isto é, o quanto eles se aproximam do valor verdadeiro. A única maneira de avaliar a exatidão é efetuar o mesmo procedimento analítico com materiais de referência de matriz semelhante à das amostras, e com valores certificados para os analíticos de interesse.

Materiais de referência (MR) são substâncias com um ou mais valores de propriedades suficientemente homogêneos e bem estabelecidos e são usados na calibração de instrumentos, avaliação de métodos de medida e estabelecimento de valores a materiais (ISO Guide 30 1992 e Kane 2001). Materiais de referência certificados (MRC) são MR que foram caracterizados de acordo com o ISO Guide 35 (1989) e devem ser acompanhados de um certificado de análise, no qual constam valores de referência e respectivas incertezas (Kane 2001).

MRC são essenciais na melhoria e manutenção do sistema mundial de medição, isto é, no estabelecimento da rastreabilidade e comparabilidade de medidas (Kane 2001 e Kane & Potts 2002, Pawels e Grasserbauer 2002). Alguns laboratórios utilizam MRC para verificar a qualidade dos dados obtidos nas suas rotinas analíticas. Esta aplicação não está prevista no ISO Guide 33 (2000) e é desaconselhada (Kane 2001) devido ao alto custo dos MRC. Para o controle de qualidade de rotina, o ideal é que os próprios laboratórios preparem materiais de referência internos, caracterizados em relação aos MRC, de forma a manter a cadeia de rastreabilidade em relação ao sistema de medidas.

Muitos dos MR usados extensivamente em laboratórios geoanalíticos não são produzidos por organizações certificadoras. Isto ocorre devido à falta de autorização do produtor para assumir a função de órgão certificador, mesmo que este tenha a competência técnica requerida (Kane & Potts 1997).

No Brasil, na década de 1970, o Prof. Pedro Sampaio Linhares, da Universidade Federal da Bahia, iniciou a preparação de dois materiais de referência geoquímicos tais como o basalto (BB-1) e granito (GB-1) (Linhares & (Barbosa 1982 e Linhares 1987). Infelizmente, estas amostras foram preparadas em quantidade relativamente pequena e a sua caracterização não atende aos requisitos de um MR. O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT-SP) já preparou e distribui um número apreciável de MR geológicos, principalmente de matérias-primas minerais usadas em laboratórios do setor de produção.

laboratórios de geoquímica Os analítica, especialmente os renovados ou criados a partir de 1990, ressentem-se da ausência de MRC preparados e distribuídos no Brasil, e têm que recorrer aos internacionais para suas necessidades. Este trabalho descreve o estágio atual de um projeto colaborativo entre pesquisadores de universidades, os Serviços Geológicos do Brasil (CPRM) e dos Estados Unidos (USGS) e a Associação Internacional de Geoanalistas (IAG) que tem como objetivas a preparação e a caracterização de dois materiais de referência geoquímicos. O projeto também prevê a criação de uma base de conhecimento para que pesquisadores brasileiros elaborem e conduzam um programa mais amplo de produção de materiais de referência necessários às geociências.

METODOLOGIA

A primeira amostra candidata a MR é um basalto, coletado em março de 2004 no município de Ribeirão Preto (SP), numa pedreira de propriedade da INDERP - Indústria Extratora de Ribeirão Preto. Pouco mais de 150kg de amostra foram coletados (Fig. 1, foto a). O basalto foi escolhido por ser uma rocha relativamente comum e por apresentar textura homogênea.

No laboratório a amostra foi quebrada em pedaços (< 5 cm) com uma prensa hidráulica (Fig. 1, foto b). Nesta etapa foram eliminadas películas de material intemperizado (Fig. 1, foto c).

O material quebrado (~150 kg), depois de enviado ao USGS em Denver (USA), será britado, moído (< 74 μ m), homogeneizado e acondicionado em frascos com 50 g cada um A avaliação da homogeneidade da amostra, dentro e entre frascos, será efetuada nos laboratórios do USGS, de Geoquímica dos Institutos de Geociências da UNICAMP e da UNESP, pelos seus métodos de rotina de determinação de elementos maiores, menores e traços por FRX (Nardy et al. 1997, Vendemiatto & Enzweiler 2001) e no Laboratório de Análises LAMIN/CPRM.

A amostra será distribuída aos laboratórios participantes do teste de proficiência GeoPTTM que é



organizado pela IAG (IAG 2001). Os laboratórios participantes do teste de proficiência analisarão a amostra pelos seus métodos de rotina e os resultados fornecidos poderão ou não ser usados na derivação de valores recomendados, a depender da autorização dos responsáveis pelos laboratórios, bem como do número de dados fornecidos e da sua qualidade.



Figura 1. Foto de parte da amostra antes (a) e depois (b) de quebrada e pedaços descartados (c).

A caracterização química da amostra, cujos resultados efetivamente deverão ser utilizados para derivar valores "certificados", será efetuada em laboratórios internacionais freqüentemente contratados para esta finalidade. A seleção destes laboratórios será feita com a ajuda do Dr. Stephen Wilson (USGS) e da IAG.

Os resultados remetidos pelos laboratórios contratados serão tratados estatisticamente, e se consistentes, serão usados derivar os valores "certificados" e as incertezas associadas ao nível de 95% de confiança (Kane *et al.* 2003)

CARACTERIZAÇÃO PRELIMINAR DA AMOSTRA

Um pequeno bloco (~0,4 kg) da amostra foi britado, quarteado e moído em moinho com potes de ágata. Com o pó fino confeccionou-se discos de vidro e pastilhas prensadas, analisadas por espectrometria de fluorescência

de raios X (FRX), produziram os resultados Tab. 1. Tabela 1. Composição química da amostra de basalto

(resultados em base s	seca; m	\acute{e} dia ± 1 des	vio p	adrão, n=4)
(0/)		(11)		(

	(%) m/m		(mg.kg ⁻¹)		(mg.kg ^{**})
SiO ₂	50,23 ± 0,07	Ba	488 ± 16	Rb	36 ± 0,6
TiO ₂	3,72 ± 0,02	Ce	100 ± 6	S	101 ± 11
Al_2O_3	$12,25 \pm 0,02$	Cu	$164 \pm 0,4$	Sc	23 ± 0,3
Fe_2O_3	15,66 ± 0,05	Cr	7 ± 1	Sr	493 ± 2,3
MnO	0,215 ± 0,001	Ga	$20,4 \pm 0,4$	Th	3 ± 0,2
CaO	7,86 ± 0,03	La	26 ± 3	V	$442 \pm 1,3$
Na ₂ O	2,68 ± 0,02	Nb	$23 \pm 0,2$	Υ	43,7 ± 0
K_2O	$1,51 \pm 0,01$	Nd	61 ± 2	Zn	$145,4 \pm 1,1$
P_2O_5	0,63 ± 0,004	Ni	45 ± 1	Zr	291 ± 2
PF	0,66±0,01	Pb	5,8 ± 0,2		

A amostra apresenta composição química (Tabela 1) típica de basaltos denominados alto titânio, o que é uma característica interessante para uma amostra candidata a MR, pois há somente um material de referência de composição silicática disponível, com concentração de TiO₂ comparável. A baixa concentração de enxofre favorece a preparação de um MR estável a longo prazo. Três lâminas delgadas foram examinadas ao microscópio ótico e algumas fotomicrografias (Fig. 2) mostram minerais característicos da amostra.



Figura 2. Fotomicrografias de lâmina delgada.

Na Fig. 2, foto a, obtida com luz natural e aumento de 10 vezes, pode-se ver a abundância das ripas de plagioclásio em uma matriz de piroxênio. Na Fig. 2, foto b, obtida com nicóis cruzados e aumento de 2 vezes, são observadas as maclas num fenocristal de plagioclásio.

EXPECTATIVAS

Espera-se divulgar este projeto e obter adesões de geoanalistas interessados em participar da caracterização amostra, além de sugestões de amostras que seriam de interesse para o próximo MR a ser preparado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro.

- IAG 2001, Protocol for the operation of GeoPTTM proficiency testing scheme. **www.geoanalyst.org** ,12 p.
- ISO Guide 30, 1992 Terms and definitions used in conjunction with reference materials (2°. ed.) International Organization for Standardization. Genebra, 8 p.
- ISO Guide 33, 2000 Uses of certified reference materials (2°. ed.) International Organization for Standardization (Genebra) 23 p.
- ISO Guide 35, 1989 Certification of reference materials general and statistical principles. International Organization for Standardization. Genebra, 32 p.
- Kane J.S., 2001 The use of reference materials: A tutorial. Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis **25**: 7-22.
- Kane J.S. & Potts P.J., 1997 ISO guides for reference material certification and use: application to geochemical reference materials. Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis, 21: 51-58.
- Kane J.S. & Potts P.J., 1999 An interpretation of ISO guidelines for the certification of geological reference materials Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis **23**: 209-221.
- Kane J.S. & Potts P.J., 2002 Traceability in geochemical analysis. Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis, 26:171-180.
- Kane J.S., Potts P.J., Wiedenbeck M., Carignan J., Wilson S., 2003 International Association of Geoanalysts' protocol for the certification of geological and environmental reference materials. Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis 27: 227-244.



- Linhares, P.S. & Barbosa, R.M., 1982 Resultado Preliminares (1978-1972) do estudo interlaboratorial das rochas Basalto (BB-1) e Granito (GB-1) do Departamento de Geoquímica do Instituto de geociências da UFBa. In: XXXII Congresso Brasileiro de Geologia, 1982, Salvador. Anais do Congresso, 5: 1945-1951.
- Linhares, P.S., 1987 Estágio atual do Estudo Cooperativo Interlaboratorial das amostras padrões: Granito (GB-1) e Basalto (BB-1).. In: I Congresso Brasileiro de Geoquímica, Porto Alegre. Anais do Congresso, **2**: 327-340.
- Nardy, A.J.R., Enzweiler, J., Bahia F.O., Oliveira, M.A.F., Penereiro, M.A.V., 1997 Determinação de elementos maiores e menores em rochas silicáticas por espectrometria de fluorescência de raios-X: Resultados Preliminares. In.: Anais do VI Congresso Brasileiro de Geoquímica, Salvador, BA, 346-348. Pauwels J. & Grasserbauer M., 2002 The view of IRMM on accreditation of CRM producers. Acrreditaion and Quality Assurance 7: 516-519.
- Vendemiatto M.A. & Enzweiler J., 2001 Routine control of accuracy in silicate rock analysis by X-ray fluorescence spectrometry. Geostandards Newsletter The Jour. Geostandards and Geoanalysis 25:283-291.



SCANNING ELECTRON MICROSCOPY, ENERGY FILTERED TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY AND EDX ANALYSIS OF RED CLOUDED FELDSPARS

Hinrichs, R.¹, Putnis, C.V.², Putnis, A.²

1. Instituto de Geociências da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brasil <u>ruth.hinrichs@ufrgs.br</u>

2.Institut für Mineralogie, Westfälische Wilhelms Universität, Corrensstr. 24, 48149 Münster, Germany

Key-words: red feldspar, EF-TEM, SEM, EDX, selected area electron diffraction

INTRODUCTION

The colour in pink or reddish clouded feldspars has long been associated to fine grained hematite inclusions, whose nature is difficult to establish with optical microscopy, but could be determined when the size of the precipitates was of the order of milimeters. Routine optical studies are unable to provide a definitive identification of the tiny inclusions, because their size is less then the limit of optical resolution (Boone, 1969). By interference color techniques their size could be estimated to be of the order of 0.1 μ m (Smith, 1974).

In the Scanning Electron Microscope (SEM) the precipitates can be clearly imaged and their size determined, but the identification via elemental EDX analysis is hindered by the presence of the elements of the surrounding matrix. Using a 15 keV electron beam, the ionization volume where the characteristic x-ray originate in the sample is much bigger than the hematite grains. The spatial resolution of the EDX microanalysis in this case cannot be improved by reducing the electron energy, because of the necessity to excite Fe-K α lines.

Energy Filtered Transmission Electron Microscopy (EFTEM) analysis allows imaging of the minute grains, abundantly visible in most of the pores. The EDX analysis in the TEM, with a nm-sized electron probe and the small thickness of the electron transparent samples, allows for submicron chemical analysis, showing that the precipitates contained Fe and O. With the Gatan image Filter (GIF) elemental mapping was achieved. The selected area electron diffraction (SADIFF) of the TEM allowed the positive identification of the minute iron bearing grains precipitated in the pores as hematite.

SAMPLE SITES, PROCESSING, INSTRUMENTS

In this study several samples of pink granites were prepared for optical, SEM and EFTEM analysis. The results shown here come from a granite from Itapoã (Porto Alegre, RS, Brazil) and from the Vånga granite in Sweden.

The samples were prepared as thin sections with the usual 30 micron thickness and analysed in a transmitted light microscope with crossed polars.

For the SEM analysis, the thin sections were covered with a thin carbon layer, and analysis was performed in a FE-SEM JEOL equipped with a backscattered electron detector (BEI) and energy dispersive x-ray spectrometer (EDX Spectrometer from Oxford, INCA system).

For TEM analysis, 3mm discs were removed from the thin sections and glued to a copper grid. Final thinning

was performed with a Gatan Duo-mill ion polishing system. EFTEM analysis was performed in a JEOL 3010 EX TEM, equipped with an EDX (link ISIS) and an EELS spectrometer and elemental mapping device (Gatan Image Filter GIF). The elemental maps were acquired with the three window method (Egerton, 1996), on specified edge distances. High Resolution images were acquired with a 1Mpixel Peltier-cooled CCD camera attached to the GIF, using energy filtering (zero loss images).

RESULTS

Optical petrography showed that both rocks showed similar mineralogy (albite, K-feldspar, plagioclase, biotite, quartz), but differed in grain size, grain boundary straightness and relative mineral content. In polished thin sections, all samples showed abundant precipitates in the perthitic intergrowth of the feldspars. In Fig. 1 two optical microscopy images in transmitted light with crossed polars show the perthitic intergrowth of the feldspars in two granite samples. In the Brazilian granite in Fig. 1a the intergrowth is much coarser and the grain boundary with plagioclase is straight. The feldspar grains in the Swedish granite (Fig. 1b) are bigger, but the intergrowth shows finer lamellae.



Figure 1 Optical microscope images with crossed polarsof (a) the Brazilian and (b) the Swedish granite.Total width of images: 4 mm each.

SEM analysis of the perthitic intergrowth showed abundant micrometer-sized pores and numerous inclusions that appear as bright grains in the backscattered electron images (BEI). Fig. 2 displays a BEI of the Swedish granite, evidencing numerous small pores in the K-feldspar (light grey) and fewer but bigger pores in the albite (dark grey).

The composition of the bright grains with approximately 5 m diameter could be determined with the aid of elemental mapping, shown in Fig. 3. On the left the potassium map is correlated to the K-feldspar phase, in the middle the calcium map (which correlates perfectly to the fluorine map, not shown) reveals a few fluorite grains, and on the right the iron map show the biggest hematite grains. The smaller grains do not give enough characteristic x-ray counts to emerge from the background.



Figure 2 Backscattered electron image of the perthitic intergrowth of the Swedish granite. The light grey phase is K-feldspar, the dark grey phase is albite. Bright grains are of several different compositions. Scale bar is $20 \ \mu m$



Figure 3 Elemental EDX-maps of the perthitic intergrowth shown in Fig.2. The K map reveals the K-fsp phase, the Ca map reveals fluorite grains (the fluorine map correlates with the Ca map) and the Fe map, shows minute hematite grains. Image width 130 μm.

When the samples were thinned to electron transparency either by ion milling or by crushing, the existence of very abundant submicrometer pores was revealed in the TEM. Many of these pores contain hematite precipitates, in the form of tiny needles (aspect ratio 1:10) or agglomerates of needles. The agglomerates were almost parallel in orientation (batchlike) or were more randomly oriented (nestlike). Fig.4 shows TEM images of agglomerated hematite precipitates in the pores of feldspars at grain boundaries between K-fsp and albite. Fig. 4a shows a bunch of hematite needles from the Brazilian granite, the longest needles are 1-2 m long and seem to be 200 nm wide. Higher magnification reveals asubdivision of the batch with needles approximately 50 nm wide. Fig. 4b shows a nestlike agglomerate of hematite needles from the Swedish granite. The needles are less then 1 m long and 70-100 nm wide and are located on the grain boundary between K-fsp and albite.



Figure 4 TEM images of porous grain boundaries between Kfsp and albite showing hematite needles in the pores; a)batchlike agglomerate in the Brazilian granite and b)nestlike agglomerate in the Swedish granite at the grain boundary between Kfsp and albite.Scale bare is 200nm.

When examining the grain boundaries and pores next to hematite precipitates, it could be seen, that these regions are frequently associated with non-crystalline seams. One of these regions can be seen in Fig.5. In the upper half of the TEM micrograph the crosshatched area is K-fsp, where a pore with a hematite precipitate can be seen. This region is crystalline and shows a clear electron diffraction spot pattern, inset on Fig.5 at the left. The lower part of the image shows albite, also with a clear diffraction pattern (inset at the right). When selecting an area that covers the grain boundariy, the electron diffraction pattern (SADIFF) shows a broad amorphous ring and two spots, that belong to the K-fsp pattern (middle inset). This non-crystalline regions are associated with EDX spectra, that are not compatible with neither Kfsp nor albite.

Energy Filtered Transmission Electron Microscopy (EFTEM) images can show this irregular distribution of elements in a very fine scale. To obtain a quantitative element distribution in the GIF filter, it is necessary to choose a sample area that is even in thickness. This is difficult to achieve in ion thinned samples containing minerals with strongly varying ablation rates. In Fig.6, a conventional TEM image of a hematite aggregate in a silicate matrix next to pores at a quartz grain boundary is shown. The pores are around 200 nm wide, the hematite needles around 400 nm long and 20 nm wide. Inset is the area where images were taken with the GIFattached to a CCD camera, and thickness maps and elemental distribution maps obtained.





Figure 5 TEM image of a grain boundary between K-fsp (above) and albite (below), showing a single hematite grain in a pore in the K-fsp. Selected Area Electron Diffraction patterns of the grains show clear spot patterns, while the SADIFF of the grain boundary shows abroad halo. Image is $2\mu m$ wide.

The thickness map was computed from zero-loss filtered and unfiltered micrographs. Two thickness profiles in t/ units are shown in Fig.6 a) and b). Profile a) shows, that the hematite needles are much thicker than the silicate matrix. Profile b) crosses the silicate matrix and the neighbouring quartz grain and shows, that they are clearly of different thickness. The light grey areas in the inset are not pores, their thickness is around 0.5 t/, corresponding to approximately 50 nm, while the darker grey homogeneous area (upper right quadrant) is around 1.0 t/, corresponding to 100 nm thickness.

In the same area shown in Fig.6 elemental maps were taken with the Gatan Image Filter (GIF) set to the edgeenergies of several elements. The maps of Fe and K can be seen in Fig. 7. There is a significant iron conentration in the silicate matrix next to the needles and the potassium concentration is not regular in the neighbourhood of the needles.



Figure 6 Conventional TEM image, showing hematite needles next to several pores. The vertical thickness profile a) shows that the hematite needles are much thicker then the silicate matrix. The horizontal thickness profile b) shows differing thicknesses for K-fsp and quartz Full image is 1 m wide, inset and profiles 350 nm.

DISCUSSION AND CONCLUSION

The electron micrographs and the compositional information from EDX spectra and elemental maps obtained with the aid of the GIF filter, show that hematite forms in pores and next to non-crystalline, nonstoichiometric silicate material, containing the elements related to feldspars, but lacking the order and compositional constraints. Pores and precipitates together bring to mind the presence of fluids, and the additional observation of non-crystalline material substantiates this assumption.

The observation of this phenomenon was made in red feldspar samples coming from several different places, having in common only their reddish coloration. Considering the fact that pink-red feldspar is common in granites, forming massive batholites, allows the interpretation that pink-red feldspars are the result of large-scale metasomatic alteration of a pre-existing rock, and that the introduction of Fe into the feldspar is a byproduct of this process. Given the widespread occurrence of pink-red feldspars in granitic rocks, interpretation of their geochemical and isotopic characteristics must take into account the likelihood of pervasive sub-solidus rockfluid interaction involving the introduction of alkalis as well as other components (Putnis et al., 2005a,b).



Figure 7 GIF-elemental maps of the same area as in Fig. 6, showing the distribution of iron and potassium





ACKNOWLEDGEMENTS

RH wants to thank Alexander von Humboldt Foundation for a research grant at Münster University. Electron Microscopy was performed at the ICEM of Münster University.

REFERENCES

- Boone, G.M., 1969, Origin of clouded red feldspar: petrologic contrasts in a granitic porphyry intrusion, Am. J. of science, 267, p 633-668
- Smith, J., 1974, Feldspar Minerals: 2 Chemical and Textural Properties, Springer, Berlin Heidelberg New York, p 614 Egerton, R.F., 1996, Electron Energy-loss Spectroscopy in the Electron Microscope, Plenum, New York, 1996.
- Putnis, A., Hinrichs, R., Golla-Schindler, U., Putnis, C.V. 2005a The significance of hematite precipitates in alkali feldspars in granitic rocks. European Geosciences Union (EGU) General Assembly Vienna April 2005
- Putnis, A., Hinrichs, R., Putnis, C., Golla-Schindler, U., Collins L. 2005b, A metasomatic origin for hematite in microporous alkali feldspars in granitic rocks. In preparation



RAMAN MICROPROBE APPLIED TO GEMSTONE AND JEWEL IDENTIFICATION

M.A.Z. Vasconcellos1, Lauren da Cunha Duarte2 Gilson Giuriatti3, Pedro Juchem4, Adelir José Strieder5 and Léo Afraneo Hartmann6

¹Instituto de Física, UFRGS, marcos@if.ufrgs.br 2Instituto de Geociências, UFRGS, laurenduarte@terra.com.br 3Instituto de Física, UFRGS 4Laboratório de Gemologia, UFRGS, labogem@ufrgs.br 5MODELAGE - UFRGS

6Instituto de Geociências, UFRGS, léo.hartmann@ufrgs.br

Palavras-chave: Raman microprobe, gemstone.

INTRODUCTION

Brazil produces several kinds of gemstones, with emphasis on amethyst, agate, diamond, tourmaline, aquamarine and emerald. These gemstones are produced in several regions in the country but its geological knowledge is very low. Some important scientific investigations of gemstone deposits have been done by several authors (Meunier et al., 1988; Giuliani e Couto, 1988; Cheilletz et al., 1993; Svisero, 1995; Chaves et al., 1998; Beurlen et al., 2001; Gilg et al., 2003), while other investigations are related to the gemstone countryrocks (Peate et al., 1992; Gonzaga et al., 1994; Karfunkel et al., 1994; Giuliani et al., 1994; Pinto e Pedrosa-Soares, 2001; D'el Rey Silva e Barros Neto, 2002; Kostitsyn e Morteani, 2002; Read et al., 2004).

The understanding of the geological controls of these mineral deposits is still limited. The reserve estimate andplanning for extraction activities are little studied. The extraction of the gemstones is usually done with lowtechnology, low safety, high impact on health and environment, and methods used in other countries can be introduced in Brazil. Basic and applied geological investigation are necessary to qualify the production of gemstones and to define analytical conditions for identify origin and authenticity of gems. The present work is part of a general investigation intended to consolidate and agglutinate the efforts of researchers of several areas in order to find scientific and technological solutions for the development of this sector: Major interest is addressed to the definition of geological controls of the different deposits of gemstones. This work focuses on the implementation of two analytical techniques - Raman Microprobe and Photoluminescence - to be used to identify a wide range of gemstone and associated minerals. Determination of fluid inclusion composition in these samples will give information on the formation of the gemstones.

SAMPLES

Amethyst samples were collected in Santana do Livramento City in the state of Rio Grande do Sul. Tourmaline samples with pink, green and black (schorlite) colors were collected from Jonas pegmatite located near Galileia city in the state of Minas Gerais. Beryl samples are from Vermelho Novo region, Minas Gerais (chapéu duro pegmatite) and Campos Verdes, Goiás (Emerald).

EXPERIMENTAL

Laser Raman Microprobe is a non-destructive analytical technique used to characterize the molecular nature of samples and to obtain precise and unequivocal identification of gemstones, jewels and minerals (Hope, 2001). This technique can also be used for certification and authetication of jewels with no need for sample preparation. Photoluminescence Spectroscopy uses the same experimental setup as before, but may use different excitation source. This technique allows the characterization of color centers, trace elements responsible for the color emission and structural order from gemstone and jewels.

Raman lines were excited using a 30 mW He-Ne laser beam (Coherent). The detection used a liquid nitrogen refrigerated CCD, model LN/CCD-100EB with a backilluminated EEV 1340x100 chip, with a ST 133 controller. The detection system was attached to a Spectrograph/Monochromator SP500i (Acton Research) with a 600-g/mm grating. A spot laser beam of 10 μ m was obtained using a 50X achromatic objective in the HD25 Zeiss Axiotech optical microscope. An holographic laser bandpass filter was used to filter unwanted plasma lines and fluorescence from laser sources and a super-notch filter (Kaiser Optics) to attenuate the Rayleigh line.

RESULTS AND DISCUSSION

Several amethyst crystals from Santana do Livramento were characterized by Raman spectroscopy and a representative spectrum is shown in Fig.1.

Last developments in our systems include a motorized stage with computer controlled submicron movement with simultaneous optical view in transmission and reflection modes. This setup will allow to measure Raman spectra from fluid inclusions in these crystals.

Knowledge of the chemistry of fluid inclusions helps to establish important aspects of the paragenetic sequence of host rock. The capability to obtain chemical analysis for a range of gaseous and cation species on individual fluid inclusions will produce state of the art results regarding the physico-chemical conditions of mineralization. This measurements are under way.



Figure1. Representative amethyst Raman spectrum

In tourmaline Raman microprobe can help to understand how the pegmatite fusion evoluted in the system, following the spatial distribution from black to green and pink colors. Differences between these three varieties can be seen in Fig. 2.



Figure 2. Tourmaline Raman spectra

When using Photoluminescence spectroscopy, two different sources are available: either the He-Ne laser or an argon laser source, with 488 nm wavelenght. Both lasers can excite luminescence lines, allowing the characterization of lattice defect induced color centers and impurities in the gemstone. An example of this luminescence signal is shown in Fig. 3, where the Raman spectra from different beryls are superimposed to a broad luminescence peak.



Figure 3. Raman spectra superimposed to broad photoluminescence signal for beryl gemstones.

Besides the scientific use for the Raman and photoluminescence systems, a pratical example of application of Raman spectroscopy to identify an unknow jewel is shown in Fig. 4. In his case, the result is compared with our Raman database to identify the gem as a green feldspar.



Figure 4. Raman spectra from an unknown jewel and a green feldspar.

The characterization of pulses responsible for injection of fluids for amethyst formation can be performed by acquiring the Raman spectrum for each region, as shown in Fig. 5. this example, we observe the characteristic spectrum for quartz (with peaks at 126, 206, 263, 355, 400, 463 cm-1) in regions 1 and 2, indicating a well crystallized



Figure 5. Picture from amethyst and associated Raman





phase. Regions 3 and 4 show a very intense background and the more intense peaks for quartz at 126, 206 and 463cm-1. The observed differences in the Raman signals can be indicative of a not well crystallized phase in the last two regions which generates a strong fluorescence signal.

Conclusion

Raman microprobe has been showed to be an adequated technique to analyse and to distinguish various gemstones. Raman spectra can also provide a fingerprint of the gemstone with the ability to distinguish future alterations. The photoluminescence spectra can determine the color of gemstones.

REFERENCES

- Beurlen et al., 2001 Beurlen, H., Silva, M.R.R., Castro, C. 2001. Fluid inclusion microthermometry in Be-Ta-(Li-Sn)bearing pegmatites from the Borborema Province, Northeast Brazil. Chemical Geology 173, 107-123.
- Chaves et al., 1998 Chaves, M.L.S., Karfunkel, J., Svisero, D.P. 1998.- Lower Cretaceous conglomerates in the Southern São Francisco Basin, Minas Gerais: a model for the redistribution of ancient diamonds to Cenozoic colluvialalluvial deposits. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 70, 477-490.
- Cheilletz et al., 1993 Cheilletz, A., Féraud, G., Giuliani, G., Ruffet, G. 1993. Emerald dating through 40Ar/39Ar stepheating and laser spot analysis of syngenetic phlogopite. Earth and Planetary Science Letters 120, 473-485.
- D'el Rey Silva e Barros Neto, 2002 D'el-Rey Silva, L.J.H., Barros Neto, L.S. 2002. The Santa Terezinha-Campos Verdes emerald district, central Brazil: structural and Sm-Nd data to constrain the tectonic evolution of the Neoproterozoic Brasília Belt. Journal of South American Earth Sciences 15, 693-708.
- Gilg et al., 2003 Gilg, H.A., Morteani, G., Kostitsyn, C.P., Gatter, I., Strieder, A.J. 2003. - Genesis of amethyst geodes in basaltic rocks of the Serra Geral Formation (Ametista do Sul, Rio Grande do Sul, Brazil): a fluid inclusion, REE, oxygen, carbon, and Sr isotope study on basalt, quartz, and calcite. Mineralium Deposita 38 1009-1025.

- Giuliani et al., 1994 Giuliani, G., Zimmermann, J.-L., Montigny, R. 1994. K-Ar and 40Ar/39Ar evidence for a Transamazonian age (2030-1970 Ma) for the granites and emeral-bearing K-metasomatites from Campo Formoso and Carnaíba (Bahia, Brazil). Journal of South American Earth Sciences 7, 149-165.
- Giuliani e Couto, 1988 Giuliani, G., Couto, P.A. 1988. Emerald deposits of Brazil and its genetic link with infiltration metasomatic processes. *In*: INTERNAT. CONFERENCE ON GEOCHEMICAL EVOLUTION OF THE CONTINENTAL CRUST. Poços de Caldas. *Anais...* Poços de Caldas, p.236-347.
- Gonzaga et al., 1994 Gonzaga, G.M., Teixeira, N.A., Gaspar, J.C. 1994. The origin of diamons in western Minas Gerais, Brazil. Mineralium Deposita 29, 414-421. Hope, G.A, Woods, R. and Munce, C.G. Minerals Engineering, 14,12,1555, 2001
- Karfunkel et al., 1994 Karfunkel, J., Chaves, M.L.S., Svisero, D.P., Meyer, H.O.A. 1994. Diamonds from Minas Gerais, Brasil: an update on sources, origin and production. *International. Geology Review* 36, 1019-1032.
- Kostitsyn e Morteani, 2002 Kostitsyn, P.Y., Morteani, G. 2002. The pegmatites of the Nova Era-Itabira-Ferros pegmatite district and the emerald mineralization of Capoeirana and Belmont (Minas Gerais, Brazil): geochemistry and Rb-Sr dating. Journal of South American Earth Sciences 14, 867-887.
- Meunier et al., 1988 Meunier, A., Formoso, M.L.L., Patrier, P., Chies, J.O. 1988. Altération hydrotermale de roches volcaniques liées à la genêse dês amethystes – Bassin du Paraná – sud du Brésil. Geochimica Brasiliensis 2, 127-142.
- Peate et al., 1992 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 55, 119-139.
- Pinto e Pedrosa-Soares, 2001 Pinto, C.P., Pedrosa-Soares, A.C. 2001. Brazilian Gem Provinces. Australian Gemologist 21, 12-16..
- Read et al., 2004 Read, G., Grutter, H., Winter, S., Luckman, N., Gaunt, F., Thomsen, F. 2004. Stratigraphic relations, kimberlite emplacement and lithospheric thermal evolution, Quiricó Basin, Minas Gerais State, Brazil. Lithos 77, 803-818.
- Svisero, 1995 Svisero, D.P. 1995. Distribution and origin of diamonds in Brazil: An overview. Journal of Geodynamics 20, 493-514..



MERCÚRIO DERIVADO DO TRÁFICO VEICULAR EM SOLOS LATERAIS DA RODOVIA BANDERANTES, SP

Fiorentino, J.C.¹, Enzweiler, J.², Figueiredo, A.M.G.³e Morcelli C.P.R.³

Instituto de Geociências, UNICAMP,CP 6152, Campinas, SP 13083-970, Brasil 1- (janainac@ige.unicamp.br), 2- (jacinta@ige.unicamp.br). 3.Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP. Av. Prof. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, São Paulo, SP CEP 05508-000,Brasil, grafigue@curiango.ipen.br

Palavras-chave: Mercúrio; Poluição urbana; Combustível.

INTRODUÇÃO

Há pouca informação sobre a emissão de mercúrio presente em combustíveis usados em veículos e a conseqüente presença deste elemento em solos. Os veículos brasileiros usam como combustíveis a gasolina (mistura de gasolina + álcool na proporção de 8:2), diesel, álcool e gás natural. As concentrações de mercúrio em combustíveis e os respectivos fatores de emissão foram avaliados recentemente para a área metropolitana de São Paulo-RMSP (Fiorentino e Fostier, 2005). Estimase que parte do Hg emitido seja depositado nas proximidades das fontes.

Em trabalhos recentes, foram avaliados os padrões de distribuição de metais nobres (Pd, Rh e Pt) usados em catalisadores automotivos (Morcelli et al. 2005) e de Pb. Zn e Cu (Figueiredo et al. 2005), em solos coletados junto à Rodovia Bandeirantes (SP348) no estado de São Paulo, e os resultados puderam ser associados com emissões veiculares. Nos dois trabalhos, foram observadas concentrações maiores de metais na camada mais superficial dos solos mais próximos (~40 cm) das margens da rodovia, comparadas com pontos mais distantes (5 m). Uma relação também pode ser estabelecida com o local de amostragem, isto é, pontos com maior tráfego e de aceleração mais intensa apresentam concentrações relativamente mais elevadas de metais nos solos, que local com menor tráfego ou condições de aceleração menos agressiva. O objetivo deste trabalho é verificar se a concentração de mercúrio na camada superficial dos solos coletados junto à rodovia dos Bandeirantes, para os dois estudos mencionados, apresenta padrão semelhante ao observado para outros metais.

EXPERIMENTAL

Amostragem dos solos

Os solos foram coletados em três locais adjacentes a SP 348, num trecho de fluxo veicular intenso (> 30.000 veículos/dia). Os pontos amostrados encontram-se nos quilômetros 31, 45 e 55 da Rodovia Bandeirante a partir do município de São Paulo em direção ao interior do estado de SP. O fluxo de veículos diminui com a distância da cidade de São Paulo. Áreas de 20 m2, na forma de grade retangular foram amostradas distando 40, 140, 240, 340, 440 e 540 cm da rodovia. A cada uma destas distâncias, foram preparadas amostras compostas a

partir de 5 sub-amostras, coletadas a uma distância de 1m uma da outra, totalizando 4 m ao longo da pista, conforme a Fig. 1. As amostras foram coletadas numa profundidade de 5 cm e a cobertura vegetal foi eliminada. Tubos de polietileno de 4 cm de diâmetro foram usados na coleta e as amostras foram armazenadas em sacos plásticos. No laboratório, as amostras foram secas a 40 -50 °C. A fração menor que 2 mm foi separada por peneiramento, homogeneizada, quarteada e moída em moinho com potes de ágata.



Figura 1. Esquema de amostragem (Morcelli et al. 2005).

Determinação de Hg

As amostras de solo foram analisadas por espectrometria de absorção atômica num instrumento OHIOLUMEX, com correção de background por efeito Zeeman. A atomização do mercúrio contido na amostra foi efetuada num forno RP–91C (AAS) 915. A concentração de mercúrio nas amostras foi determinada após a integração do sinal analítico e comparação com a curva analítica obtida com o material de referência certificado SRM 2709 (San Joaquin Soil, NIST, USA).

A exatidão das medidas foi avaliada pela análise de dois materiais de referência de solos GSS-5 e GSS- 7 (IGGE, China) e comparação dos resultados com os respectivos valores recomendados, apresentados na Tabela 1. Os resultados encontram-se dentro do intervalo da incerteza associada com o valor recomendado, e são considerados exatos. O limite de detecção (3s), obtido com o desvio padrão de cinco análises de uma amostra com baixa concentração de Hg foi 1,7 ng g-¹.



Tabela 1. Concentração de Hg nos materiais dereferência e respectivos valores recomendados (incerteza= 1 desvio padrão). Valores em ng g-1.

	obtido	recomendado
GSS- 5	321 ± 5 (n= 4)	290 ± 40
GSS-7	$60 \pm 7 (n=3)$	61 ± 8

As amostras de solo da SP 348 apresentaram concentrações no intervalo de 12-60 ng g-1. Os resultados para cada um dos pontos de amostragem da rodovia são apresentados na Fig. 2 em função da distância da pista. Observa-se que a concentração de Hg nos solos tende a diminuir tanto com a distância da pista como do município de SP. Este tipo de resultado pode ser diretamente associado à diminuição do fluxo de veículos. Das amostras analisadas, somente 29% superam o valor orientador da CETESB (Casarini et al., 2001).



Figura 2. Distribuição de Hg nas amostras de solos coletadas na lateral da rodovia SP348 em função da distância da pista.

A tendência observada nos resultados de Hg (Fig. 2) sugere uma contribuição veicular.

A determinação da concentração de Hg em combustíveis utilizados no Brasil e as estimativas de emissão efetuadas para região metropolitana de São Paulo de 1,84 kg ano-1 (Fiorentino e Fostier 2005) mostraram que a contribuição de mercúrio por queima de combustíveis fósseis em veículos é baixa comparada com a emissão oriunda de minas de ouro da região da Bacia Amazônica 31 t ano-1 (Lacerda, 2003) ou mesmo queima de óleo no município de Paulínia - SP, 42,33 kg ano-1 (Olivares, 2003).

Apesar de ainda não se poder afirmar que as diferenças encontradas na concentração de Hg nos solos junto à rodovia possam ser atribuídas à emissão derivada de combustíveis, eles indicam uma influência antrópica, provavelmente de origem veicular.

AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem a Ricardo Rossin pela ajuda analítica e ao Dr. Kevin Telmer por ceder o instrumento para efetuar as determinações de Hg. J.F. recebe bolsa de mestrado do CNPq.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Casarini S.C.P.; Pinatti, D.; Lemos, L.C.; Gaeta, M.M. 2001 Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, CETESB, São Paulo, 73 p. 5.
- Figueiredo A.M.G., Morcelli C.P.R., Enzweiler J. 2005. Traffic derived heavy metals in roadside from São Paulo, Brazil. In: XIII International Conference on Heavy Metals in the Environment, Rio de Janeiro: CETEM /MCT.
- Fiorentino J.C., Fostier A.H. 2005. Emissões de mercúrio por combustíveis veiculares na Região metropolitana de São Paulo (RMSP). In: 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Minas Gerais: SBQ.
- Lacerda D.L. 2003. Updating global emissions from small-scale gold mining and assessing its environmental impacts. Environmental Geology, 43: 308-314.
- Morcelli C.P.R., Figueiredo A.M.G., Sarkis J.E.S., Enzweiler J., Kakazu M., Sigolo J.B. 2005. PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. Science of the Total Environment, 345: 81-91.
- Olivares I.R.B.. 2003. Emissões antrópicas de mercúrio para Região de Paulínia (SP). Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. 70 p.



DESENVOLVIMENTO DE ANÁLISE DE SOLOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: LAMIR-DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA -UFPR

Martins, J. M., Prado, L. Reis Neto, J. M. e Pescini, E. R.

Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19062, CEP 81531-990, Curitiba-PR. martinsjm@terra.com.br; lucianeprado@ufpr.br; jmreis@ufpr.br; lisihopper@ufpr.br

Palavras-chave: geoquímica analítica, solos, fluorescência de Raios X

INTRODUÇÃO

A análise geoquímica de solos tem servido para a busca de informações até há pouco tempo difíceis de serem obtidas. Classicamente a geoquímica tem sido usada para a prospecção mineral com bastante sucesso.

A determinação da composição química das águas e dos solos, para percepção de anomalias naturais e/ou antrópicas está sendo importante para as questões ambientais. Esta inovação tem um reflexo muito grande nas questões da produtividade agrícola, na saúde animal e principalmente na saúde humana, visto que determinadas patologias de caráter endêmico podem ser ocasionadas pelo excesso ou pela ausência de determinados elementos e/ou compostos químicos no solo.

O LAMIR – Laboratório de Análises de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná, desenvolve diferentes linhas analíticas para rochas minerais e minérios através da técnica de fluorescência de raios X. A partir do banco de padrões analíticos existentes e por demanda de pesquisa, o LAMIR definiu a montagem de uma linha analítica visando a caracterização química de solos.

TÉCNICA

A fluorescência de Raios X é uma técnica instrumental amplamente aplicada na análise elementar de rochas, cimentos, metais, tintas e ainda materiais líquidos. Permite a determinação de teores de todos os elementos maiores até os elementos traços de maior numero atômico. O limite de detecção está associado a uma medição instrumental pelo menos três vezes superior ao "background". Equipamentos modernos com tubos geradores de Raios X de alta potencia tem chegado a décimos de ppm como limite de detecção.

No desenvolvimento desse trabalho foram analisados solos do Paraná, considerando os 10 elementos maiores e 17 elementos traços com Limites Inferior de Detecção (LID), dentro dos padrões internacionais. As condições instrumentais são ajustadas visando a obtenção da melhor condição de análises dos elementos maiores e traços.

Na montagem da linha de calibração para os elementos analisados são utilizados padrões internacionais provenientes da China, Rússia, Inglaterra, África do Sul e Brasil. Para a verificação da qualidade dos resultados utiliza-se como referência também um padrão internacional. Os resultados obtidos para elementos maiores em amostras de mesma constituição mineralógica, são corrigidos por efeitos de excitação e absorção inter-elementares. Os elementos traços são analisados com suas linhas analíticas de maior intensidade e corrigindo o *background*. Os limites de detecção são calculados a partir das amostras de referências e das condições analíticas (Jenkis e De Vries, 1983).

Outra vantagem da técnica de fluorescência de Raios X é a facilidade no preparo das amostras e tempo de leitura. A fluorescência de Raios X tem como principal vantagem a rapidez no preparo de amostras, não exigindo ataque químico ou diluições. Isto faz com que as amostras sejam apenas secas e moídas. Para melhor estabilidade das amostras prensadas adiciona-se cera como ligante.

PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS E EQUIPAMENTOS

As amostras recebidas "in natura" são homgeneizadas, quarteadas, pulverizadas abaixo de malha 325, com moinho de vibração em panela de carbeto de tungstênio. A secagem da amostra é realizada a uma temperatura de 100°C por um período mínimo de 12 horas. Homo-geneizadas e secas a 100°C.

A análise química é executada a partir de pastilha prensada. A pastilha é confeccionada através de prensagem de 40 toneladas por um período de 30 segundos, sob área de 40 mm de diametro. Para a obtenção da homogeneidade e coesão da pastilha é realizada uma mistura do material com cera Hoecht. Essa será atua como aglutinante na proporção de 1:5, para um solo seco.

A análise é realizada através do método de fluorescência de Raios X, em equipamento da PANalitical, Modelo PW 2400. O equipamento está equipado com tubo de Ródio de 4 kW e 8 cristais analisadores (LiF200, LiF220, LiF420, PET002, Ge(III), InSbSi, PX1, e PX6). Opera com software Super-Q versão 3.0, em ambiente Windows e banco de dados Access. A configuração do aplicativo de analise é feita com comandos pré-programados e condições analíticas selecionadas uma a uma. No caso de elementos traços é necessário realizar varreduras com as amostras de solos para melhor identificar os ângulos de "background".

Amostras monitoras de vidro são utilizadas para perio-dicamente fazerem correções de eventuais desvios instrumentais devido à variação das condições térmicas e rendimento do equipamento. As leituras dos padrões são feitas logo após a montagem do aplicativo e então realizadas as regressões lineares das intensidades liquidas



contra concentrações químicas. A análise de perda ao fogo é realizada em mufla Jung, ficando a amostra exposta por três horas a 1000°C.

As condições analíticas são ajustadas com objetivo de obtenção do maior número de contagens por elementos. Os elementos são analisados pela seqüência decrescente de pesos atômicos.

O tempo total de leitura para cada amostra analisada é de 754 segundos. As diversas condições utilizadas no equipamento para a otimização da coleta das intensidades de raios X para cada elemento analisado como; ângulos, background, cristal, colimador, detector, potencia do tubo de raios X em kV e mA, tensão e tempo de leitura estão listados na tabela 1.

 Tabela 1- Condições instrumentais para os 27 elementos analisados.

Canal	Tipo	Linha	Cristal	Colimador	Detetor	kΥ	mΑ	Angulo	BG 1	BG 2	Tempo
					0			(°2T)	(°2T)	(°2T)	seg.
Si4	Gonio	KA	InSb 111	550 µm	Fluxo	24	125	144,8688	1004280 20 1		10
Al4	Gonio	KA	PE 002	550 µm	Fluxo	24	125	144,8950		[]	20
Fe4	Gonio	KA	LiF 220	150 µm	Fluxo	60	50	85,7072			10
Ti3	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Fluxo	40	75	86,1634	-0,5160	0,7044	20
Ca4	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Fluxo	30	100	113,1300	5		10
Mg4	Gonio	KA	PX1	550 µm	Fluxo	24	125	22,1234			20
Na8	Gonio	KA	PX1	550 µm	Fluxo	24	125	26,7216	-0,8502	1,3342	30
K8	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Fluxo	25	120	136,6894	-0,7950		20
Mn4	Gonio	KA	LiF 220	150 µm	Fluxo	60	50	95,3416		l I	10
P4	Gonio	KA	Ge 111	550 µm	Fluxo	24	125	141,0500			20
Br	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Cintil.	60	50	29,9828	-0,5594	0,5816	20
Co3	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Fluxo	60	50	52,7190	-0,2560	0,2014	30
CI5	Gonio	KA	Ge 111	550 µm	Fluxo	25	100	92,8714	-0,6236	0,7156	10
Cr1	Gonio	KA	LiF 220	150 µm	Fluxo	60	50	107,3036	-0,7862		10
Cu3	Gonio	KA	LiF 220	150 µm	Cintil.	60	50	65,4494	-0,5800		20
Ga1	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Cintil.	60	50	38,9192	0,3210		20
Nb1	Gonio	KA	LiF 420	150 µm	Cintil.	60	50	48,9834	0,6612	Í Í	20
Ni3	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Fluxo	60	50	48,6688	-0,2986	ļ l	20
Pb4	Gonio	LA	LiF 200	150 µm	Cintil.	50	40	33,9414	-0,5830	[]	20
S6	Gonio	KA	Ge 111	550 µm	Fluxo	25	100	110,7496	-0,9892	6	10
Sr2	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Cintil.	50	50	25,1070	-0,5100		10
Th2	Gonio	LA	LiF 200	150 µm	Cintil.	60	50	27,3282	-0,1820		20
V	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Fluxo	50	60	76,9742	-0,8012	i i	10
Y1	Gonio	KA	LiF 420	150 µm	Cintil.	60	50	54,7960	-0,7720		20
Zn	Gonio	KA	LiF 200	150 µm	Cintil.	50	50	41,7922	-0,4890	(]	10
Zr3	Gonio	KA	LiF 420	150 µm	Cintil.	50	50	51,7170	-0,2696		20
Ba4	Gonio	KA	LiF 420	150 µm	Cintil.	60	50	24,7430	-0,9388	1,0754	10

PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

O grupo de elementos maiores é analisado por contagem absoluta e utilizado correções inter-elementares pelo método matemático clássico de fatores alfa. Os elementos traços são analisados com contagem na transição K α e correção de *background*.

Na confecção da linha analítica foram utilizados nove padrões internacionais de solos, visando uma ampla variação de teores de forma a atingir vários tipos de solos. Os padrões escolhidos apresentam intervalos de composição comum aos solos brasileiros (tabela 2).

Os diferentes limites inferiores de detecção (LID) obtido com a calibração dos nove padrões internacionais, para cada um dos 17 elementos traços, permite a utilização dessa linha analítica para a determinação de anomalias de contaminação (tabela 3).

RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os resultados das regressões para os solos utilizados apresentaram RMS (raiz das médias dos desvios) com valores <2 σ . Três gráficos típicos de regressão linear estão apresentados na figura 1: Si–Cu–Ni.

Tabela 2- Relação de padrões utilizados nas calibrações para o aplicativo SOLO.

				ap.	ncai	100	30.	LU.	•						
Padrão	Padrão	2 3	SIDZ	AI203	Fe203	Ti02	CaD	MgO	Na20	K20	MnO	P205	Ba	Br	CI
nome	descrição	1.1.1	Si	A)	Fe	Ti	Ca	Mg	Na	K	Mn	P	Ba	Br	CI
			(%)	(%)	[%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
ACM 300	Solo minerop	ar Chini	47,41	25,33	8,98	1,68	0,07	0,48	0,05	0.79	0,03	0,14	214	12	76
LAMIR 099	GEW/ 07401	1	62,6	14,18	6,19	D,81	1,72	1,81	1,66	2,59	0,23	0,17	590	2,9	78
LAMIR 100	GEW/07402	8 8	73,35	10,31	3,52	D,45	2,36	1,04	1,62	2,54	0,07	0,1	930	4,5	63
LAMIR 101	GEW 07403												1210	4,3	57
LAMIR 102	GEW 07404	11 12	50,95	23,45	1D,3	1,8	D,26	0,49	0,11	1,03	D,18	0,16	213	4	ЗБ
LAMIR 103	GEW 07405	1 1	62,57	21,58	12,62	1.049	-0,1	0.61	0,122	1,5	0,18	0,069	296	1,8	78
LAMIR 104	GEW 07405												118		98
LAMIR 105	GEW/07407	1.1.1	32,69	29,26	18,76	3,37	0,16	0,26	0,074	0,2	0,23	0,263	180	5,2	100
LAMIR 105	GEW/07408		6B,61	11,92	4,4B	0,63	8,27	2,38	1.720	2,42	D,0B	0,18	490	2,6	68
	-	max.	73,35	29,26	18,75	1049	8,27	2,38	1720	2,99	0.23	0,263	1210	12	100
		min	32,69	10,31	3,52	0,45	-0,1	0,26	6,05	0,2	0,03	0,089	118	1,8	36
Padrão	Padrão	Сa	Cr	Cu	Ga	Nb	Ni	Pb	S	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
nome	descrição	Co	Cr	Cu	Ga	NB .	Ni	Pb	S	Sr	Th	V	Y	Ζn .	Žr .
		(ppm)	(mqq)	(ppm)	[mqq]	(mqq)	(ppm)	(ppm)	(mqq)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	[mqq]	(ppm)	(ppm)
ACM 300	Solo minerop	26	178	78	27	33	34	25	139	109	17	200	28	51	740
LAMIR 099	GEW/07401	14.2	62	21	19.3	16.6	20.4	98	310	155	11.5	86	25	680	245
LAMIR 100	GEW/07402	8,7	47	16,3	12	27	19,4	20.2	210	187	16,6	62	21.7	42.3	219
LAMIR 101	GEW/07403	5,5	32	11	13,7	9,3	122	26	120	380	6	36,5	15	31	246
LAMIR 102	GEW/07404	22,3	370	40	30,8	37,8	64,2	-58	180	77	27,3	247	39	210	500
LAMIR 103	GEW/07405	12,3	118	144	31,7	24	40	552	410	41,5	22,7	166	21	494	272
LAMIR 104	GBW 07405	1.000	75	390	10000	2	53	315	250	1.000	23		19	95	220
LAMIR 105	GEW 07407	97	410	97	39,3	64	276	14	250	25	9,1	245	25,6	142	318
LAMIR 105	GEW 07408	12,7	68	24	14,8	15	31,5	21	120	235	11,8	81,4	26	68	Z29
0. 01	max	97	410	390	39,3	64	276	552	410	390	27.3	247	39	680	740
12	min	5,5	32	11	12	9,3	12.2	14	120	26	6	36,5	15	31	219

 Tabela 3- Coeficientes de calibração e expressão matemática da correlação e limites inferior de detecção (LID em ppm) para elementos menores.

Resultados da regressão Compostos D E RMS K SiO2 0,87841 0,05592 2,678960 0,35116 Al2O3 2,80366 0,10195 0,4215 0,11593 Fe2O3 0,72296 0,07576 0,24458 0,08374 TiO2 0,16611 0,05659 0,03456 0,03471 MgO -0,07312 0,04835 0,1015 0,08873 Na2O 0,01706 0,71839 0,00964 0,00889 K2O 0,05719 0,04784 0,0806 0,07051 MnO -0,01252 0,08559 0,01366 0,02961 LID P2O5 0,02445 0,05656 0,00309 0,00651 ppm Ba -0,1071 0,03857 0,00181 1 0 Ci 0,00033 0,05155 0,0006 0,00132 8 Co 0,00077 0,02441 0,00018 0,000277 9 Cu 0,00033 0,01346 0,00133 <th>Coeficiente d</th> <th>le calibraçã:</th> <th>o para SOL</th> <th>.0</th> <th></th> <th></th>	Coeficiente d	le calibraçã:	o para SOL	.0						
Compostos D E RMS K SiO2 0,87841 0,05592 2,678960 0,35116 Al2O3 2,80356 0,10195 0,4215 0,11593 Fe2O3 0,72296 0,07576 0,24458 0,0349 CaO 0,04177 0,04072 0,04922 0,03471 MgO -0,07312 0,04935 0,1015 0,08873 Na2O 0,01706 0,71839 0,00964 0,00899 K2O 0,05719 0,04784 0,0806 0,07051 MnO -0,01252 0,08559 0,01366 0,02961 LID P2O5 0,02445 0,05656 0,0031 1 1 CI 0,00033 0,05155 0,0006 0,00132 8 Co 0,00007 0,02441 0,00018 0,00027 9 Cu 0,00033 0,01464 0,00139 3 Nb Co 0,00033 0,01464 0,00045 0,00139 3 <	Resultados da regressão									
SiO2 0,97841 0,05592 2,678960 0,35116 Al2O3 2,80356 0,10195 0,4215 0,11593 Fe2O3 0,72296 0,07576 0,24458 0,08374 TiO2 0,15611 0,06569 0,03456 0,0349 CaO 0,04177 0,04072 0,04922 0,03471 MgO -0,07312 0,04835 0,1015 0,08873 Na2O 0,01706 0,71839 0,00964 0,00889 K2O 0,05719 0,04784 0,0806 0,07051 MnO -0,01252 0,08559 0,01366 0,02961 LID P205 0,02445 0,06656 0,0039 0,00651 ppm Ba -0,1071 0,03857 0,0018 0,00071 10 Cr 0,00007 0,02441 0,00018 0,00077 10 Cr 0,00003 0,01464 0,00139 3 Nb -0,00036 0,01464 0,00139 3 Nb	Compostos	D	E	RMS	K					
SiO2 0.87841 0.05592 2.678960 0.35116 AI2O3 2.80356 0.10195 0.4215 0.11593 Fe2O3 0.72296 0.07576 0.24458 0.03474 TiO2 0.16611 0.06659 0.03466 0.0349 CaO 0.04177 0.04022 0.03471 MgO -0.07312 0.04835 0.1015 0.08873 Na2O 0.01706 0.71839 0.00964 0.0889 K2O 0.05719 0.04784 0.0806 0.07051 MnO -0.017252 0.08559 0.01366 0.02961 LID P2O5 0.02445 0.05656 0.00039 0.00651 ppm Ba -0.1071 0.03857 0.00817 0.0222 38 Br 0.00022 0.0018 0.00057 10 Cr 0.00033 0.01464 0.00145 0.00139 3 Nb -0.00038 0.00146 0.00139 3 Nb										
Al2O3 2,80356 0,10195 0,4215 0,11593 Fe2O3 0,72296 0,07576 0,24458 0,08374 TiO2 0,15611 0,06659 0,03456 0,0349 CaO 0,04177 0,04072 0,04922 0,03471 MgO -0,07312 0,04835 0,1015 0,08873 Na2O 0,01706 0,71839 0,00964 0,00889 K2O 0,05719 0,04784 0,0806 0,07051 MnO -0,01252 0,08559 0,01366 0,02961 LID P2O5 0,02445 0,05656 0,00031 1 1 CI 0,00033 0,05155 0,00018 0,00057 10 Cr 0,00003 0,01464 0,00139 3 Nb -0,00133 0,01384 0,00077 0,00077 10 Ni -0,00038 0,00146 0,00146 1 1 Nb -0,00133 0,01465 0,00125 0,00246 1 <t< td=""><td>SiO2</td><td>0,87841</td><td>0,05592</td><td>2,678960</td><td>0,35116</td><td></td></t<>	SiO2	0,87841	0,05592	2,678960	0,35116					
Fe2O3 0,72296 0,07576 0,24458 0,08374 TiO2 0,15611 0,05659 0,03456 0,0349 CaO 0,04177 0,04072 0,04922 0,03471 MgO -0,07312 0,04835 0,1015 0,08873 Na2O 0,01706 0,71839 0,00964 0,00889 K2O 0,05719 0,04784 0,0806 0,07051 MnO -0,01252 0,08569 0,01366 0,02961 LID P2O5 0,02445 0,05656 0,00039 0,00651 ppm Ba -0,1071 0,03857 0,0001 0,00031 1 Cl 0,00033 0,05155 0,0006 0,00182 8 Co 0,00007 0,02441 0,00018 0,00057 10 Cr 0,00003 0,01464 0,00077 0,00077 10 Ni -0,00098 0,00544 0,00066 5 Pb 0,000241 0,00133 0,00165	Al203	2,80356	0,10195	0,4215	0,11593	0				
TiO2 0,15611 0,05659 0,03456 0,0349 CaO 0,04177 0,04072 0,04922 0,03471 MgO -0,07312 0,04835 0,1015 0,08873 Na2O 0,01706 0,71839 0,00964 0,08889 K2O 0,05719 0,04784 0,0806 0,07051 MnO -0,01252 0,08559 0,01366 0,02961 LID P2O5 0,02445 0,05656 0,0009 0,00651 ppm Ba -0,1071 0,03857 0,00817 0,02252 38 Br 0,00022 0,00118 0,00057 10 Cr 0,00033 0,05155 0,0006 0,00277 9 Cu 0,00033 0,01464 0,00133 3 Nb -0,00133 0,01464 0,00077 0,00077 10 Ni -0,00038 0,00145 0,00066 5 Pb 0,00241 0,00288 0,00165 2 S Sr	Fe2O3	0,72296	0,07576	0,24458	0,08374					
CaO 0,04177 0,04072 0,04922 0,03471 MgO -0,07312 0,04835 0,1015 0,08873 Na2O 0,01706 0,71839 0,00964 0,00889 K2O 0,05719 0,04784 0,0806 0,07051 MnO -0,01252 0,08559 0,01366 0,02961 LID P2O5 0,02445 0,05656 0,00017 0,02252 38 Ba -0,1071 0,03857 0,00817 0,02252 38 Br 0,00022 0,00118 0,00018 0,00057 10 Cr 0,00033 0,05155 0,0004 0,00346 4 Ga -0,00033 0,01464 0,00135 0,00077 9 Cu 0,00003 0,01464 0,00077 0,00077 10 Ni -0,00133 0,01384 0,00135 2 S S -0,00737 0,02407 0,00265 0,07 Nb -0,00236 0,00073	TiO2	0,15611	0,05659	0,03456	0,0349					
MgO -0.07312 0.04835 0.1015 0.08873 Na2O 0.01706 0.71839 0.00964 0.00889 K2O 0.05719 0.04784 0.0806 0.07051 MnO -0.01252 0.06559 0.01366 0.02961 LID P2O5 0.02445 0.05656 0.00309 0.00651 ppm Ba -0.1071 0.03857 0.00817 0.02252 38 Br 0.00022 0.00118 0.0001 0.00031 1 Cl 0.00007 0.02441 0.00018 0.00057 10 Cr 0.00007 0.02441 0.00018 0.00577 10 Cr 0.00096 0.05214 0.00045 0.00139 3 Nb -0.00098 0.00544 0.00077 0.00077 10 Ni -0.00073 0.00262 0.00737 6 5 Pb 0.00241 0.0013 0.00155 0.0046 1 Th <t< td=""><td>CaO</td><td>0,04177</td><td>0,04072</td><td>0,04922</td><td>0,03471</td><td>6</td></t<>	CaO	0,04177	0,04072	0,04922	0,03471	6				
Na2O 0.01706 0.71839 0.00964 0.00889 K2O 0.05719 0.04784 0.0806 0.07051 MnO -0.01252 0.08559 0.01366 0.02961 LID P2O5 0.02445 0.05656 0.00309 0.00651 ppm Ba -0.1071 0.03857 0.00817 0.02252 38 Br 0.00022 0.00118 0.0001 0.00031 1 Cl 0.00033 0.05155 0.0006 0.00057 10 Cr 0.00007 0.02441 0.00018 0.00027 9 Cu 0.00003 0.01464 0.00145 0.00037 10 Cr 0.00038 0.00145 0.00077 0.00139 3 Nb -0.00133 0.01384 0.00077 0.00077 10 Ni -0.00241 0.00138 0.00185 2 S Sr 0.00241 0.00252 0.00073 0.00025 0.77	MgO	-0,07312	0,04835	0,1015	0,08873	÷5				
K20 0.05719 0.04784 0.0806 0.07051 MnO -0.01252 0.08559 0.01366 0.02961 LID P205 0.02445 0.05656 0.00309 0.00651 ppm Ba -0.1071 0.03857 0.00817 0.02252 38 Br 0.00022 0.00118 0.0001 0.00031 1 Cl 0.00033 0.05155 0.0006 0.00122 8 Co 0.00007 0.02441 0.00018 0.00057 10 Cr 0.000096 0.05214 0.000199 0.00277 9 Cu 0.00003 0.01464 0.00145 0.00139 3 Nb -0.00133 0.01384 0.00077 0.00077 10 Ni -0.00241 0.0013 0.00155 0.00046 1 Th 0.00241 0.00125 0.00025 0.77 V 0.00236 0.00023 0.00025 0.77 V 0.	Na2O	0,01706	0,71839	0,00964	0,00889					
MnO -0,01252 0,08559 0,01366 0,02961 LID P205 0,02445 0,05656 0,00309 0,00651 ppm Ba -0,1071 0,03857 0,00817 0,02252 38 Br 0,00022 0,00118 0,0001 0,00031 1 Cl 0,00033 0,05155 0,0006 0,00182 8 Co 0,00007 0,02441 0,00099 0,00277 9 Cu 0,00003 0,01464 0,00145 0,00436 4 Ga -0,00098 0,00544 0,00045 0,00177 10 Ni -0,00133 0,01545 0,0006 0,00077 10 Ni -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr -0,00737 0,02407 0,0025 0,77 V V 0,00236 0,00133 0,00125 0,00025 0,77 V 0,00236 0,00073 0,00072 0,2 2<	K20	0,05719	0,04784	0,0806	0,07051					
P205 0,02445 0,05656 0,00309 0,00651 ppm Ba -0,1071 0,03857 0,00817 0,02252 38 Br 0,00022 0,00118 0,0001 0,00031 1 Cl 0,00033 0,05155 0,0006 0,00182 8 Co 0,00007 0,02441 0,00099 0,00277 9 Cu 0,00003 0,01464 0,00145 0,00036 4 Ga -0,00098 0,00544 0,00045 0,00077 10 Ni -0,00133 0,01545 0,0006 0,00077 10 Ni -0,00133 0,01384 0,00185 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00188 0,00185 2 S Sr -0,00737 0,02407 0,00255 0,07 V 0,00258 0,00045 1 Th 0,0013 0,0013 0,00073 0,00072 0,2 2 Y <	MnO	-0,01252	0,08559	0,01366	0,02961	LID				
Ba -0,1071 0,03857 0,00817 0,02252 38 Br 0,00022 0,00118 0,0001 0,00031 1 Cl 0,00033 0,05155 0,0006 0,00182 8 Co 0,00007 0,02441 0,00099 0,00277 9 Cu 0,00003 0,01464 0,00145 0,00036 4 Ga -0,00098 0,00544 0,00045 0,00177 10 Nb -0,00133 0,01545 0,0006 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00185 2 S Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00046 1 Th 0,0019 0,00025 0,00278 2 Y 0,00236 0,00025 0,00278 2 Y 0,00236 0,00133 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00123 0,00262 0,00126 0,02 0,2 Y 0,00236 </td <td>P205</td> <td>0,02445</td> <td>0,05656</td> <td>0,00309</td> <td>0,00651</td> <td>ppm</td>	P205	0,02445	0,05656	0,00309	0,00651	ppm				
Br 0,00022 0,00118 0,0001 0,00031 1 Cl 0,00033 0,05155 0,0006 0,00182 8 Co 0,00007 0,02441 0,00018 0,00057 10 Cr 0,00096 0,05214 0,00099 0,00277 9 Cu 0,00003 0,01464 0,00145 0,00436 4 Ga -0,00098 0,00544 0,00045 0,00077 10 Nb -0,00133 0,01384 0,00077 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00185 2 5 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,00123 0,00025 0,00278 2 Y Y 0,00236 0,00163 0,00072 0,2 2 Y 0,00236 0,00146 0,00146 3 3 Zr	Ba	-0,1071	0,03857	0,00817	0,02252	38				
Cl 0,00033 0,05155 0,0006 0,00182 8 Co 0,00007 0,02441 0,00018 0,00057 10 Cr 0,00096 0,05214 0,00099 0,00277 9 Cu 0,00098 0,00544 0,00045 0,00139 3 Nb -0,00133 0,01844 0,00077 0,00077 10 Ni -0,0042 0,01545 0,0006 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00188 0,00185 2 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,00241 0,0013 0,00025 0,00025 0,7 V 0,00359 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Th 0,00123 0,00498 0,00146 0,00278 2 Y 0,00236 0,00163 0,00451 15	Br	0,00022	0,00118	0,0001	0,00031	1				
Co 0,00007 0,02441 0,00018 0,00057 10 Cr 0,00096 0,05214 0,00099 0,00277 9 Cu 0,00003 0,01464 0,00145 0,00436 4 Ga -0,00098 0,00544 0,00045 0,00139 3 Nb -0,00133 0,01384 0,00077 0,00077 10 Ni -0,0042 0,01545 0,0006 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00188 0,00185 2 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00466 1 Th 0,00241 0,0013 0,00025 0,00278 2 Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Y 0,00123 0,00498 0,00146 0,00126 2 Y 0,00443 0,02326 0,00451 15	CI	0,00033	0,05155	0,0006	0,00182	8				
Cr 0,00096 0,05214 0,00099 0,00277 9 Cu 0,00003 0,01464 0,00145 0,00436 4 Ga -0,00098 0,00544 0,00045 0,00139 3 Nb -0,00133 0,01384 0,00077 0,00077 10 Ni -0,0042 0,01545 0,0006 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00188 0,00185 2 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00046 1 Th 0,00199 0,00073 0,00025 0,00278 2 Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00123 0,00146 0,00146 3 3 Zr 0,00123 0,00163 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	Co	0,00007	0,02441	0,00018	0,00057	10				
Cu 0,00003 0,01464 0,00145 0,00436 4 Ga -0,00098 0,00544 0,00045 0,00139 3 Nb -0,00133 0,01384 0,00077 0,00077 10 Ni -0,0042 0,01545 0,0006 0,0006 5 Pb 0,00241 0,00388 0,00188 0,00185 2 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,00199 0,00073 0,00025 0,7 V V 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00143 0,02326 0,00146 3 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15	Cr	0,00096	0,05214	0,00099	0,00277	9				
Ga -0,00098 0,00544 0,00045 0,00139 3 Nb -0,00133 0,01384 0,00077 0,00077 10 Ni -0,0042 0,01545 0,0006 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00188 0,00185 2 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00046 1 Th 0,00241 0,0013 0,00155 0,00046 1 Th 0,0019 0,00073 0,00025 0,00278 2 Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00153 0,00451 15 Coeficientes de correção	Cu	0,00003	0,01464	0,00145	0,00436	4				
Nb -0,00133 0,01384 0,00077 0,00077 10 Ni -0,0042 0,01545 0,0006 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00188 0,00185 2 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,00199 0,00073 0,00025 0,00025 0,7 V 0,00259 0,00952 0,00073 0,00072 0,2 Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	Ga	-0,00098	0,00544	0,00045	0,00139	3				
Ni -0,0042 0,01545 0,0006 0,0006 5 Pb 0,00044 0,00388 0,00188 0,00185 2 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,0046 1 Th 0,0019 0,00073 0,00025 0,00025 0,7 V 0,00239 0,00952 0,00278 2 Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00143 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	Nb	-0,00133	0,01384	0,00077	0,00077	10				
Pb 0,00044 0,00388 0,00188 0,00185 2 S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,0019 0,00025 0,00025 0,0025 0,7 V 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00143 0,02366 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00143 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	Ni	-0,0042	0,01545	0,0006	0,0006	5				
S -0,00737 0,02407 0,00262 0,00737 6 Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,0019 0,00073 0,00025 0,00025 0,7 V 0,00359 0,00952 0,00281 0,00073 0,00072 0,2 Y 0,00123 0,00448 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção C	Pb	0,00044	0,00388	0,00188	0,00185	2				
Sr 0,00241 0,0013 0,00155 0,00446 1 Th 0,00119 0,00073 0,00025 0,00025 0,7 V 0,00359 0,00952 0,00028 0,00073 0,00072 2 Y 0,00266 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,001123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	S	-0,00737	0,02407	0,00262	0,00737	6				
Th 0,00119 0,00073 0,00025 0,0025 0,7 ∨ 0,00359 0,00952 0,00281 0,00278 2 Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	Sr	0,00241	0,0013	0,00155	0,00446	1				
V 0,00359 0,00952 0,00281 0,00278 2 Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	Th	0,00119	0,00073	0,00025	0,00025	0,7				
Y 0,00236 0,00063 0,00073 0,00072 0,2 Zn 0,00123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	V	0,00359	0,00952	0,00281	0,00278	2				
Zn 0,00123 0,00498 0,00146 0,00146 3 Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	γ	0,00236	0,00063	0,00073	0,00072	0,2				
Zr 0,00443 0,02326 0,00163 0,00451 15 Coeficientes de correção	Zn	0,00123	0,00498	0,00146	0,00146	3				
Coeficientes de correção Compostos Alpha Alpha Alpha SiO2 Al2O3 Fe2O3 SiO2 0,9425 Al2O3 Al2O3 -0,6193 -0,6193 Fe2O3 -0,2771 -0,2771 TiO2 -0,0461 0,8639 MgO 0,0461 0,8639 Na2O -0,8725 -1,3688	Zr	0,00443	0,02326	0,00163	0,00451	15				
Coeficientes de correção Alpha Alpha Alpha SiO2 Al2O3 Fe2O3 SiO2 Fe2O3 SiO2 SiO3 SiO3 SiO3 SiO3 SiO3 SiO2 SiO2 SiO2 SiO2 SiO3 SiO2 SiO3										
Compostos Alpha Alpha Alpha SiO2 Al2O3 Fe2O3 SiO2 0,9425 Al2O3 -0,6193 Fe2O3 -0,2771 TiO2 - CaO 1,30930 MgO 0,0461 Na2O -0,8725 -1,3688 -	Coeficientes	de correção)							
SiO2 Al2O3 Fe2O3 SiO2 0,9425 - Al2O3 -0,6193 - Fe2O3 -0,2771 - TiO2 - - CaO 1,30930 - MgO 0,0461 0,8639 Na2O -0,8725 -1,3688	Compostos	Alpha	Alpha	Alpha						
SiO2 0,9425 Al2O3 -0,6193 Fe2O3 -0,2771 TiO2		SiO2	AI203	Fe2O3						
Al2O3 -0,6193 Fe2O3 -0,2771 TiO2	SiO2		0,9425	Ú.						
Fe2O3 -0,2771 TiO2	Al203	-0,6193								
TiO2	Fe203	-0,2771	-							
CaO 1,30930 MgO 0,0461 0,8639 Na2O -0,8725 -1,3688 K2O 0.8271	TiO2									
MgO 0,0461 0,8639 Na2O -0,8725 -1,3688 K2O 0.8721	CaO	1,30930								
Na2O -0,8725 -1,3688	MgO	0,0461	0,8639	6%	6					
K20 0.8271	Na2O	-0,8725	-1,3688	e	5 2					
	K20	0,8271								
MnO -0,8563	MnO	196	1	-0,8563						
P2O5 -0,6191	P205	-0,6191								



Figura 1: curva de regressão linear de Si, Cu, Ni.

Teores de silício e alumínio estão sujeitos a maiores desvios causados principalmente por dificuldades em se obter o mesmo grau de moagem em amostras com diferentes constituições mineralógicas.

A qualidade do resultado analítico pode ser verificada através da comparação do resultado de um padrão internacional com o resultado obtido no LAMIR (tabela 4).

Tabela 4- Comparação entre o resultado LAMIR de uma
amostra analisada nos laboratórios da China (Research Institute
of Geology, State Administration of Building Materials

				It	idus	(try).							
Compostas	SiO2	AI203	Fe203	TiO2	CaO	MgO	Na2O	K20	MnO	P205	P.F	Ba	Br	CI
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	%	(ppm)	(ppm)	(ppm)
Analise LAMIR	48,93	26,30	9,79	1,79	0,09	0,51	0,053	0,75	0,04	0,141	+1.01	355	12	36
Analise China	47,41	25,33	8,98	1,68	0,07	0,48	0,05	0,79	0,03	0,14	11,41	214	12	76
RMS da calibração %	2,679	0,422	0,245	0,035	0,049	0,102	0,010	0,081	0,014	0,003	UD ppm	38	1	8
Compostas	Ca	Cr	Cu	Ga	Nb	Ni	Pb	S	Sr	Th	V	γ	Zn	Zr
	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)										
Analise LAMIR	7	154	71	33	35	25	31	88	102	14,4	199	26	60	627
Analise China	26	178	78	27	33	34	25	139	109	17	200	28	51	740
LID ppm	10	9	4	3	10	5	2	6	1	0,7	2	0,2	3	15

A capacidade analítica para grandes lotes de amostras pode ser realizada com rotinas rápidas, e baixos custos de preparação. A Fluorescência de raios X comparada com Absorção Atômica e Plasma de Indução é uma técnica instrumental rápida e atinge os objetivos propostos para análise química de solos em mapeamento geoquímico temático.

- Jenkis, R; De Vries, J.L.. Pratical X Ray Spectrometry, The Macmillan Press Ltd 1983.
- De Boer, D.K.G., Calculation of X-Ray Fluorescence intensities from Bulk & Multilayers samples. X-Ray Spectrometry. Vol 19, 145-154-1990.
- Mori, P.E.; Reeves, S.; Correia, C. T. e Haukka, M. Development of a fused glass disc XRF facility and comparation with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociencias, São Paulo University. Revista Brasileira de Geociências. 29(3): 441-446, setembro de 1999.



PARTIÇÃO DE HG ENTRE AS FRAÇÕES PARTICULADAS E DISSOLVIDAS DA COLUNA D'ÁGUA DA BACIA INFERIOR DO RIO PARAÍBA DO SUL, RJ, BRASIL.

Marcelo. G. Almeida¹, Carlos E. Rezende¹ e Cristina M. M. Souza¹

1. Universidade Estadual do Norte Fluminense - Laboratório de Ciências Ambientais, Centro de Biociências e Biotecnologia -. Av. Alberto Lamego, 2000, Horto, Campos dos Goytacazes, RJ, CEP: 28015-620 Brasil. marcelo@uenf.br, cristal@uenf.br.

Palavras-chave: mercúrio, ultrafiltração, coeficiente de partição e Rio.

INTRODUÇÃO

O transporte de massas d'água e partículas por rios é uma importante forma de migração do mercúrio (Mason & Sullivan, 1998). A partição do material particulado em suspensão em relação ao tamanho de partícula consiste em uma importante ferramenta para se melhorar o entendimento dos mecanismos associados com o transporte de metais em ambientes aquáticos (Barbiarz et al., 2001). A distribuição das espécies de Hg entre as fases particulada, coloidal e dissolvida afeta a toxidade, transporte e absorção pela biota de Hg em águas naturais (Guo et al., 2001). Em adição, colóides têm sido identificados como importantes vetores de transporte de contaminastes em águas naturais, com razoáveis tempos de residência na coluna d'água, antes de sua coagulação e sedimentação ocorrerem (Barbiarz et al., 2000). O fracionamento do MPS por ultrafiltração foi proposto devido à dificuldade do isolamento dessas partículas sem o risco de se contaminá-las. A utilização de ultrafiltradores permite a determinação da concentração de Hg e outros elementos, em várias frações do particulado e dissolvido através de um mecanismo de recirculação, que concentra o material de diâmetro de partícula maior que aquele do poro do cartucho. Após a secagem por liofilização, das frações de interesse isoladas, é possível ter acesso às concentrações dos elementos de interesse por meios tradicionais, como a determinação de Hg, após digestão adequada, no ICP-AES com acessório gerador de vapor a frio (Barbiarz et al., 2001). O Rio Paraíba do Sul é um corpo hídrico de vital importância sócio - econômica para os Estados do Rio de Janeiro e São Paulo. A porção inferior da sua Bacia de drenagem esta localizada nesta região e compreende o trecho entre a cidade de Itaocara e a desembocadura deste próxima a localidade de Atafona. As principais fontes antropogênicas de Hg nessa região no passado estavam relacionadas à ação do garimpo (Rios Pomba e Muriáe) e a utilização de fungicidas organomercurial nas plantações de cana-de-açúcar. O objetivo do presente estudo é verificar através da ultrafiltração quais entre as frações isoladas são mais importantes no transporte de Hg nos períodos de alta e baixa vazão do Rio.

MATERIAIS E METODOS

Foram realizadas duas coletas de água na estação de Campos dos Goytacazes em julho/2001 e janeiro/2002 com o objetivo se fazer um fracionamento da água por ultrafiltração (Figura 1). Usualmente, a separação das frações do material particulado em suspensão e do dissolvido em rios é feita pela passagem da amostra através de malha de porosidades distintas. Desta forma, o MPS que fica retido na peneira de 63 μ m é denominado Material particulado grosseiro (MPG). Recentemente, com o advento dos equipamentos ultrafiltradores, a água remanescente deste peneiramento pode ser ainda separada em varias frações (material particulado fino MPF - 63<d<0,1 μ m, material dissolvido ultrafiltrado concentrado DC - 0,1 μ m <d <0,001 μ m=1000Da e material dissolvido ultrafiltrado permeado (DP) -menor que 0,001 μ m=1000Da).

As amostras coletadas foram submetidas a ultrafiltração no aparelho "Milipore Proflux M12" (Tangential Flow Filtration System), com cartuchos "Hollowfiber" tipo H5PO1 da Amicon de 0,1µm e "Spiral" tipo S10y1 da Amicon de 1.000 Dáltons. Inicialmente, utiliza-se o cartucho de 0,1µm para separar o material particulado fino (MPF - 63<d<0,1µm) que é retido e concentrado. A água que passou pelo cartucho de 0,1µm origina duas novas frações através de sua passagem no cartucho de 1.000 Dáltons de peso molecular (equivalente a 0,001µm). O material anteriormente ultrafiltrado (menor que 0,1µm), foi retirado e concentrado, formando uma terceira fração, a fração de material dissolvido ultrafiltrado concentrado (DC - 0,1µm <d <0,001µm). A água remanescente desta ultrafiltração é a quarta fração denominada de material dissolvido ultrafiltrado permeado (DP) (menor que 0,001µm). Estas frações receberam essas denominações a partir de adaptações da nomenclatura descrita por Hedges et. al. 1994. (Figura 7). As frações particuladas e dissolvidas obtidas através do peneiramento foram liofilizadas para posterior análises.

A metodologia química para a determinação de mercúrio total descrita por Bastos et al., (1998) foi realizada em triplicata com coeficiente de variação abaixo de 10%. A uma alíquota de 1,0g de amostra adiciona-se 2ml de água Mili-Q e 5 ml de água régia (3 HCl: 1 HNO₃), aquece-se em banho-maria a 60° C durante 5 minutos. Depois de esfriar, adiciona-se 5ml de água Mili-Q e 10 ml de solução de KMnO₄ a 5%, e aquece-se novamente em banho-maria a 60° C durante 15 minutos. Espera-se esfriar e titula-se com uma solução de cloridrato de hidroxilamina a 12%. Filtra-se em papel Whatman 40. Finalmente, afere-se com água mili-Q até 25 ml.





Figura 1: Estação de amostragem de água na porção inferior do Rio Paraíba do Sul (Campos dos Goytacazes-RJ).

Hg partice	ılado	Hg dissolvido					
P	ARTICULADO		DISSOLVIDO				
(Bic	omassa viva e detritos)	CODU _{CONCENTRADO} + CODU _{PERMEADO}					
 Zôo e Fitoplâncton Material Grosso em Suspensão 	 Zôo e Fitoplâncton Material Grosso em Suspensão Zôo e Fitoplâncton Material Fino em Suspensão 		- Moléculas Orgânicas Complexas - Ácidos Húmicos e Fúlvicos - Proteínas - Colóides	 Moléculas Orgânicas Simples Aminoácidos Hidrocarbonetos Carboidratos Herbicidas Pesticidas 			
63	μm 0,1	1µm					
MPS GROSSEIRO (MPG – d>63µm)	MPS FI (MPF – 63<0	NO ł<0,1µm)	DIS (DC-0,1µm (d<0,001µr	SOLVIDO 1<). (DP - n) d<0,001µm)			

Figura 2: Quadro descritivo das frações obtidas pelo peneiramento e pela ultrafiltração. Material particulado grosseiro (MPG-d>63 μ m), material particulado fino (MPF - 63<d<0,1 μ m), material dissolvido ultrafiltrado concentrado (DC - 0,1 μ m <d <0,001 μ m) e material dissolvido ultrafiltrado permeado (DP) (< 0,001 μ m). Adaptado de Hedges *et. A.*, 1994.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As frações do particulado isoladas a partir da ultrafiltração apresentaram a seguinte relação hierárquica de concentrações de Hg em base massa (m/m): (dissolvido concentrado)=470-740,2ng.g⁻¹ (moléculas orgânicas complexas como ácidos húmicos e fulvicos e proteínas) >

Mps fino =190,0 - 269,0 ng.g⁻¹ (Zoôplancton, fitoplâncton, colóides (FeOOH) e argila) > MPS grosseiro=124,5 - 139,1 ng.g⁻¹ (zoôplancton, fitoplâncton, areia fina, fragmentos de vegetais) (Figura 3). A afinidade do Hg pela fração considerada dissolvida concentrada, se deve provavelmente



ao grande número de ligantes nessas macro-moléculas orgânicas. As concentrações de Hg em base volumétrica (m/v) nas frações do particulado isoladas a partir da ultrafiltração foram: Mps fino (63<d<0,1µm)= 1,26-20,1ng.L⁻¹>Dissolvido concentrado $(0,1\mu$ m<d $<0,001\mu$ m)=0,337-0,424 ng.L⁻¹ > MPS grosseiro (d>63µm)= 0,163-0.381ng.L⁻¹ (Figura 3). Entre as frações obtidas no fracionamento do material particulado em suspensão observou se que, tanto para a coleta da estação de cheia como a de estação seca, a fração mais importante para o transporte de Hg é o MPS fino (63>d>0,1µm) que foi responsável respectivamente por 68% a 97% do transporte de Hg. Esse comportamento foi verificado, mesmo sendo as concentrações de Hg (m/m) do MPS fino intermediárias entre o MPS grosseiro e dissolvido concentrado, se apresentando como a fração de maior concentração em base volumétrica e de maior importância no transporte do Hg no canal fluvial.



Figura 3: Concentração de Hg nas frações isoladas através da ultrafiltração

Roulet (2001) demonstrou que o MPS fino (neste caso representado pela fração $0,7>d>63\mu$ m) para o rio Amazonas e Tapajós representa de 40 a 90% do total da concentração volumétrica de Hg (0,6-29,7ng. L⁻¹) na coluna d'água, sendo também para esse ambiente fluvial a fração mais importante no transporte desse elemento (Tabela 1).

fração dissolvida concentrada А (0,1µm<d<0,001µm) deste estudo de acordo, com sua faixa de tamanho de partícula, pôde ser enquadrada como representante da fração coloidal e apresenta também uma importância relativa para a concentração de Hg na coluna d'água, uma vez que a concentração de Hg em peso foi a que apresentou maiores concentrações, quando em julho de 2001 janeiro de 2002 foram responsáveis e respectivamente, por 22% e 1,6% do Hg na coluna d'água.

Roth et al. (2001) estudaram a distribuição de mercúrio na fração dissolvida ($d<0,005\mu$ m) e coloidal (2μ m< $d<0,005\mu$ m) da coluna d'água do rio Sacramento (bacia de drenagem localizada na região centro-norte dos USA, Califórnia), utilizando-se de um equipamento de ultrafiltração. Para a fração dissolvida foram observadas concentrações entre 0,4 e 2,4ng.lL⁻¹, enquanto para a fração coloidal foram verificadas concentrações entre 0,4 e 81ng.L⁻¹, indicando que a fração coloidal desempenha um papel relevante para o transporte de Hg para esse ambiente (Tabela 1).

Barbiaz *et al* (2001) utilizando também a técnica de ultrafiltração isolaram e determinaram a concentração de

Hg nas fases particulada (d>0,4 μ m), coloidal (0,4 μ m-0,01 μ m) e dissolvida (d<0,01 μ m) de corpos hídricos do Meio-oeste (Minnesota, Michigan e Wisconsin) e sudoeste (Geórgia e Florida) dos EUA (Tabela 1). De acordo com os resultados em base volumétrica, a fase coloidal pode chegar a até 70% do Hg dissolvido total (d<0,4 μ m) na coluna d'água. Nesse estudo a concentração média em base massa de Hg coloidal foi 28 a 338ng.g⁻¹, o que segundo o autor corresponde à concentração de sedimentos não contaminados das respectivas bacias de drenagem respectivas.

Tabela 1: Concentrações de Hg em base volumétrica em
frações isoladas por tamanho de partícula na coluna d'água de
rios do Mundo

rios do Mundo.									
Área de estudo	MPS	MPS fino	Dissolvido	Fonte					
	grosseiro	(63 <d<).< td=""><td>concentrado</td><td></td></d<).<>	concentrado						
	(d>63µm)	(0,1µm)	(0,1µm <d<0,< td=""><td></td></d<0,<>						
	(ng. L ⁻¹).	$(ng. L^{-1}).$	001µm) (ng.						
			L^{-1}).						
RPS - Campos	0,163-0,381	1,26-20,1	0,337-0,424	Este					
				estudo					
Sacramento	-	-	0,4 e 81*	Roth et al					
River				(2001)					
Rio Tapajós	-	-0,6-		Roulet et					
		29,7**		al (2001					
Baptism River		0,1-0,8***	4,4-8,5****	Babiarz et					
				al (2001)					
East Creek		0,1***	1,6****	Babiarz et					
				al (2001)					
Everglades		2.9-8.6***	0,6-1,9****	Babiarz et					
				al (2001)					
Fish Creek		0,3-17,5***	0,1-1,7****	Babiarz et					
				al (2001)					
Hendrie Creek		2,4***	0,4****	Babiarz et					
				al (2001)					
Presque Isle		0,2-2,8***	0,3-5,3****	Babiarz et					
River				al (2001)					
Tahquamenon		0,4-5,4***	0,9-2,7****	Babiarz et					
River				al (2001)					
* fração poloido	1 0 005 (1 2)			1. (2					

* fração coloidal 0,005<d<2μm ;**mps fino entre 0,7 >d>63μm; e ***MPS d>0,4μm d>0,4μm ****fração coloidal 0,4<d<0,01μm.

Guentzel *et al.* (1996) que trabalharam com o isolamento de várias frações através de uma ultrafiltração tangencial e a determinação de suas respectivas importâncias para o transporte de Hg no estuário do Rio Ochlockonee, Newfoundland, Canadá, observaram que entre 35 e 87% do Hg total dissolvido ($d<0,4\mu$ m) era fornecido pela fração coloidal ($0,4>d>0,001\mu$ m). E segundo este estudo, a modelagem do equilíbrio da especiação de Hg suporta a especulação que o Hg coloidal tende a ser associado aos grupos funcionais tiol do carbono orgânico coloidal.

Stordal *et* al. (1996), que trabalharam em três estuários do Texas, revelaram que entre 12 e 93% do Hg total dissolvido se apresentava na forma coloidal ($0,4>d>0,001\mu$ m). Em adição, Cai et al. (1999) que trabalharam com o fracionamento de Hg em águas superficiais do Everglades, Florida, USA concluíram que para sua área de estudo, a fração coloidal ($0,22<d<0,003\mu$ m) representa em torno de 90% do Hg total dissolvido ($d<0,22\mu$ m), comparado ao Hg dissolvido verdadeiramente ($d<0,003\mu$ m) encontrado.

Como na maioria dos casos observados na literatura, a fração dissolvida concentrada $(0,1\mu m < d < 0,001\mu m)$ (coloidal) representa a maior parte do Hg da fração dissolvida usual (d<0,4µm) (Barbiarz *et al.*, 2001; Choe & Gill, 2001). Optou-se por determinar o coeficiente de partição (Kd) sendo esta mais uma forma de se verificar a extensão da associação de Hg ao particulado, segundo a fórmula:

Kd(Hg) (ml.g⁻¹)=Hgp(ng.g⁻¹)/Hgd(ng.l⁻¹),

Hgp= Hg associado ao MPS grosseiro (d> 63μ m)+ Hg associado ao MPS fino ($63 < d < 01\mu$ m), e Hgd= Hg associado ao dissolvido concentrado (fração coloidal - 0,1 μ m<d<0,001 μ m).

O coeficiente de partição Kd (Hg) (ml.g⁻¹) esteve entre $10^{5.96}$ e $10^{5.98}$ com média de logKd(Hg)=5,97. Esses valores são da mesma ordem dos reportados por Quémerais et al. (1998) (4,5-6,5 ml.g⁻¹) no rio St. Lawrence (Quebec-canada), Barbiarz et al. (2001) (3,9-6,4 ml.g⁻¹) no Everglades, USA e Choe & Gill, (2001) (4,6-5,2 ml.g⁻¹) no rio Trinity e Bahia Galveston, Texas. Indicando que no RPS, assim como nos outros rios citados, o Hg preferencialmente tende a ser transportado associado ao MPS na coluna d'água.

Em adição, Choe & Gill (2001), determinaram as três variações do coeficiente de partição: Kd (o tradicional, considerando as concentrações de Hg do particulado ($d>0,45\mu$ m) e do filtrado ($d<0,45\mu$ m)), Kp (levando em conta as concentrações de Hg do particulado ($d>0,45\mu$ m)) e do dissolvido verdadeiro ($d<0,001\mu$ m), e o Kc (considerando as concentrações de Hg coloidal ($0,45\mu<d<0,001\mu$ m) e dissolvido ($d<0,001\mu$ m)). Seus resultados mostraram que Kc> Kp > Kd, indicando que o Hg tem uma maior afinidade pelos colóides naturais que são mais ricos em matéria orgânica do que o MPS que são mais ricos em minerais inorgânicos.

CONCLUSÃO

A observação dos resultados permite afirmar que a fração majoritária para o Hg em base volumétrica na coluna d'água é o MPS fino, onde em julho de 2001 e janeiro de 2002 foi responsável respectivamente, por 68% e 97% do Hg na coluna dágua, sendo essa fração a mais importante no transporte desse elemento (Tabela 26).

Pôde-se concluir que apesar de conveniente e geralmente uma prática necessária, o uso de filtro com diâmetro de poro nominal de 0,4 μ m para se distinguir a fração particulada da dissolvida, se encorre na superestimação da fração dissolvida verdadeira. O filtrado (d<0,4 μ m) geralmente contém colóides em adição as verdadeira espécies da fase dissolvida podendo mascarar os resultados de transporte e modelos de bioacumulação.

REFERÊNCIAS

- Barbiaz, C. L.; Hurley, J. P.; Hoffman, S. R.; Andren, A. W.; Shafer, M. M. & Armstrong, D. E. (2001). Partitioning of total mercury and methyl mercury of the colloidal phase in fresh waters. Environmental science and technology, vol. 35, n° 24: 4773-4782.
- Barbiarz, C. L.; Hurley, J. P.; Krabbenhoft, D. P.; Gilmour, C. and Branfireun, B. A. (2003). Application of ultra filtration and stable isotopic amendments to field studies of mercury partitioning to filterable carbon in lake water and overland runoff. The Science of the total Environment, 304: 295-303.
- Bastos W.R., Malm O., Pfeiffer W.R. & Clearly D. (1998). Establishment and analytical quality control of laboratories for Hg determination in biological and geological samples in the Amazon, Brazil. Ciência e Cultura. 50(4): 255-260.
- Choe, K. Y. & Gill, G. A. (2001). Isolation of colloidal monomethyl mercury in natural waters using cross-flow ultrafiltration techniques. Marine Chemistry, 76: 305-318.
- Guentzel, J. L; Powell, R. T; Landing, W. M. & Mason, R. P. (1996). Mercury associated with colloidal material in na estuarine and na open-ocean environment. Marine Chemistry, 55: 177-188.
- Guo, L. D.; Hunt, B. J.; Santschi, P. H.; Ray, S. M. (2001). Environmental science technology. 35: 885-893.
- Hedges, J. I.; Cowie, G. L. and Richey, J. E. (1994). Origins and processing of organic matter in the Amazon River as indicated by carboydrates and amino acids. Limnology and oceanography, 39 (4): 743-761.
- Mason, R.P & Sullivan, K. A. (1998). Mercury and Methyl mercury transport through on urban watershed. Wat. Res., 32(2): 321-330.
- Roth, D. A.; Taylor, H. E.; Domagalski, J.; Dileanis, P.; Peart, D. B.; Antweiler, R. C.; Alpers, C. N. (2001). Distribution of Inorganic mercury in Sacramento River water and suspended colloidal sediment material. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 40, 161-172.
- Roulet, M.; Lucotte, M.; Canuel, R.; Farela, N.; De freitos Goch, Y G.; Pacheco Peleja, J. R.; Guimarães, J. R. D.; Mergler, D. and Amorim, M. (2001). Spatio-temporal geochemistry of mercury in waters of Tapajós and Amazon rivers, Brazil. Limnol. Oceanogr. 46: 1141-1157.
- Stordal, M. C; Gill, G. A; Wen, L. S; & Santschi, P. H. (1996). Mercury phase speciation in the in the surface waters of three Texas estuaries: importance of coloidal forms. Limnol. Oceanogr. 56: 679-682.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer ao CNPq, FAPERJ pelo suporte financeiro e ao Laboratório de Ciências Ambientais pela utilização de sua estrutura logística e analítica.





DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM SEDIMENTOS DE AÇUDES DA CIDADE DE BELO JARDIM-PE

Paiva, A.C.¹, de Lima, E.S.², Santos, M.L.F.³. e. Pereira, J.C. A⁴

1. Centro Regional de Ciências Nucleares, Av. Prof. Luis Freire, 01, CDU-Recife-PE - acpaiva@cnen.gov.br

2. Departamento de Geologia, UFPE, Av. Acad. Helio Ramos, S/N, CDU, Recife, PE <u>-delima@ufpe.br</u>.

3. Departamento de Engenharia Civil-UFPE, Av. Acad. Helio Ramos, S/N, CDU, Recife, PE -flor@ufpe.br.

4. Centro Regional de Ciências Nucleares, Av. Prof. Luis Freire, 01, CDU-Recife-PE - jcarlos@cnen.gov.br;

Palavras-chave: Chumbo, sedimentos, absorção atômica.

O município de Belo Jardim localiza-se no agreste pernambucano a 186 km do Recife. A cidade representa um importante pólo econômico para a região e destaca-se como um importante pólo industrial de produção e reparo de baterias chumbo-ácidas, atividade desenvolvida desde 1957.

Belo Jardim é drenada por rios que formam a bacia do rio Ipojuca, cujo curso principal localiza-se na porção sul do município, com direção oeste-leste. A sub-bacia do rio Bitury, que corta o centro urbano da cidade e faz parte do sistema hidrográfico do rio Ipojuca. Na região foram construídas as barragens nestes dois rios, com o intuito de melhorar o abastecimento de água, a produção de pescado, a irrigação e a perenização.

A leste do centro urbano de Belo Jardim localiza-se a lagoa Inhaúma, perene, recebe influência do rio Bitury quando há transbordamento deste. Na mesma direção, ocorre uma acumulação, denominada Raiz, que corta propriedades particulares, sendo utilizado para irrigação de culturas diversificadas e consumo animal.

Além destes, destaca-se, o açude localizado numa propriedade particular denominada fazenda João Guerra, a qual situa-se próxima a supostas fábricas de reciclagem de baterias, assim como uma fábrica de munição que utiliza chumbo como matéria prima.



Figura 1. Posicionamento dos recursos hídricos na cidade de Belo Jardim, PE.

Durante o processo de fabricação de baterias há riscos de contaminação ambiental devido à emissão de efluentes para as regiões externas da área de produção atingindo todos os componentes ambientais. Além disso, os recursos hídricos da região são utilizados como receptores de efluentes domésticos e industriais. Devido a isto existe a preocupação de contaminação ambiental causada por efluentes industriais contendo chumbo, decorrente das atividades desenvolvidas na região.

sedimentos de fundo constituem Os um compartimento importante na avaliação da intensidade e formas de impactos a que os ecossistemas aquáticos estão submetidos, por serem considerados transportadores e possíveis fontes de contaminação destes ecossistemas, pois podem liberar o chumbo para a coluna d'água, afetando a qualidade e originando a bioacumulação e transferência do metal nas cadeias tróficas (Forstner, 1987: Charlle, 2002). Dessa forma, a determinação da concentração de Pb em sedimentos permite avaliar a susceptibilidade à contaminação a que a água está sujeita. A exposição humana ao chumbo ocorre através da ingestão direta da água contaminada ou do preparo de alimentos com esta água

Dada à gravidade dos riscos que os sedimentos contaminados por chumbo representam aos ecossistemas aquáticos, e que há mais de 40 anos atividades industriais desenvolvidas na cidade de Belo Jardim utilizam este metal, este trabalho tem como objetivo determinar a concentração deste contaminante em sedimentos de fundo dos reservatórios da região a fim de avaliar suas influências nos ambiente aquático, e monitorar sua exposição ao homem.

METODOLOGIA

Foram selecionados 10 pontos de coleta nos açudes descritos anteriormente. Sendo coletada uma amostra por ponto.

Os sedimentos foram coletados em colunas de aproximadamente 30 cm, usando-se testemunhadores de PVC. Ainda em campo os sedimentos foram fracionados em perfis de aproximadamente 2,0 cm. No laboratório as amostras foram peneiradas a úmido em peneiras de aço com 63 m de abertura de malha, secas em estufa a 105° C e trituradas em almofariz (Lima *et* al, 2001).

As amostras (0,25 g) foram digeridas em forno microondas (Mars-5 CEM), por dois procedimentos distintos: primeiro por um processo de digestão total utilizando-se uma mistura de 9ml de HNO₃ e 3ml de HF, e por um processo de lixiviação com 8mL de água régia (3HNO₃+HCl) (Dornelles, 2000).

As concentrações de chumbo foram determinadas, utilizando-se a técnica de espectrometria de absorção



atômica por chama (FAAS), equipamento GTA 110 Varian. Os resultados foram expressos em mg/kg em peso seco.

Também foram determinados gravimetricamente, os teores de matéria orgânica nos perfis de sedimentos, visto que diferentes formas desta, podem conter Pb através de processo de sorção, complexação ou de bioacumulação.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com o gráfico de correlação entre as concentrações obtidas para o chumbo pelos processos de digestão total e lixiviado, percebe-se que não há diferenças significativas nos resultados obtidos entre as metodologias de digestão utilizadas para a determinação de Pb nos sedimentos dos pontos estudados, e conseqüentemente a concentração de Pb encontrada nos sedimentos não faz parte da matriz silicatada.



Figura 2. Gráfico de correlação da concentração de Pb obtida por duas metodologias diferentes.

Os resultados da concentração de chumbo total, bem como os teores de matéria orgânica, determinados nos sedimentos de Belo Jardim são mostrados nos gráficos das figuras 3 e 4.



Figura 3. Gráfico do teor de matéria orgânica nos sedimentos de açudes de Belo Jardim, PE.

Existem valores orientadores para material dragado de rios, para disposição em ambientes aquáticos (CONAMA 2004). Nessa resolução são estabelecidos dois níveis baseados na probabilidade de efeito tóxico a organismos aquáticos. Esses níveis, para chumbo em sedimentos de água doce são: nível 1 (baixa probabilidade de efeitos adversos à biota) 35 mg/l (peso seco); nível 2 (provável efeitos adverso à biota) 91,3 mg/l (peso seco).



Figura 4. Gráficos das concentrações de Pb em sedimentos por profundidade nos açudes de Belo Jardim, PE.

Comparando-se as concentrações de Pb nos sedimentos estudados, com os valores estabelecidos pelo CONAMA observou-se que na maioria dos pontos a

amostra encontra-se extremamente impactada, sendo encontrados valores de Pb de provável efeito adverso aos organismos bentônicos.

Ao ser demarcado o ponto 1 na nascente do rio Bitury, era esperado que o valor determinado para o chumbo apresentasse uma concentração chamada de natural (*background*), ou seja; a faixa de concentração servisse como referência para comparação com outros locais amostrados, por se tratar de uma região conservada, onde não há indícios de influências industriais ou urbanas. Entretanto, foram observadas concentrações muito acima do estabelecido.

A nascente apresenta um comportamento distinto dos outros pontos, observa-se um decréscimo na concentração de Pb a partir dos 4 cm de profundidade, e voltando a aumentar a partir dos 8 cm, o que pode indicar uma parada na operação das fontes poluidoras que emitem o metal.

Tal informação poderia ser confirmada fazendo uso da técnica de datação. Além disso, também não há informações sobre a taxa de sedimentação dos corpos dágua estudado, dificultando assim a interpretação desses dados.

Além das nascentes, concentrações consideráveis do metal foram encontradas nos sedimentos da barragem do rio Bitury e lagoa Inhaúma, Nos gráficos que representam estes pontos, pode-se visualizar a diminuição da quantidade de chumbo com a profundidade. A semelhança do comportamento do metal nos sedimentos destes dois açudes confirma a ligação existente entre eles.

No açude da fazenda João Guerra foram encontrados concentrações de Pb extremamente altas nas primeiras frações de sedimento, evidenciando uma contribuição recente de emissão do metal na localidade.

A distribuição vertical do Pb apresenta correlação com a distribuição de matéria orgânica. Observar-se que as maiores concentrações de Pb encontram-se nos primeiros intervalos de profundidade, onde os sedimentos são ricos em matéria orgânica.

Os teores de matéria orgânica contida nos sedimentos estiveram na maioria entre 15 e 20%, sendo, considerados os substratos ricos em MO os que apresentam valores acima de 10% de peso seco (CETESB, 2001). Isto demonstra a contribuição de entrada do material de origem antrópica, tais como uso e ocupação do solo, despejos domésticos, industriais e agrícolas.

A barragem do rio Ipojuca, embora apresentasse maior teor de matéria orgânica nos sedimentos, apresentou menores concentrações de chumbo que os outros pontos. Tal fato pode ser atribuído à barragem ser muito recente.

No ponto que representa Raiz, percebe-se relevante diferença entre as baixas concentrações encontradas na superfície com os altos teores que ocorreram nos perfis mais profundos, indício que não existe mais o processo de poluição por chumbo deste corpo dágua. A contaminação por chumbo está muito inclinada para as margens NE do município, onde os valores elevados caracterizam região poluída, considerando haver uma predominância de ventos NNE na região, há indícios de dispersão atmosférica do metal.

CONCLUSÃO

Os sedimentos evidenciaram altos níveis de chumbo, oferecendo um grande risco ao ecossistema, pois este compartimento é capaz de deteriorar a qualidade da água desses ambientes, mesmo após a minimização ou mesmo término das emissões do poluente.

Existe uma tendência de maiores concentrações de chumbo no sentido nordeste da região, o mesmo sentido das direções dos ventos, o que pode indicar a existência de um processo de contaminação atmosférica por chumbo.

Diante dos dados observados pode-se afirmar que o chumbo encontrado nos sedimentos dos corpos dágua estudados está essencialmente ligado ao desenvolvimento urbano industrial da região. Não é possível, entretanto identificar individualmente as fontes poluidoras. Contudo, podem ser levantadas algumas hipóteses que o chumbo atmosférico origina-se de atividades em que há aquecimento do metal, ou que as escórias de óxidos de chumbo não utilizadas são descartada sobre a superfície do solo, resultando em uma fonte secundária desse metal na forma de particulado para o ar.

Os dados obtidos por esse trabalho trazem novos conhecimentos sobre a situação ambiental da área estudada no que se refere à presença de chumbo, constituindo-se de uma ferramenta para possíveis ações políticos administrativos na região.

- Challe, FMM. Trace metal concentrations in water, sediments and fish tissue from lake langanyika. The science of the total Environment, 115-121, 2002.
- Lima, Maria Carminati, Giacomelli, Maria Bertilia O., Stupp, Volnei et al. Especiação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) pelo método Tessier. Quím. Nova, nov. /dez. 2001, vol.24, no. 6, p.734-742.
- CETESB. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo / Dorothy C. P. [Casarini et al]. São Paulo: CETESB, 2001.
- Forstner. Applied Environmental geochemistry editado por Iain Thornton, Academic press Inc (London) 1987 – Forstner p. 395-419
- Dornelles, et al. Monitoramento de metais pesados na baía de Sepetiba - RJ - Brasil, com base em geoprocessamento Doutorado em Geografia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Brasil, 2000. 557p.



ANÁLISE DE OURO, PLATINA E PALÁDIO VIA FIRE ASSAY – UMA ABORDAGEM SUCINTA.

G.E. de Fernandes, E.L.C.N. Carvalho.

Lakefield Geosol Laboratórios Ltda, Rua São Vicente, 255 – Bloco B – Bairro Olhos d'Água, CEP: 30390-570 – Belo Horizonte – MG Brasil; geraldo.fernandes@lakefieldgeosol.com.br

Palavras-chave: Fire Assay, ICP, metais nobres.

INTRODUÇÃO

Fire Assay é um conjunto de análises químicas quantitativas em que metais são determinados em minérios e em produtos metalúrgicos com a ajuda de calor e reagentes químicos. O método é utilizado principalmente para determinação de ouro, prata, e metais do grupo da platina (Bugbee, 1946). Estima-se que este método seja conhecido a mais de 2000 anos.

O Fire Assay para metais nobres é baseado em 4 princípios:

- 1. Uma grande solubilidade destes metais em chumbo metálico fundido e suas insolubilidades na escória formada durante a fusão.
- 2. A diferença de densidade entre os dois líquidos, escória e chumbo fundidos, que permite a completa separação do metal precioso.
- 3. O fato de o chumbo poder ser praticamente todo removido por fusão oxidante, controlada, em recipientes porosos (copelas).
- 4. A diferença de solubilidade dos diversos tipos de metais em ácidos diferentes.

O processo de análise de metais nobres via Fire Assay oferece uma série de vantagens sobre os métodos que utilizam via úmida, dentre estas vantagens se destaca um tempo de análise reduzido, em torno de 4 horas enquanto por via úmida a análise demora mais de um dia; menor custo, resultados mais consistentes.

A mistura de reagentes utilizados na fusão é denominada fluxo. Os componentes do fluxo podem exercer uma ou mais funções durante a análise. Existem os reagentes ácidos, básicos e neutros, os redutores, os oxidantes, dessulfurizantes e sulfurizantes.

O método mudou pouco ao longo dos anos, e se resume basicamente em 5 etapas.

Pesagem e preparação da amostra: a amostra é pesada e misturada ao fluxo.

- 1. Fusão da amostra: a amostra é colocada em um forno ou mufla à temperatura e tempo adequados.
- 2. Separação do botão de chumbo: o botão de chumbo é separado da escória.
- 3. Copelação: o chumbo é oxidado e absorvido pela copela, onde se obtém o metal nobre.
- Digestão e quantificação: o metal nobre é solubilizado e quantificado por espectrofotometria. Para concentrações mais elevadas, a quantificação é realizada por gravimetria.

EXPERIMENTAL Reagentes e Materiais

Podem ser utilizados vários reagentes na confecção do fluxo. A utilização de um certo reagente depende da disponibilidade do mesmo e do tipo de matriz da amostra. Porém o fluxo precisa ter um equilíbrio entre os reagentes que desempenham papeis diferentes. A finalidade do fluxo é diminuir a temperatura de fusão do mineral e conter o chumbo que vai coletar o metal nobre. Abaixo segue os principais reagentes utilizados:

Litargírio: é o óxido de chumbo. É um dos principais reagentes do fluxo, se não o mais importante. Exerce um papel de oxidante e principalmente é o reagente que possui o chumbo que vai coletar o metal nobre. Agentes redutores: servem para reduzir óxidos, inclusive o litargírio.

- Sílica: é o principal e mais forte ácido utilizado em fire assay. A sílica forma silicatos com os óxidos metálicos, que são os principais componentes da escória.
- Carbonatos e bicarbonatos: são reagentes básicos consequentemente utilizados na confecção de fluxos alcalinos.
- Bórax hidratado ou anidro: é outro reagente ácido. É um dos principais responsáveis pela diminuição da temperatura de fusão.

Outros reagentes importantes são utilizados na digestão da pérola obtida na copelação. Segue abaixo a lista de alguns reagentes comumente utilizados:

Ácido nítrico: utilizado para análise de prata.

• Água régia: utilizado para análise de ouro, platina, paládio e ródio.

O processo necessita de recipientes resistentes a altas temperaturas, tais como:

- Cadinhos: recipientes feitos de material refratário, (alumino-silicatos, zirconita, e outros) utilizados para a fusão da amostra.
- Coquilhas: feitas de aço. Utilizadas para conter e separar os produtos da fusão. São em formato de cone.
- Copelas: Geralmente feitos de pó de osso e cimento Portland. Utilizadas na copelação (fusão oxidativa do botão de chumbo).

São necessários materiais para manuseio de amostras, e utilização dos fornos, tais como:

Garfos Pinças (de vários tamanhos) Martelos Pás



Além dos equipamentos necessários exclusivamente no fire assay são necessários equipamentos de um laboratório de análises químicas (béqueres, tubos de ensaio, espátulas, pipetas).

EQUIPAMENTOS

Fornos ou muflas: Podem ser utilizados fornos ou muflas, que utilizam diversas fontes de energia, para a fusão e copelação das amostras. Podemos citar eletricidade, gás, óleo, combustíveis sólidos, e misturas de combustíveis.

Equipamentos para preparação das amostras: britadores, estufas, moinhos e peneiras. Balanças: microanalíticas para gravimetria e analíticas para métodos espectroscópicos.

Atualmente, além dos equipamentos tradicionais, estão sendo utilizados espectrofotômetros de absorção atômica e também espectrofotômetros de emissão atômica por plasma (ICP). Estes equipamentos são utilizados para análise de traços.

PROCEDIMENTO

A primeira etapa do processo é a preparação física das amostras, na qual ocorrem a britagem, pulverização e quarteamento das mesmas de forma representativa e homogênea. De acordo com as especificações da análise é feito o peneiramento das amostras para alcançar a granulometria desejada.

Outra etapa preliminar é o estudo da composição do fluxo e a confecção do mesmo. O estudo da composição do fluxo pode ser feito das seguintes formas:

- Através de um estudo da composição da amostra: A composição da amostra é determinada por análises de difração e fluorescência de raios-x, absorção atômica, ou ICP.
- 2. Utiliza-se um fluxo neutro e a partir do resultado obtido para uma amostra piloto estimam-se as mudanças necessárias. Esta forma necessita uma boa experiência do responsável pela análise, porém é mais rápido e prático.

Após estas etapas preliminares a amostra é pesada (geralmente 15g, 30g ou 50g) e é adicionado fluxo à mesma, posteriormente, homogeneizada.

A próxima etapa é a fusão, que geralmente é feita em bateladas, dependendo da capacidade do forno. A temperatura e tempo de fusão dependem da composição da amostra, da composição do fluxo, e da capacidade calorífica do forno. Terminada a fusão é feita à separação física do botão de chumbo e da escória obtidos na etapa anterior.

A copelação é a próxima etapa, a qual o botão de chumbo é colocado nas copelas e posteriormente nos fornos (ou muflas) de copelação.

A etapa seguinte é a abertura ácida. Esta pode ser feita somente com ácido nítrico, para determinação gravimétrica de ouro e prata, ou para determinação espectrofotométrica de prata. Pode também ser utilizada água régia para determinação espectrofotométrica de ouro, platina, paládio e ródio.

A quantificação era feita, a princípio, por gravimetria, sendo a razão entre a massa inicial e a massa final após a copelação. Atualmente, estão sendo utilizadas várias técnicas espectroscópicas, tais como absorção atômica e ICP. A vantagem destas técnicas é o fato de terem limites de detecção melhores para os metais nobres, e também por analisarem outros metais nobres além do ouro e da prata. O ICP ainda apresenta a vantagem de analisar mais de um elemento simultaneamente. Porém possuem desvantagens tais como maior custo e o fato da análise gravimétrica ainda ser a melhor técnica para análise em altas concentrações (geralmente acima de 0,2%).

CONCLUSÃO

O método fire assay apesar de existir a muitos séculos ainda continua sendo o melhor método para dosar metais nobres.

Devido aos avanços tecnológicos em química analítica, geoquímica e áreas relacionadas, o método tem obtido cada dia resultados mais confiáveis, com limites de detecção melhores e custos mais baixos.

- Brito, E. F., *Determinação de Au, Pt, Pd Fire Assay em Solido.* Lakefield Geosol Laboratórios Ltda. Belo Horizonte, 2001.
- Bugbee, E.E., *A Textbook of Fire Assaying*, John Wiley & Sons, 3th Ed., New York, 1946.
- ISO 8402. Quality Vocabulary, 1994.
- Skoog, D.A., Holler, F. J., Nieman, T. A. Princípios de Análise Instrumental. Bookman, 5°. Ed., Porto Alegre, 2002.



NANOCRISTAIS DE SULFETO: OBTENÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES

Patrícia M. A. de Farias¹, Beate S. Santos², Lucila E. P. Borges³, Ricardo Ferreira⁴, Carlos L. Cesar⁵

1. Departamento de Biofísica e Radiobiologia – UFPE – pmaf@ufpe.br

2. Departamento de Ciências Farmacêuticas - UFPE - beate-santos@yahoo.com.br

3. Departamento de Geologia – UFPE – ester@ufpe.br

4- Departamento de Química Fundamental - UFPE - rferreira100@yahoo.com.br

5- Departamento de Eletrônica Quântica - UNICAMP - lenz@ifi.unicamp.br

Palavras-chave: minerais, semicondutores, emissão de luz, sonda luminescente.

INTRODUÇÃO

Dentre as diversas classes de minerais, do ponto de vista químico, vários são minerais semicondutores. Como exemplo podem ser citados os sulfetos: Galena (PbS -Isométrico), Esfalerita (ZnS-Isométrico) e Wurtzita (ZnS Hexagonal), dentre outros. Muitos minerais semicondutores possuem relevante importância econômica e podem ser obtidos em diversas escalas de tamanho. Partículas metálicas e de semicondutores cujo tamanho varia entre 2 e 10 nanômetros (1 nanômetro = 10⁻⁹ metros), compreendem uma classe de materiais que vêm despertando crescente interesse científico e aplicações nas mais diversas áreas [1].

Semicondutores obtidos em escala de tamanho de alguns nanômetros apresentam características físicoquímicas que não são encontradas em cristais macroscópicos dos mesmos. Este fato pode ser justificado em função de que em regime nanométrico, a maior parte dos átomos ou moléculas formadoras das partículas, encontra-se na superfície das mesmas, fazendo com que a energia livre do sistema seja bastante elevada se comparada à energia livre do mesmo sistema em escala macroscópica.

Cristais de semicondutores em escala nanométrica apresentam similaridade de tamanho com diversos tipos de moléculas, inclusive moléculas de importância biológica, como ácidos nucléicos e proteínas. Esta similaridade aliada a aspectos cinéticos e termodinâmicos (Farias *et* al, 2005), torna possível a integração entre áreas como física, química e nanotecnologia. Dentre estas, um aspecto que tem chamado a atenção de diversos grupos de pesquisa, é o fato de que nanocristais destes semicondutores são capazes de emitir luz em diversas regiões do espectro eletromagnético.

Uma característica intrinsecamente ligada à emissão de luz por nanocristais de semicondutores é o comprimento de onda de emissão sintonizável de acordo com o tamanho do nanocristal.

MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho, nanocristais de Sulfeto de Cádmio (CdS), cujo tamanho médio é de 9nm, e de Sulfeto de Chumbo (PbS) obtidos em meio aquoso foram preparados como descrito em [2]. Esses nanocristais foram caracterizados através de dados obtidos por difratometria de Raios-X (XRD), microscopia eletrônica. de transmissão convenciona (TEM), microscopia eletrônica de transmissão de alta-resolução (HRTEM), espectroscopia de absorção, espectroscopia de emissão via único fóton e via dois fótons. Simulações teóricas para crescimento de nanopartículas com predominância de formas cúbicas foram realizadas e comparadas com resultados de TEM e HRTEM. Simulações de padrão de XRD foram realizadas e comparadas com dados experimentais

RESULTADOS

Assim, nanocristais de um mesmo semicondutor, mas com diferentes tamanhos, quando excitados opticamente, emitem luz em diferentes comprimentos de onda, o que possibilita sua aplicação como sonda luminescente para as quais não existem equivalentes quanto à sua intensidade de emissão e fotoestabilidade. A figura 1 ilustra micrografia de transmissão convencional obtida de Sulfeto de Cádmio.



Figura 1- Micrografia de transmissão de alta resolução de nanocristal de Sulfeto de Chumbo.

A figura 2 ilustra emissão de Sulfeto de Cádmio (tamanho médio dos nanocristais: 5 nanômetros, emissão no azul; 9 nanômetros, emissão no verde).



Figura 2 – Emissão de nanocristais de Sulfeto de Cádmio, excitados por fonte ultravioleta, em meio aquoso. A emissão no azul corresponde a nanocristais de tamanho médio de 5nm a emissão verde corresponde a nanocristais de tamanho médio de 9nm.

- Patrícia M. A. de Farias, Beate S. Santos, Ricardo L. Longo, Ricardo Fereira, Carlos L. Cesar, CdS nanoparticles: structural and energetical correlations, Materials Chemistry and Physics, Vol 89, 21-27 (2005).
- D.V. Petrov, B.S. Santos, G.A.L. Pereira and C.M. Donegá, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002), p. 5325.


SEPARAÇÃO DE FE⁺² – FE⁺³ POR DICROMATOMETRIA EM AMOSTRAS GEOLÓGICAS

V.S. Bezerra, V.P. Ferreira e A.N. Sial

NEG-LABISE, UFPE, av. Acadêmico Hélio Ramos SN. Cidade Universitária, Recife - PE, CEP: 50 670-000 *e-mail* (villsb@bol. com.br).

Palavras-chave: dicromatometria, ferro, reações redox, análise química.

INTRODUÇÃO

Reações redoxes ocorrem em muitos processos naturais, dentre eles a fotossíntese, algumas reações do metabolismo celular e a combustão de derivados de petróleo. Essas reações também apresentam função crítica em vários sistemas geológicos. Muitos processos que ocorrem na superfície da terra estão intimamente ligados com o estado de oxidação de vários elementos químicos, como: carbono, enxofre, oxigênio, hidrogênio e ferro. Estudos mais recentes como, por exemplo, o estudo de Hebi et al (2005), tem procurado entender o estado de oxidação de rochas e minerais, elucidando as relações redoxes durante a sua cristalização.

O termo estado de oxidação não é muito entendido na literatura e isso causa um certo problema para o seu uso correto. Desta forma poderíamos apresentar duas das principais características do termo oxidação relacionada a aspectos geológicos. Primeiro o termo oxidação é usado para indicar o estado de valência de elementos químicos. Por exemplo, Fe⁺² significa o ferro divalente e Fe⁺³ significa o ferro trivalente. Segundo é usado para indicar o potencial químico do oxigênio, que pode ser medido em termo de fugacidade, no qual uma alta fugacidade de oxigênio ocorre principalmente em condições oxidantes, e a baixa fugacidade de oxigênio, implica em condições redutoras. Poder-se-ia unir os dois aspectos supracitados e estabelecer a seguinte relação: condições oxidantes favorecem a formação de Fe⁺³, enquanto que condições redutoras levam a formação de $Fe^{\bar{+}2}.$ Nem sempre esse comportamento é observado, pois a presença de outro elemento químico em adição ao ferro, exerce uma influência a mais na estrutura cristalina do mineral. Desta maneira, alguns minerais incorporam Fe⁺³ mesmo sob condições redutoras ou mesmo deixam de incorporar em condições oxidantes (McCammon, 2005).

Os métodos clássicos de determinação de espécies químicas vêm sendo gradativamente substituídos na química analítica por métodos automáticos como espectrometria de absorção atômica e espectrometria de fluorescência de raios X, muito mais eficazes, mas que analisam apenas o ferro total. No entanto a aquisição e manutenção desses equipamentos implicam em altos investimentos. Isto impossibilita um certo número de centros de pesquisa a dispor dos equipamentos mais eficientes para análises sofisticadas, o que resulta no uso de métodos analíticos tradicionais como os volumétricos.

Técnicas para medida do estado de oxidação de ferro têm sido melhoradas a cada dia, de modo a minimizar o efeito oxidante natural deste elemento. Dentre os métodos tradicionais para análise do teor de Fe⁺² em amostras geológica tem-se a dicromatometria (Kollthof, 1957) que utiliza o dicromato de potássio com padrão primário para a titulação do ferro reduzido, apresentando poucos interferentes e boa nitidez no ponto de viragem, e a Permangnimetria (Bacan, *et al* 1998), que utiliza o permanganato de potássio como oxidante. Apesar de ser um oxidante mais potente apresenta interferência do íon cloreto, não sendo tão eficiente para a separação de ferro em minerais.

Este trabalho visa mostrar a viabilidade da combinação das técnicas analíticas de fluorescência de raios X e a dicromatometria para medida de $Fe^{+2} e Fe^{+3}$ executados no NEG-LABISE/UFPE permitindo a separação satisfatória do ferro reduzido do oxidado, o que pode ser muito útil para aplicações geológicas.

MATERIAIS E MÉTODOS Análise de Ferro Total

As análises de ferro total e separação de Fe⁺² e Fe⁺³ foram realizadas no NEG-LABISE, no laboratório de Fluorescência de Raios X, Depto de Geologia, UFPE, e comparados com os resultados das análises químicas das mesmas amostras realizadas no laboratório GEOSOL.

Foi pesado um grama (1,000g) da amostra de rocha finamente pulverizada (200mesh) em uma balança analítica (METLER), misturadas a 4,0000g de tetraborato de lítio (PA) e fundida 1000graus em cadinho de platina em uma máquina de fundir da Claisse. A pastilha obtida na fusão foi utilizada para medir a concentração de ferro total nas amostras. Esta medida foi realizada através de análise quantitativa através da interpolação em uma curva de calibração, comparados com padrões internacionais em Espectrômetro de raios X (RIGAKU-RX 3000) munido com tubo de ródio. O teor de ferro oxidado na amostra foi mensurado através da subtração do ferro total medido no FRX e o valor de Fe⁺² obtido por volumetria.

Abertura e titulação da amostra para analise de Fe⁺²

Todos os reagentes foram de grau analítico; a água utilizada no preparo das soluções foi de-ionizada com auxílio de aparelho Nanopure.

Pesaram-se 2000±0,0002g de amostra de rocha finamente pulverizada (200meshes). Transferiu-se a mesma para um frasco plástico e tratou-se com 10ml de metavanadato de amônio x N, 8-10ml de ácido fluorídrico (PA). Após 48 horas, observou-se se a amostra se apresentava complemente dissolvida, em caso positivo, adicionou-se 60mL de ácido bórico 2.5%. No dia seguinte procedeu-se a titulação da amostra da



seguinte maneira: transferiu-se a amostra para um erlenmeyer de 250ml, lavando o frasco plástico com 120ml de ácido bórico, no qual adicionou-se 10ml de sulfato ferroso amoniacal 0,5N e 2ml de difenilamino sulfonato de bário 0,2% (solução indicadora), 5ml de mistura acida (ácido fosfórico 50% e ácido sulfúrico 50%) e titulou-se com dicromato de potássio 0,05N. A concentração de Fe⁺² na amostra foi mensurada através de cálculo baseado na diferença da quantidade de dicromato titulado na amostra e do titulado em um teste em branco (que continha todos os reagentes), utilizando a fórmula abaixo:

$$Fe^{+2} = (V_{\underline{ol}} A - V_{\underline{ol}} B) x[K_{\underline{2}}Cr_{\underline{2}}O_{\underline{7}}]x 7, 185,$$

Peso amostra

Onde: Vol A - volume de K₂Cr₂O₇ titulado na amostra VolB-volume de K₂Cr₂O₇ titulado no teste branco

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 abaixo mostra a comparação dos resultados da separação de Ferro oxidado e reduzido obtido trabalho (NEG-LABISE) e no GEOSOL. Para comparar estes resultados das análises de Fe^{+2} e Fe^{+3} , foi utilizado o teste T que é a principal e mais direta aplicação Gaussiana empregado para avaliação. Para o

teste T com (n-1) graus de liberdade, tem-se T= 3.13, o valor crítico de T tabelado é de 3,18 para 95% de confiança e desde que o valor encontrado é menor que o valor tabelado, conclui-se que não foram encontradas divergências significativas para os resultados apresentados. Com relação ao uso o dicromato de potássio como reagente titulante pode-se fazer as seguintes considerações: o dicromato de potássio pode ser obtido puro sendo estável até seu ponto de fusão e, portanto, um excelente padrão primário, portanto mais apropriado que o permanganato que não pode ser utilizado como padrão primário. O dicromato só é utilizado em meio ácido; sendo rapidamente reduzido, à temperatura ordinária, a um sal de cromo (III) verde. O dicromato não é reduzido por ácido clorídrico frio, desde que a concentração do ácido não exceda 1 ou 2 M. As soluções de dicromato são, também, menos reduzidas por matéria orgânica do que as de permanganato, e são estáveis sob a ação de luz. O dicromato de potássio é, portanto, valioso na determinação do ferro em minerais e rochas pode ser resumido a seguinte equação: .

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

Amostra	Fe ⁺² - LABISE %	Fe ⁺² GEOSOL %	Desvio padrão	Fe ⁺³ LABISE %	Fe ⁺³ GEOSOL %	Desvio padrão
MAN 20	0,70	0,60	0,071	2,50	2,80	0,212
MAN 23	0,87	0,84	0,021	3,10	3,20	0,071
MAN 22	0,89	0,79	0,071	1,96	2,19	0,162
MAN 11	0,90	0,75	0,107	2,20	2,50	0,212
MAN 8M	1,36	1,36	0,000	3,36	3,29	0,049
FL 12	0,8	0,6	0,141	4,92	5,04	0,084
FL 14	0,5	0,3	0,141	2,51	2,84	0,233

Tabela 1: Determinação de Fe⁺² e Fe⁺³ em minerais da Serra do Man, Terreno do Alto Pajeú–PE (Ferreira, 1999).

A cor verde devida aos íons Cr^{3+} formados pela redução do dicromato de potássio torna impossível garantir-se o ponto final de uma titulação de dicromato visualmente, então é importante a utilização de um indicador redox como o difenilaminsulfonato de bário, que foi usado na presença de ácido fosfórico impedindo a oxidação previa do ferro. $Fe^{+2} e Fe^{+3}$ são calculadas por diversos métodos, mas com uma certa imprecisão. O método de análise de $Fe^{+2} e Fe^{+3}$ aqui descritos, uma vez aplicados à análise de magnetita e ilmenita co-existentes (depois de separados com alto grau de pureza) permitirá a determinação da fugacidade de oxigênio pelo método de Buddington e Lindslay (1964).

Desde o trabalho clássico de Buddington e Lindslay (1964) sabe-se que é muito importante a determinação de Fe^{+2} e Fe^{+3} em magnetita e ilmenita co-existentes. Geralmente análise de ferro destes minerais é feita por microssonda eletrônica. Entretanto, as concentrações de

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq (processo 472506/2003-0) e a FINEP pelo apoio financeiro.V. S. Bezerra agradece ao



NEG-LABISE pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

REFERÊNCIAS

- Basset, J; Denney, R. C; Jeffery, G. H; Mendham, J. (revisores); *Vogel-Análise Inorgânica Quantitativa*, 4^a ed., Editora Guanabara: Rio de Janeiro, 1978, p. 262.
- Baccan, N; de Andrade, J. C; Godinho, O. E. S; Barone, J. S; *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 2^a ed., Editora Edgard Blücher: São Paulo, 1998, p. 193.
- Buddington, A F; Lindslay, DS. H., 1964. Iron-Titanium oxide minerals and synthetic equivalents. Jour. Petrology. 5(2): 310-357
- Ferreira, M. A F. Geoquímica e Petrogênese do Plúton de Serra do MAN, terreno Alto Pajeú, oeste de Pernambuco, NE do Brasil. Tese de Doutorado -UFPE. Centro de Tecnologia e Geociências, 1999.104p.
- Hebi, L; Lueking, D. R; Mihelcic, J. R; Peterson, K. Biogeochemical Analysis of Hidrogen sulfite removal by o lava-rock packed biofilter, Water Environment Research, 2005, vol 77, no. 2, pp179-186(8).
- Kollthof, I. M; Violeta, F. F; Belcher, R. Volumetric Analysis. Interscience Publishers. N. York Vol III, p. 39 1957.
- McCammon, C. The paradox of Mantle Redox. Science Magazine 2005, v. 308 no.5723, pp. 807-808.



IMPLEMENTAÇÃO DO MÉTODO DE CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA NO NEG-LABISE, UFPE PARA SEPARAÇÃO DE Rb e Sr PARA DETERMINAÇÕES ISOTÓPICAS

Bezerra; V. S; Sial, A. N., Ferreira, V. P.

NEG-LABISE, Dept. de Geologia, UFPE, C. P 7852, Recife, PE; 50670-000. villsb@bol.com.br; sial@ufpe.br; valderez@ufpe.br

Palavras-chave: geocronologia, isótopos de Sr, cromatografia.

INTRODUÇÃO

O grande interesse da comunidade científica na utilização sistemática de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr em geologia como a quimioestratigrafia em aplicações e Geocronologia isotópica incentivou o laboratório de Isótopos Estáveis, do departamento de Geologia da Universidade Federal de Pernambuco a implantar esta metodologia. Este labora-tório já possuía os equipamentos e artefato necessário para extração e análise isotópica de elementos leves (C, O, N, S, D/H). Surgiu a necessidade da ampliação de sua área de atuação com a implantação de um laboratório cromatográfico para a separação de Rb e Sr de grande importância em estudos geológicos.

A formação de recursos humanos foi permitida após um treinamento técnico de 80 horas no laboratório de Geocronologia da UNB / Brasília-DF. A aquisição de materiais para a montagem do laboratório de cromatografia de troca iônica para separação de Rb e Sr foi o ponto de partida para a implantação desta técnica no NEG-LABISE.

Inicialmente implantou-se a técnica de separação de Sr de rochas carbonáticas visando estudos que englobassem estratigrafia isotópica de Sr e, em seguida, implantou-se a técnica de separação de Rb - Sr em outras rochas. Vislumbramos implantar a técnica de separação dos elementos dos grupos terras raras, como Sm-Nd, pois do ponto de vista prático este método complementa o sistema Rb-Sr uma vez que permite a datação de rochas além de ser importante para estudos de evolução crustal, permitindo determinar períodos de acreção continental (Sato *et al*, 1995) entre outras coisas.

GENERALIDADES

A sistemática Rb - Sr tem sido utilizada para rochas ígneas, metamórficas e sedimentares buscando uma datação absoluta do tempo de formação ou de um particular evento ocorrido. Este método, entretanto, não se presta na maioria das vezes para precisar a idade de cristalização do magma. A razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr é utilizada para distinguir magmas derivados diretamente do manto daqueles derivados da crosta ou que incorporaram um importante componente crustal.

Um elevado número de pesquisadores tem utilizado a razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de rochas (meta) sedimentares carbonáticas para estudar a variação desta razão isotópica na água dos oceanos. Para isto é necessário que a rocha carbonáticas sedimentar seja quase puramente composta de calcita (ou aragonita convertida para calcita) e que

contenha o mínimo de argila ou minerais que contenham Rb e que poderiam Ter mudado a razão ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr desde o tempo de sua formação. Carbonatos dolomíticos ou dolomíticos em geral são difíceis de tratar e não oferecem bons resultados.

O NEG-LABISE tem executado trabalhos sistemáticos em rochas carbonáticas de diferentes idades geológicas com finalidade quimioestratigrafia de C e Sr. Em seguida detalhamos pormenorizadamente, a metodologia que utilizamos no NEG-LABISE.

METODOLOGIA

Separação de Sr de rochas carbonáticas

A técnica para a separação de Sr de rochas carbonáticas foi adaptado daquele utilizado no laboratório de Geocronologia da UNB e engloba os seguintes passos:

- a) A amostra em pó deve ser pesada (≈100mg) em balança analítica e colocada em um tubo de centrífuga; tratada com 03ml de ácido acético 4% e duplamente centrifugada por aproximadamente 3 minutos;
- b) 1ml do sobrenadante centrifugado é retirado e levado para secagem sob lâmpada infravermelha;
- c) Em seguida, são adicionados 02ml de HNO₃ 2,9 N, previamente padronizado.

Cromatografia de troca iônica

- a) As colunas de troca iônica foram preparadas a partir de tubos de teflon retrateis com 3mm/di. Às colunas foi adicionado 5mL de resina constituída de um pó de teflon, tipo Sr-Spec.
- b) A coluna é lavada com 10ml de HNO₃ 0,05N e equilibrada com 04ml do mesmo ácido na concentração 2,9N.01ml da amostra é então adicionada à coluna, no qual adiciona-se 06ml de HNO₃ 2,9N, que é desprezado.
- c) A adição de 3ml de ácido nítrico 0,05N coleta o Sr presente na amostra em frasco savilex e seco no sistema para secagem apropriado.

Separação de Rb e Sr em outros tipos de rochas Abertura da amostra

- a) Pesar cerca de 100mg da amostra em pó em frasco savilex;
- b) Adicionar o Spike combinado de Rb-Sr. A quantidade a ser pesada depende da amostra e da concentração do Spike; Quando só queremos a alíquota de Sr na amostra de rocha não é necessária a utilização de Spike, caso contrário, devem ser

observadas a quantidade mínima de amostra e spike para separação de Rb-Sr, pela técnica da diluição isotópica (Long, 1966), por exemplo: Para 80mg de granada, pesa-se 20mg de spike; para 100mg de plagioclásio, pesa-se 20mg de Spike, etc.

- c) Adicionar 04ml de HF e 250µl de HNO₃ (concentrados e destilados) fechar o frasco savilex e deixar em chapa aquecedora 70°C por 24h;
- d) Secar em lâmpada IV com frasco aberto e em seguida proceder a novo ataque com os mesmos ácidos anteriores, deixando-os em chapa aquecedora por mais 24h;
- e) Após nova secagem em lâmpada IV, Dissolver a amostra em HCl 6,0N, coloca-se o Savilex fechado em aquecimento de 70°C por mais uma noite;
- f) No dia seguinte observar a presença de resíduo. Em caso negativo, a amostra está pronta para ser passada pela coluna cromatográfica. Para isso são adicionadas as amostras 02ml de HCl 2,5N.
- g) A presença de resíduo indica a necessidade de novo ataque ácido.

Cromatografia de troca iônica

O processo de separação de Rb e Sr é relativamente simples e usa apenas uma coluna trocadora de íons.

- a) Utiliza-se uma coluna de quartzo com 8mm/di e altura de 150mm, preenchido com 120mm (aproximadamente 2,2g) de uma resina catiônica do tipo AG 50 W X 8 (200 a 400mesh). Esta coluna pode ser usada também para a separação de elementos terras raras importante para a implementação da metodologia do Sm/Nd.
- b) Após lavar a coluna com 10ml de HCl 2,5N, adiciona-se 1ml da amostra e espera-se desaparecer do bulbo da coluna.
- c) Lava-se o bulbo três vezes com 01ml do mesmo ácido colocado na amostra.
- d) Adiciona-se 29ml de HCl 2,5N. Coleta-se o Rb entre os 09 -17ml e Sr entre os 22 30ml.
- e) A coluna é regenerada com a passagem de 20ml de HCl 6,0N (pode-se coletar os ETR's para separação de Sm - Nd) e estocadas em solução fracamente ácida.

DETERMINAÇÃO DE RAZÕES ISOTÓPICAS DE ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr

A fração de Sr coletada é seca por exposição em frente a uma lâmpada infravermelho e em seguida enviada a um laboratório de geocronologia para determinação da razão isotópica ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr em espectrômetro de massa de fonte sólida.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reprodutibilidade na separação por troca iônica foi avaliada comparando-se os resultados obtidos da separação química realizada no NEG-LABISE com as realizadas no laboratório de Geocronologia da UNB.

A determinação isotópica de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr em carbonato é mais eficiente quando a amostra é inicialmente tratada com ácido acético de modo a separar o Sr presente no carbonato de outras impurezas oriundas de fases contaminantes. A próxima fase desta pesquisa será a utilização de um pré-tratamento na amostra com o sal acetato de amônio 1M, antes da dissolução com ácido acético de acordo com a metodologia sugerida por Bailey (2000), para isto serão utilizados amostras de carbonatos com diferentes graus de impureza.

Os resultados experimentais obtidos para ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr pelos métodos acima descritos indicam que os resultados para carbonatos Paleoproterozoico, Neoproterozoico, Cenozóico e Cambriano são coerentes com aqueles encontrados na literatura especializada para essas idades, de uma maneira geral. E isto pode ser mais bem visualizado quando se compara os nossos resultados com os valores reportados, por exemplo, para rochas carbonáticas de uma especificidade, na curva de variação de ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr através do tempo geológico (Burke *et al*, 1982).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq processo 472506/2003-0 e a FINEP pelo apoio financeiro. V. S. Bezerra agradece ao Laboratório de Geocronologia da UNB pelo treinamento e ao NEG-LABISE pela oportunidade de implantar estas técnicas no mesmo.

REFERÊNCIAS

- Bayley, T. R., McArthur, J. M., Prince, H.; Thirlwall, M. F.; 2000, Dissolution methods for strontium isotope stratigraphy: whole rock analysis; Chemical Geology 167: 313-319
- Burke, W. H., Denison, R. E. Hetherington, E.A Koepnick, R. B.; Nelson, H. F.; Otto, J. B., 1982, Variation of seawater ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr throughout Phanerozoic time, Geology, 10: 516-519
- Long, L. E.; 1966, Isotopic dilution analysis of common and radiogenic strontium using ⁸⁴Sr enriched spike; **Earth planet Science Letter.** 1: 289 292.
- Sato, K; Tassinari, C, C. G; Kawashita, K; Petronilo, L. 1995, O método geocronológico Sm - Nd no IG/USP e suas Aplicações, Anais. Acad. Bras. Ciências 3: 313-336



GEOQUÍMICA E METALOGENIA DOS ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA NA PROVÍNCIA ÍGNEA CONTINENTAL DO PARANÁ

Mincato, R.L.¹, Enzweiler, J.² e Schrank, A.²

- Faculdade de Química Centro de Ciências Exatas, Ambientais e de Tecnologias PUC-Campinas, Rodovia Dom Pedro I, Km 136, Parque das Universidades – Campinas – SP. CEP 13086-900. mincato@puc-campinas.edu.br
- 2. Instituto de Geociências UNICAMP, Rua João Pandiá Calógeras, nº 51 Campinas SP. CEP 13083-970. jacinta@ige.unicamp.br e alfonso@ige.unicamp.br

Palavras-chave: elementos do grupo da platina, províncias de basaltos continentais, metalogenia.

ORIGEM DOS DEPÓSITOS DE Ni-Cu-EGP EM PROVÍNCIAS DE CFB

As províncias de *continental flood basalts* (CFB) resultam, supostamente, de altas taxas de fusão do manto e são geneticamente associadas à *hot spots*. Todavia, as contribuições relativas das plumas mantélicas e da litosfera continental são variáveis de uma província para outra e tais feições são fundamentais, para avaliar: a disponibilidade de magmas primitivos subsaturados em S (Keays, 1995); os processos que controlam as erupções e o potencial para depósitos de Ni-Cu portadores de elementos do grupo da platina (EGP) de intrusões cogenéticas às lavas.

A contaminação crustal de fusões mantélicas resulta, em geral: na elevação dos teores de SiO₂, de elementos litófilos e de isótopos radiogênicos e, nos casos altamente contaminados, no forte empobrecimento em elementos calcófilos (Ni, Cu e EGP) (Brügmann et al., 1993). Para Naldrett et al. (1992), baixas razões Cu/Zr em lavas básicas empobrecidas em elementos calcófilos identificam a contaminação crustal e suportam a hipótese de formação de líquidos sulfetados magmáticos. Assim, a composição dos derrames de basaltos pode ser útil para identificar intrusões co-magmáticas hospedeiras de possíveis depósitos de sulfetos de Ni-Cu-EGP.

Para Lightfoot & Hawkeswhort (1997), os controles na formação dos depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EGP são a fonte e a solubilidade do S, o caráter subsaturado dos magmas em S e os coeficientes de partição dos metais.

É provável que magmas mantélicos contenham algum S, porém ele pode também resultar de assimilação crustal, pois: os basaltos, em geral, perdem gases na erupção subaérea e, por isso, seus teores de S não informam sobre os conteúdos originais (Brügmann et al., 1993); as intrusões máficas desprovidas de sulfetos, às vezes, contêm mais de 1000 ppm de S; os vidros de *mid-ocean ridge basalts* (MORB) contêm cerca de 800 ppm (Hamlyn et al., 1985) e as rochas crustais possuem teores variáveis de S. Logo, a adição de S crustal pode ter sido decisiva em vários depósitos (Ripley, 1981).

A solubilidade do S em magmas máficos depende do teor de sílica (Irvine, 1975), pois a incorporação de material crustal rico em SiO₂ modifica as proporções de sítios tetraédricos para octaédricos nos silicatos e, por conseguinte, a solubilidade do S. Assim, um líquido homogêneo rico em S gera dois líquidos, um silicático e um sulfetado, imiscíveis. Portanto, a contaminação de magmas máficos pela crosta e sua magnitude são essências para compreensão da formação dos sulfetos. Na literatura,

exemplos de províncias de CFB alteradas por contaminação crustal, com teores de elementos calcófilos (Ni, Cu e EGP) menores do que os esperados (Naldrett et al., 1992), têm motivado pesquisas para avaliar a possibilidade desses elementos estarem contidos em depósitos de sulfetos em intrusões cogenéticas.

Para uma fusão silicática gerar depósitos de sulfetos, com elevados teores de Ni, Cu e EGP, é essencial que não tenha sido gerada em condições de saturação de S (Keays, 1995). Pois, se o magma já estiver equilibrado com sulfetos na fusão parcial do manto, os sulfetos serão precocemente segregados e ficarão retidos na fase residual. Neste caso, os teores de Ni, Cu e EGP dos magmas serão muito baixos e mesmo que, posteriormente, os magmas assimilem S de uma fonte externa, os sulfetos de eventuais depósitos deverão ser economicamente estéreis. Logo, a quantidade de S nos magmas é gerida pelo grau de fusão parcial e magmas saturados em S são gerados com taxas de fusão parcial menores do que 25%, desde que a fonte mantélica não tenha sofrido fusão parcial prévia. Dessa forma, apenas pequenas quantidades de líquidos sulfetados imiscíveis são deixadas no manto residual, que será relativamente pobre em S, devido à fusão parcial prévia. Assim, uma segunda fusão parcial desse manto residual deverá produzir magmas subsaturados em S (Hamlyn & Keays, 1986).

Os modelos de saturação em S para formação de depósitos de Ni-Cu-EGP, a partir dos elevados e variáveis coeficientes de partição dos EGP, entre 10^3 e 10^5 (Fleet & Stone, 1991), prevêem que o equilíbrio de líquido silicático com sulfetado produz forte empobrecimento do silicático e enriquecimento do sulfetado, nesses elementos (Naldrett et al., 1992). Tal comportamento denota a forte dependência desses elementos da fugacidade do oxigênio (fO_2) e enxofre (fS_2), da composição dos líquidos silicático e sulfetado e, também, da razão magma/sulfeto (Barnes et al., 1997).

De fato, algumas províncias de CFB contêm depósitos de sulfetos magmáticos de Ni-Cu-EGP. Exemplo é a região de Noril'sk, nos Traps Siberianos (Naldrett et al., 1992). Na Província Ígnea Continental do Paraná (PICP), o potencial para depósitos de Ni-Cu-EGP e a necessidade de estudos geoquímicos de detalhe do pacote vulcânico, inclusive das abundâncias relativas dos EGP e Au, foi apontado por Mincato (1994).

MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo geoquímico e metalogenético da PICP está baseado na determinação dos EGP (Os, Ir, Ru, Rh, Pt e Pd)

e Au de 25 amostras de derrames de basaltos de Ti e P baixos (LPT), Ti e P intermediários (IPT) e Ti e P altos (HPT), com a seguinte distribuição: 05 amostras na unidade Gramado (LPT), no perfil Bento Goncalves e Veranópolis (29° 02' 53,3" S e 51° 34' 13,4" W), no Rio Grande do Sul; 13 nas unidades Gramado (LPT) e Urubici (HPT), no perfil Guatá - Bom Jardim (28° 26' 00,0" S e 49° 29' 03,0" W), em Santa Catarina e 07 nas unidades Paranapanema (IPT) e Pitanga (HPT), no perfil Londrina - Lerroville (23° 39' 13,7" S e 51° 06' 28,2" W), no Paraná. As análises foram feitas por HR-ICPMS (espectrometria de massa de alta resolução com fonte de plasma indutivo), depois de préconcentradas com fusão coletora de sulfeto de Ni (Jorge et al., 1998) e co-precipitação com telúrio (Jackson et al., 1990). A preparação das amostras foi feita no Instituto de Geociências - UNICAMP e a determinação instrumental no Laboratório de Caracterização Isotópica (GCI) do IPEN -CNEN/SP. Devido aos baixos teores, à distribuição errática e às incertezas nos teores, foram feitas, em cada amostra, duas determinações independentes e foi, também, analisada a amostra de referência internacional UMT-1. As condições instrumentais de análise dos EGP e Au no HR-ICPMS são especificadas em Mincato (2000), que lista os resultados individuais com os respectivos intervalos de confianca de cada amostra. Na UMT-1, os resultados obtidos estão dentro dos intervalos de confiança certificados.

GEOQUÍMICA DOS EGP NA PROVÍNCIA DO PARANÁ

Os teores médios, os respectivos intervalos de confiança e razões entre elementos do conjunto de amostras da PICP e de suas unidades estão Tabela 1. O teor médio de alguns EGP nos MORB e em tholeiítos de baixo-Ti disponíveis na literatura também são apresentados.

Dados de abundância dos EGP em basaltos tholeiíticos de províncias de CFB são restritos basicamente aos publicados por Brügmann et al. (1993). Na PICP, os baixos teores absolutos de EGP e de Au são maiores do que dos MORB (Hamlyn et al., 1985) e equiparáveis aos dos tholeiítos de baixo-Ti (Tabela 1) e dos tholeiítos de Noril'sk, exceto aos da suíte Nadezdhinsky, que são interpretados como empobrecidos em EGP, devido à segregação de sulfetos na ascensão (Brügmann et al., 1993). Fato, este, que explicaria a ausência, em Noril'sk, dos elevados teores de Pd (> 15 ppb) identificados na PICP. Porém, de maneira geral, os teores dos EGP e Au na PICP, à semelhança de Noril'sk, decrescem com a diminuição dos índices de diferenciação e sugerem que os magmas não foram gerados em condições de saturação em S.

Tabela 1: Teores (ppb) médios dos EGP e Au e razões Pd/Ir e Pt/Pd nos basaltos da província do Paraná, nas diferentes unidades de basaltos desse estudo, nos MORB e nos tholeiítos de baixo-Ti.

	Os ppb	Ir ppb	Ru ppb	Rh ppb	Pt ppb	Pd ppb	Au ppb	Pd/Ir	Pt/Pd
PICP	0,094	0,099	0,145	0,212	5,933	7,853	2,510	75	1,09
(N = 25)	± 0,125	$\pm 0,055$	\pm 0,084	± 0,165	± 2,999	± 6,232	± 1,779		
Gramado	0,096	0,116	0,142	0,231	6,649	7,402	2,697	64	1,14
(N = 16)	$\pm 0,158$	± 0,057	$\pm 0,087$	± 0,164	\pm 3,080	± 5,208	± 1,753		
Paranapanema	0,117	0,087	0,235	0,325	7,002	16,228	3,532	194	0,43
(N = 3)	$\pm 0,008$	\pm 0,014	± 0,022	$\pm 0,101$	± 1,015	± 1,722	± 0,692		
Pitanga	0,081	0,054	0,078	0,136	3,365	4,635	1,151	39	1,60
(N = 4)	$\pm 0,078$	$\pm 0,049$	$\pm 0,079$	± 0,266	± 6,165	± 8,972	± 1,725		
Urubici	0,064	0,073	0,165	0,164	3,744	5,328	2,198	74	0,91
(N = 2)	± 0,033	$\pm 0,003$	$\pm 0,005$	$\pm 0,086$	$\pm 0,387$	± 3,803	± 1,922		
HPT + IPT	0,089	0,069	0,149	0,205	4,661	8,653	2,177	105	0,99
(N = 9)	± 0,036	± 0,024	\pm 0,052	$\pm 0,073$	$\pm 0,889$	± 0,673	± 0,299		
MORB	-	< 0,020	-	-	-	< 0,83	1,3	82	-
		$N = 44^{a}$				$N = 40^{a}$	$N = 51^a$	$N = 3^b$	
Tholeiítos de	-	0,089	-	-	12,4	15,7	0,981	60	0,79
baixo-Ti		$\pm 0,068$			± 7,23	± 5,96	± 1,49		± 0,37
		$N = 9^{c}$			$N = 9^{c}$	$N = 9^{c}$	$N = 9^{c}$	$N = 4^a$	$N = 9^{c}$

N = número de amostras a partir das quais a média e o desvio padrão foram calculados. HPT + IPT = Paranapanema + Pitanga + Urubici. Dados de: a = Hamlyn et al. (1985); b = Barnes et al. (1985); c = Peck & Keays (1990).

A origem dos basaltos da PICP em condições de subsaturação em S é amparada também pelas baixas razões Pt/Pd (~ 1), que indicam ainda o comportamento geoquímico mais incompatível do Pd do que a Pt e o menor coeficiente de distribuição sulfeto/silicato da Pt.

As médias Pd/Ir, de cada unidade e de toda PICP, caracterizam o magmatismo como altamente fracionado. Este caráter é mais evidente no diagrama dos EGP e Au normalizados aos condritos (Fig. 1), cujos padrões são muito

similares, com forte inclinação positiva. O maior enriquecimento em EGP incompatíveis (Rh, Pt e Pd) e Au do que compatíveis (Os, Ir e Ru), em associação com os baixos teores de MgO, Ni e Cr da PICP (Mincato, 2000), indicam que os magmas foram altamente fracionados, de forma similar aos de Noril'sk (Brügmann et al., 1993).

Apesar do caráter altamente fracionado dos basaltos da PICP, uma amostra da unidade Gramado, no Rio Grande do Sul, apresentou teores de Pd e Ir menores do que as demais da unidade, mesmo com o padrão de EGP com idêntica inclinação positiva. Tal empobrecimento em Pd e Ir é notado, também, em amostras da unidade Pitanga, no norte Paraná. Nestas, porém, a diminuição relativa do Pd é bem maior do que do Ir. média da unidade (~ 7,5 ppb) e, por conseguinte, com alta razão Pt/Pd (~ 3,8), que é explicável pela maior incompatibilidade do Pd e pelo menor coeficiente de partição sulfeto/silicato da Pt. Já, na unidade Pitanga, os baixos teores de Pd estão associados também a baixos teores de Pt.

Apesar dos baixos teores de Pd e Ir numa amostra da unidade Gramado, a mesma possui teor de Pt equiparável à



Figura 1. Abundância média de metais nobres (EGP + Au) das unidades basálticas da PICP (Gramado = círculo; Pitanga = quadrado; Paranapanema = triângulo; Urubici = losango) e da média da PICP (cruz), normalizadas aos valores dos condritos de Naldrett & Duke (1980).

A comparação das médias Pd/Ir das unidades LPT e HPT (Tabela 1) revela o menor grau de fracionamento da unidade Pitanga (HPT) (Pd/Ir = 39), que indica ser a mesma mais primitiva, apesar da grande variação dos teores de Pd e Ir (Pd/Ir de 1 a 145). O caráter mais primitivo desta unidade é salientado, ainda, pelo padrão das amostras normalizadas aos condritos (Fig. 1). No conjunto, as unidades HPT e IPT têm razão Pd/Ir maior (~ 105), que deve refletir o empobrecimento das demais unidades em Pd do que o seu próprio empobrecimento em Ir, como exemplifica a unidade Paranapanema (Pd/Ir = 194). Mesmo considerando o padrão mais primitivo da unidade Pitanga, a média das unidades de Ti intermediário e alto, do norte da PICP (Paranapanema e Pitanga), aponta o seu caráter mais evoluído, em relação aos do sul, de Ti baixo (Gramado).

A unidade Urubici (HPT) com razão Pd/Ir comparável à da unidade Gramado, com a qual ocorre intercalada, em Santa Catarina, apresenta teores absolutos de Pd e Ir menores do que a unidade Gramado. A similaridade no grau de fracionamento desses magmas se deve ao enriquecimento relativo em Ir e ao empobrecimento relativo em Pd da unidade Urubici, comparativamente às demais unidades HPT e IPT da província.

As concentrações dos EGP nos magmas dependem do comportamento do S, devido ao caráter calcófilo e aos altos coeficientes de partição sulfeto/silicato. Na diferenciação, o S permanece solúvel no magma, como um elemento incompatível, até que a saturação em S seja atingida (Keays,

1995). Portanto, saber se a saturação de S ocorreu durante a evolução magmática é crucial para identificar eventuais depósitos de sulfetos ígneos e para inferir as fontes mantélicas envolvidas na fusão parcial. Assim, no caso da fusão parcial estar saturada em S em profundidade e segregar sulfetos imiscíveis, as rochas que se formarem a partir dela, provavelmente, estarão empobrecidas em EGP e Au. Estudos experimentais e petrológicos indicam que os MORB são saturados em S e possuem baixos teores de EGP e Au (Hamlyn et al., 1985). Os teores de Pd no manto são da ordem de 4,4 ppb (Barnes et al., 1997) e, assim, a quantidade esperada de Pd numa fusão parcial do manto subsaturada em S pode ser obtida, aproximadamente, por [(1/F) x 4,4 ppb] (Vogel & Keays, 1997), onde F é fração de fusão parcial do manto. Se um magma tholeiítico resulta de até 24% de fusão do manto (McKenzie & Bickle, 1988), deve, então, conter até ~ 18 ppb de Pd, caso permaneça subsaturado em S na ascensão. Como os magmas da PICP, na média, contém cerca de 8 ppb de Pd, eles não devem ter sido saturados em S antes da erupção. Nos magmas subsaturados em S, o Ir e o Ru são, em geral, removidos do líquido, durante a cristalização fracionada em soluções sólidas nas cromitas ou como diminutos minerais ou ligas (Keays, 1995), que são alojados nas fases minerais precoces. Já, os EGP leves



(Pt e Pd) e o Au permanecem nos líquidos subsaturados em S (Peck & Keays, 1990).

Em geral, os magmas basálticos da PICP não devem ter sofrido processos de saturação em S na ascensão à superfície. Tal caráter subsaturado em S dos magmas é inferido, ainda, pelas baixas razões Pt/Pd (~ 1), que indicam também o caráter mais incompatível do Pd em relação a Pt.

A obtenção de dados quantitativos confiáveis de S em lavas é difícil, pelas possíveis perdas por volatilização (SO2 e H₂S) na erupção ou pelo intemperismo. Na falta de dados de S, o Cu pode ser usado como análogo para correlações, pois apresenta comportamento geoquímico similar na diferenciação magmática. O maior coeficiente de partição sulfeto/silicato do Pd (~ 35.000) em relação ao Cu (245 -1.400), implica que o comportamento relativo dos dois será inversamente controlado pela condição do S no magma (Vogel & Keays, 1997). O Pd, em relação ao Cu, deverá ficar enriquecido nos magmas subsaturados em S, porém empobrecido, nos saturados em S, que fracionaram sulfetos.

A grande maioria das amostras da PICP consideradas apresenta comportamento compatível com a subsaturação em S, exceto as mesmas três, da unidade Pitanga (HPT), que sofreram forte empobrecimento em EGP leves nos padrões normalizados (Fig. 1).

No caso da amostra da unidade Gramado, o seu elevado teor de Pt (~ 12 ppb) descarta a possibilidade dessa amostra ter sido originalmente saturada em S ou ter sido submetida a algum processo de saturação em S durante evolução. Portanto, deve-se ser explicada por provável problema na rotina analítica. Todavia, este não parece ser o caso das amostras da unidade Pitanga, empobrecidas em Pt e Pd. Elas terem sido geradas em condição de saturação em S não pode ser considerada, pois os teores de EGP pesados não variam em relação aos das demais unidades da PICP. Logo, algum processo de saturação em S nos magmas desses derrames da unidade Pitanga pode ter ocorrido após a extração da fusão parcial do manto, durante a ascensão à superfície, que poderia ser devida à assimilação de S crustal, pois não apresenta assinatura geoquímica e isotópica de contaminação crustal, que, em tese, poderia causar a segregação de líquidos sulfetados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barnes, S.J., Zientek, M.L. Severson, M.J. 1997. Ni, Cu, Au, and platinum-group element contents of sulphides associated with intraplate magmatism: a synthesis. Can. J. Earth Sci., 34: 337-351.
- Barnes, S.J.; Naldrett, A.J.; GortoN, M.P. 1985. The origin of the fractionation of platinum-group elements in terrestrial magmas. Chem. Geol., 53: 303-323.
- Brügmann, G.E.; Naldrett, A.J.; Asif, M.; Lightfoot, P.C.; GORBACHEV, N.S.; FEDORENKO, V.A. 1993. Siderophile and chalcophile metals as tracers of the evolution of the Siberian Trap in the Noril'sk region, Russia. Geochim. Cosmoch. Acta, 57: 2001-2018.
- Fleet, M.E. & Stone, W.E. 1991. Partitioning of platinum-group elements in the Fe-Ni-S system and their fractionation in nature. Geochim. Cosmochim. Acta, 55: 245-253.
- Hamlyn, P.R.; Keays, R.R.; Cameron, W.E.; Crawford, A.J.; Waldron, H.M. 1985. Precious metals in magnesian low-Ti lavas: Implications for metallogenesis and sulfur saturation in primary magmas. Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 1797-1811.

Hamlyn, P.R. & Keays, R.R. 1986. Sulfur saturation and second-

stage melts: Application to the Bushveld Platinum Metal Deposits. Econ. Geol., 81: 1431-1445.

- Irvine, T.N. 1975. Crystallisation sequence of the Muskox Intrusion and Other layered intrusions: II Origem of chromitite layers and similar deposits of other magmatic ores. Geochim. Cosmochim. Acta, 39: 991-1020.
- Jackson, S.E.; Fryer, B.R.; Gosse, W.; Healey, D.C.; Longerich, H.P.; Strong, D.F.1990. Determination of the precious metals in geological materials by inductively coupled plasma (ICP-MS) with nickel sulphide fire assay collection and tellurium coprecipitation. Chem. Geol., 83: 119-132.
- Jorge, A.P.S.; Enzweiler, J.; Shibuia, E.K.; Sarkis, J.E.S.; Figueiredo, A.MG. 1998. Platinum-Group Elements and Gold Determination in NiS Fire Assay Buttons by UV Laser Ablation ICP-MS. Geostanders Newsletter, 22: 47-55.
- Keays, R.R.; 1995. The role of komatiitic and picritic magmatism and S-saturation in the formation of ore deposits. Lithos, 34: 1-18.
- Lightfoot, P.C. & Hawkeswhort, C.J. 1997. Flood Basalts and Magmatic Ni, Cu, and PGE Sulphide Mineralization: Comparative Geochemistry of the Noril'sk (Siberian Traps) and West Greenland Sequences. In: MAHONEY, J.J. & COFFIN, M.F. (eds.). Large Igneous Provinces: Continental, Oceanic, and Planetary Flood Volcanism. Geophysical Monograph 100. AGU. 357-380.
- McKenzie, D. & Bickle, M.J.; 1988. The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere. J. Petrol., 29: 625-680.
- Mincato, R.L. 1994. Avaliação do potencial da Província Ígnea Continental do Paraná para Mineralizações de Ni-Cu-EGP, a partir dos modelos Noril'sk e Insizwa. Campinas - SP. 113p. (Dissertação de Mestrado, IG-UNICAMP).
- Mincato, R.L. 2000. Metalogenia dos Elementos do Grupo da Platina com base na Estratigrafia e Geoquímica da Província Ígnea Continental do Paraná. Campinas – SP, 172p. (Tese de Doutorado, IG-UNICAMP).
- Naldrett, A.J. & Duke, J.M. 1980. Platinum-group metals in magmatic sulphide ores. Science, 208: 1417-1424.
- Naldrett, A.J.; Lightfoot, P.C.; Fedorenko, V.; Doherty, W.; Gorbachev, N.S. 1992. Geology and Geochemistry of Intrusions and Flood Basalts of the Noril'sk Region, USSR, with Implications for the origin of the Ni-Cu Ores. Econ. Geol., **87**: 975-1004.
- Peck, D.C. & Keays, R.R. 1990. Insights into the behavior of precious metals in primitive, S-undersaturated magmas: evidence from Heazlewood River Complex, Tasmania. Can. Mineral., 28: 553-577.
- Ripley, E.M. 1981. Sulfur isotopic abundances of the Dunka Road Cu-Ni deposit, Duluth Complex, Minnesota, Econ. Geol., 76: 619-620.
- Vogel, D.C. & Keays, R.R. 1997. The Petrogenesis and platinum-group element geochemistry of the Newee Volcanic Province, Victoria, Australia. Chem. Geol., 136: 181-204.

ROCHAS RICAS EM TURMALINA DA FORMAÇÃO MORRO DA PEDRA PRETA: RELAÇÕES COM OS TURMALINITOS PORTADORES DE OURO DO GRUPO SERRA DO ITABERABA, SP

Garda, G.M.¹, Beljavskis, P.¹ e Mansueto, M.S.²

1. Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências da USP, Rua do Lago 562, 05508-080 - São Paulo, SP, giagarda@usp.br, beljavskis@terra.com.br

2. Laboratório de Microssonda Eletrônica, Instituto de Geociências da USP, Rua do Lago 562, 05508-080 - São Paulo, SP, mansueto@usp.br

munsueto e usp.or

Palavras-chave: turmalina, Grupo Serra do Itaberaba, Formação Morro da Pedra Preta

INTRODUÇÃO

Pela sua ampla ocorrência como mineral autigênico em rochas sedimentares e metamórficas, vários autores alertam da importância da turmalina como indicador petrogenético (e.g. Henry & Guidotti, 1985; Plimer, 1986; Plimer, 1988; Yavuz 1997). Na prospecção mineral, a turmalina de composição dravítica pode associar-se a depósitos de sulfetos maciços e exalitos (Plimer, 1986, 1987, 1988; Slack, 1982, 1996; Slack et al. 1984; Taylor & Slack 1984; Willner 1992); a de composição schorlítica a rochas plutônicas (Taylor & Slack, 1984) e exalitos (Plimer, 1983), e a turmalina deficiente em álcalis a diversos ambientes (Hawthorne et al., 1999).

Nos séculos XVI e XVII, o Grupo Serra do Itaberaba foi alvo da exploração de ouro, que era encontrado nos depósitos aluviais do Ribeirão das Lavras (Noronha, 1960). A microscopia eletrônica de varredura permitiu a observação de ouro disseminado em turmalinitos e rochas associadas do prospecto Tapera Grande, que insere o Ribeirão das Lavras (Beljavskis et al., 1999), o que levou Beljavskis et al. (2005) a investigar as implicações metalogenéticas da turmalina dos turmalinitos vulcanogênicos da Formação Morro da Pedra Preta.

As rochas associadas aos turmalinitos também podem ser ricas em turmalina, indicando uma possível relação genética entre a turmalina dessas rochas e aquela dos turmalinitos.

CONTEXTO GEOLÓGICO

O Grupo Serra do Itaberaba constitui uma seqüência metavulcano-sedimentar, limitada pelas zonas de cisalhamento de Itu-Jundiuvira, Taxaquara e do Rio Jaguari (Juliani et al., 1986). Constituem o Grupo as formações Morro da Pedra Preta, Nhanguçu e Pirucaia (Juliani, 1993; Juliani & Beljavskis 1995).

A unidade basal Formação Morro da Pedra Preta é formada predominantemente por metabasaltos (N-MORB), metabrechas, metatufos e rochas metavulcanoclásticas de composições básica, intermediária e ácida. Ocorrem subordinadamente metapelitos com intercalações de leitos de metachert e xistos grafitosos, rochas calciossilicáticas, formações ferríferas, marunditos e pequenas intrusões metamorfizadas de composições entre intermediária a ácida.

A Formação Nhanguçu, formada em ambiente de retroarco, recobre a anterior e é formada por xistos ferromanganesíferos, por vezes calciossilicáticos, com lentes de anfibolitos, rochas calciossilicáticas e mármores na base. Sobre os xistos ferro-manganesíferos ocorrem xistos finos, bandados a laminados, com lentes de quartzitos, formados por muscovita, clorita, andalusita e magnetita. A Formação Pirucaia, depositada em ambiente litorâneo, corresponde às fácies marginais da Formação Nhanguçu e é constituída quase que exclusivamente por xistos quartzosos e quartzitos, comumente com zircão detrítico.

O Grupo Serra do Itaberaba foi afetado por dois eventos metamórficos regionais. O primeiro deles, do tipo barroviano, ocorreu no Mesoproterozóico, indo da fácies xisto verde transicional para anfibolito (490°C, 4 kbar) na parte SW até a fácies anfibolito (650°C, 7 kbar) na extremidade NW (Juliani et al., 1997, 2000). O segundo evento foi de baixa pressão e ocorreu no Neoproterozóico. O grau metamórfico variou entre fácies xisto verde (500°C, 4 kbar) e fácies anfibolito (580°C, 4,7 kbar), sendo ainda responsável pelo retrometamorfismo em fácies xisto verde observado na maioria das rochas da área (Juliani et al., 1997, 2000).

ROCHAS RICAS EM TURMALINA DA FORMAÇÃO MORRO DA PEDRA PRETA

No prospecto Tapera Grande ocorrem desde rochas com até 10% de turmalina até turmalinitos (Beljavskis, 2003; Beljavskis et al., 2005).

Entre as rochas ricas em turmalina, destacam-se os metatufos básicos, metavulcanoclásticas intermediárias a ácidas e metapelitos. Veios de quartzo ricos em turmalina também são abundantes na Formação Morro da Pedra Preta e serão tratados oportunamente. Neste trabalho incluem-se os resultados da análise química da turmalina de vênula de quartzo presente numa das amostras de metatufo básico.

X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005



METATUFOS BÁSICOS RICOS EM TURMALINA

Os metatufos básicos ricos em turmalina são biotita hornblenda xistos, de coloração cinza-esverdeada a verde escura e de granulação fina a média, com estrutura bandada ou xistosa. Seus minerais essenciais são anfibólio, plagioclásio, biotita e quartzo, em diferentes proporções relativas. Ilmenita e titanomagnetita muito finas, envoltas por titanita, aparecem alinhadas ou "salpicando" os demais minerais. Pirita, pirrotita e calcopirita mais grossas são menos freqüentes e estão dispersas.

A turmalina ocorre em finas bandas constituídas de biotita. Em geral é muito fina a fina e sempre zonada. Também pode associar-se a níveis mais ricos em anfibólio; neste caso, a turmalina apresenta bordas difusas, formando "manchas" escuras. É também zonada, mas o zoneamento é bastante irregular.

A amostra de anfibólio biotita xisto que contém uma vênula de quartzo apresenta três tipos de turmalina. O pleocroismo do primeiro tipo varia de verde a marrom, a granulação é fina a muito fina, os cristais podem conter inclusões e ocorrem disseminados na rocha. O segundo tipo caracteriza-se por cristais incompletos de turmalina, mais grossos, que cresce sobre aqueles do primeiro tipo. O terceiro tipo ocorre nas proximidades da vênula de quartzo; os cristais de turmalina são mais grossos e poiquilíticos. No contato da vênula com o xisto e na própria vênula, a turmalina tem cor e pleocroismo mais intensos, variando de azul escuro a marrom. É zonada, geralmente apresentando bordas mais escuras que os núcleos. Próximo à vênula de quartzo ocorre um nível rico em carbonatos.

METAVULCANOCLÁSTICAS INTERMEDIÁRIAS A ÁCIDAS RICAS EM TURMALINA

As metavulcanoclásticas intermediárias a ácidas englobam hornblenda gnaisse tonalítico, quartzo diorito gnáissico, biotita-hornblenda gnaisse e hornblenda-biotita gnaisse. Comumente ocorrem como corpos lenticulares sobre os derrames básicos, ou como pequenas lentes intercaladas em xistos. Predomina feldspato sobre anfibólio. Subordinadamente ocorrem quartzo, carbonato, biotita, minerais opacos e turmalina.

A turmalina apresenta núcleos azulados e bordas castanhas, podendo concentrar-se em bandas. Predomina a turmalina com pleocroismo que varia desde marrom claro a marrom escuro, sendo subordinada a turmalina azul com bordas castanhas.

METAPELITOS RICOS EM TURMALINA

Os metapelitos são finos e constituídos por quartzo e biotita. Clorita, sericita/muscovita, granada, estaurolita poiquiloblástica atestam a origem sedimentar clástica.

A turmalina é em geral verde claro e muito fina. Pode estar dispersa na rocha ou concentrada em bandas finas. Quando um pouco mais grossa, a turmalina mostra zoneamento de tons mais e menos escuros de verde.

A granada, em geral, concentra-se em camadas finas e a turmalina muito fina pode tanto estar nela inclusa, como concentrar-se ao seu redor, tratando-se, assim, de turmalina sin-sedimentar ou metamórfica, formada entre $S_1 e S_2$.

QUÍMICA MINERAL

Para a química mineral utilizou-se a microssonda eletrônica JEOL Superprobe, modelo JXA-8600, do Laboratório de Microssonda Eletrônica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo. As condições de operação foram: diâmetro do feixe de 1-2 µm, corrente de 15 nA e tensão de aceleração de 15 kV. As seções delgadas polidas analisadas foram confeccionadas a partir de amostras de testemunhos de sondagem e foram recobertas por carbono.

Adotou-se o procedimento descrito em Beljavskis et al. (2005) para o cálculo da fórmula estrutural da turmalina: $XY_3Z_6(O,OH)_3(OH,F)(BO_3)_3[T_6O_{18}]$.

A Fig. 1a mostra que os valores de Mg# [Mg/(Fe_{total} + Mg), utilizando-se as proporções atômicas da fórmula unitária, apfu] para as turmalinas das vulcanoclásticas intermediárias a ácidas são inferiores a 0,5, ao passo que para aquelas dos metatufos básicos variam entre 0,5 e 0,7, e dos metapelitos e da vênula de quartzo superam 0,7. As composições das turmalinas das vulcanoclásticas intermediárias a ácidas são mais schorlíticas do que as dos metatufos básicos, que são intermediárias entre a schorlita e dravita, tendendo à dravita. Estas composições também são intermediárias entre aquelas das turmalinas dos turmalinitos de Beljavskis et al. (2005). Tanto as composições das turmalinas dos metapelitos como aquelas da vênula de quartzo tendem a dravíticas.

As Figuras. 1b a 1h mostram as variações composicionais (expressas em apfu) das turmalinas com Mg# > 0,5, de interesse para a prospecção.

Parte das turmalinas dos metatufos básicos, com valores de Mg# > 0,6, não contêm Si suficiente para o preenchimento da posição T (Fig. 1b), o que é compensado pelo Al que, por sua vez, deve completar a posição Z (Fig. 1c). Não havendo Al suficiente, a posição Z é preenchida com Fe, quantidade que, pelo procedimento de cálculo da fórmula estrutural adotado, é assumida como Fe³⁺. Considera-se o Fe restante como Fe²⁺ que, juntamente com os demais cátions (inclusive Mg), preenche a posição X. Entretanto, nota-se na Fig. 1e que há um campo de valores de Ti > 0,12 que corresponde às turmalinas dos metatufos básicos com Al insuficiente para preencher a posição Z. O outro campo, com valores de Ti < 0,1, corresponde às turmalinas dos metatufos básicos com Al suficiente para preencher tanto a posição Z, como a posição T, juntamente com Si. Isto sugere que Ti também participa no preenchimento da posição Z, além do Fe³⁺, quando há insuficiência de Al. O mesmo vale para as turmalinas da vênula de quartzo (Figs. 1c,e). Este comportamento do Ti é "herdado" da rocha hospedeira (cujo protólito foi de origem ígnea) e repete-se na

X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul



turmalina da vênula de quartzo. Além do Mg, esta turmalina praticamente só se diferencia daquela dos metatufos básicos pelos valores de Fe, que são os mais baixos, indicando a substituição de Fe por Mg na posição Y (Fig. 1f).

Os valores de Na nas turmalinas dos metatufos básicos e da vênula de quartzo variam entre 0,5 e 0,7 (Fig. 1h), correspondendo a valores de Ca entre 0,1 e 0,3 (Fig. 1g). Há um aparente aumento de Ca e decréscimo de Na com o aumento de Mg#, o que também denota "herança" ígnea. Ca e Na preenchem a posição X. Em geral, K não é suficiente para completar esta posição, o que gera a vacância na posição X. Mesmo que o r procedimento de cálculo da fórmula estrutural adotado tenda a superestimar o valor dessa vacância (Yavuz, 1997), para as turmalinas dos metatufos básicos e da vênula de quartzo, esse valor é baixo, limitado entre 0,1 e 0,2.

Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005

. É interessante notar que a turmalina dos metapelitos apresenta valores de Ti (Fig. 1e) e Fe (Fig. 1f) muito mais baixos do que aqueles dos metatufos básicosPor sua vez, a turmalina dos metapelitos pode não apresentar Si suficiente para preencher a posição T (Fig. 1b), mas há Al em excesso na posição Z para compensar esse déficit (Fig. 1c). Esta característica é "herdada" do protólito sedimenta



Figura 1. (a): Classificação da turmalina das rochas ricas em turmalina do prospeto Tapera Grande pelo diagrama Ca/(Ca+Na) vs. Mg#. TP = turmalinitos proximais; TI = turmalinitos intermediários; TD = turmalinios distais ao centro de atividade vulcano-exalativa (Beljavskis et al. 2005). De (b) a (h): Diagramas de variação das proporções atômicas da fórmula unitária (apfu) em relação a Mg# [= Mg/(Mg + Fe...)].



A Fig. 1d mostra que, em geral, os valores de Mn estão abaixo de 0,01 apfu. Entretanto, para as turmalinas inclusas em granadas dos metapelitos, esses valores encontram-se entre 0,02 e 0,03. A composição da granada é Fe_{1.6}Mg_{0.5}Mn_{0.7}Ca_{0.2}(Al_{1.9}Fe_{0.1})₂Si₃O₁₂.

Os valores de Ca e Na das turmalinas dos metapelitos independem de Mg# (Figs. 1g,h) e variam em intervalos mais amplos do que aqueles dos metatufos básicos. Conseqüentemente, os valores da vacância variam entre 0,05 a 0,35.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A microscopia eletrônica de varredura detectou ouro micrométrico disseminado nos turmalinitos gerados nas porções mais proximais ao centro de atividade vulcanoexalativa de fundo oceânico, cuja turmalina é mais rica em Fe, e naqueles gerados em porções intermediárias, cuja turmalina apresenta valores de Mg# acima de 0,5 (Fig. 1a). De acordo com Beljavskis et al. (2005), nas porções intermediárias as razões fluido/rocha são mais baixas relativamente às zonas mais proximais. Sendo assim, as fontes de Al e B para a formação da turmalina dos turmalinitos dessas porções teriam sido principalmente os metapelitos e metatufos básicos hospedeiros. Como visto no caso do metatufo básico e da vênula de quartzo, substituições de Fe por Mg e Ca por Na são possíveis localmente, mas há características ígneas (e.g. o comportamento do Ti) que se preservam nas turmalinas do metatufo básico e da vênula de quartzo, o que indica que as composições dessas turmalinas são predominantemente ditadas pela composição rocha hospedeira, e não tanto pelos fluidos hidrotermais ou mesmo metamórficos.

Uma das amostras de metapelito destaca-se por conter 8413 ppm de ouro (Beljavskis, 2003), o que corrobora com o modelo de Beljavskis et al. (2005), em que a circulação de fluidos pela pilha vulcano-sedimentar mobiliza sílica (com a conseqüente formação de veios e vênulas de quartzo), elementos relativamente móveis, boro, enxofre e ouro. Entretanto, os sulfetos e o ouro estão, em geral, disseminados ou remobilizados nas rochas hospedeiras e não necessariamente em vênulas ou veios de quartzo. A composição desses fluidos primários (aquo-carbônica e de baixa salinidade) não é favorável à formação de depósitos de sulfetos maciços (Beljavskis, 2003), situação diferente daquela dos fluidos relacionados aos eventos de cisalhamento do Neoproterozóico que afetaram o Grupo Serra do Itaberaba.

Este trabalho é dedicado à memória de Charlie v. Guidotti.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Beljavskis, P., 2003. Caracterização das mineralizações e os ambientes deposicionais dos sulfetos, turmalinas e ouro no contexto da Formação Morro da Pedra Preta do Grupo Serra do Itaberaba, SP. IGcUSP, Tese de Doutorado, 158p.
- Beljavskis, P.; Garda, G.M.; Sayeg, I.J., 1999. Application of SEM in the study of gold mineralizations in the Morro da

Pedra Preta Formation, Grupo Serra do Itaberaba – São Paulo, Brazil. Acta Microscopica 8(Supplement A):125-126.

Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005

- Beljavskis, P.; Garda, GM.; Mansueto, M.S.; Silva, D., 2005. Turmalinitos vulcanogênicos da Formação Morro da Pedra Preta do Grupo Serra do Itaberaba (SP): petrografia, composição química da turmalina e implicações metalogenéticas. Geologia USP (no prelo).
- Hawthorne, F.C.; Selway, J.B.; Kato, A.; Matsubara, S.; Shimizu, M.; Grice, J.D.; Vajdak, J., 1999. Magnesiofoitite, [](Mg₂Al)Al₆(Si₆O₁₈)(BO₃)₃(OH)₄, a new alkali-deficient tourmaline. Canadian Mineralogist 37:1439-1443.
- Henry, D.J. & Guidotti, C.V., 1985. Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. American Mineralogist 70:1-15.
- Juliani, C., 1993 Geologia, petrogênese e aspectos metalogenéticos dos grupos Serra do Itaberaba e São Roque na região das serras do Itaberaba e da Pedra Branca, NE da cidade de São Paulo, SP. IGcUSP, Tese de Doutorado, 2v.
- Juliani, C. & Beljavskis, P., 1995. Revisão da litoestratigrafia da faixa São Roque/Serra do Itaberaba (SP). Revista do Instituto Geológico 16:33-58.
- Juliani, C.; Beljavskis, P.; Schorscher, J.H.D., 1986. Petrogênese do vulcanismo e aspectos metalogenéticos associados: Grupo Serra do Itaberaba na região do Grupo São Roque – SP. In: Congresso Brasileiro de Geologia, 34, 1986. Goiânia. Anais... Goiânia: SBG, 1986. v. 2, p. 730-745.
- Juliani, C.; Pérez-Aguilar, A.; Martin, M.A.B., 1997. Geotermobarometria e evolução metamórfica P-T-d do Grupo Serra do Itaberaba (SP). Anais da Academia Brasileira de Ciências 69:441-442.
- Juliani, C.; Hackspacker, P., Dantas, E.L.; Fetter, A.H., 2000. The Mesoproterozoic volcano-sedimentary Serra do Itaberaba Group of the central Ribeira Belt, São Paulo State, Brazil: implication for the age of overlying São Roque Group. Revista Brasileira de Geociências 30:82-86.
- Noronha, A.V., 1960. Guarulhos, cidade símbolo. História de Guarulhos. São Paulo, Schmidt, 113p.
- Plimer, I.R., 1983. The association of tourmaline-bearing rocks with mineralization at Broken Hill, N.S.W. Proceedings of the Australian Institute of Mining and Metallurgy 287:157-176.
- Plimer, I.R., 1986. Tourmalinites from the Golden Dyke Dome, Northern Australia. Mineral Deposita 21:263-270.
- Plimer, I.R., 1987. The association of tourmaline with stratiform scheelite deposits. Mineral Deposita 22:282-291.
- Plimer, I.R., 1988. Tourmalines associated with Australian Proterozoic submarine exhalative ores. In: Friedrich, G.H. & Herzig, P.M. (Eds.) Base metal sulfide deposits in sedimentary and volcanic environments. Berlin: Springer-Verlag, p. 255-283.
- Slack, J.F., 1982. Tourmaline in Appalachian-Caledonian massive sulphide deposits and its exploration significance. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy 91:B81-B89.
- Slack, J.F., 1996. Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. In: Grew, E.S. & Anovitz, L.M. (eds.) Boron: mineralogy, petrology and geochemistry. MSA Reviews in Mineralogy 33:559-643.
- Slack, J.F.; Herriman, N.; Barnes, R.G.; Plimer, I.R., 1984. Stratiform tourmalines in metamorphic terranes and their geologic significance. Geology 12:713-716.
- Taylor, B.E. & Slack, J.F., 1984. Tournalines from the Appalachian-Caledonian massive sulfide deposits: textural,

X Congresso Brasileiro de Geoquímica e II Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul

Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, 2005

chemical, an isotopic relationships. Economic Geology 79:1703-1726.

- Yavuz, F., 1997. TOURMAL: Software package for tourmaline, tourmaline-rich rocks and related ore deposits. Computers & Geosciences 23:947-959.
- Willner, A.P., 1992. Tourmalines from the stratiform peraluminous metamorphic suite of the Central Namaqua Mobile Belt (South Africa). Mineralium Deposita 27: 304-313.



CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE FLUIDOS MINERALIZANTES DA CRIOLITA DE PITINGA – AM

Ronchi, L.H.¹, Bastos Neto, A.², Minuzzi, O. R. R. ³Althoff, F. J.⁴, Weber, M. L.⁵, Gedoz, S.⁶

¹Universidade do Vale do Rio dos Sinos, UNISINOS, Av. Unisinos, 950 93022-000 São Leopoldo RS ronchi@unisinos.br,

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre RS <u>artur.bastos@ufrgs.br</u> ³Universidade Federal do Rio Grande do Sul UFRGS minuzzi@ofm.com.br

⁴Universidade do Vale do Rio dos Sinos, UNISINOS, <u>althoff@unisinos.br</u>

⁵UNISINOS, Bolsista de Iniciação Científica UNIBIC <u>mlweber@design.unisinos.br</u>

⁶UNISINOS, Bolsista de Fomento Tecnológico ITI/CNPq leumas@lottinet.com.br

Palavras-chave: inclusões fluidas, criolita, Pitinga

INTRODUÇÃO

O estudo da deformação e suas relações com inclusões fluidas (IF) pode ser interessante em exploração mineral na medida em que fornece informações sobre o ambiente físico, químico e, conseqüentemente, geológico no qual se formou e evoluiu o minério, permitindo estabelecer relações entre os fluidos aprisionados nas inclusões e a evolução da deformação. Em especial, minerais como quartzo, fluorita e calcita são apropriados para este tipo de estudo. Na criolita, em virtude do seu baixo índice de refração, similar ao da água pura, em geral não é possível ver o contorno da cavidade das inclusões fluidas de baixa salinidade em temperatura ambiente, sendo visíveis, curiosamente, apenas as bolhas de gás. Este fato, entretanto, não impede o seu estudo. Soluções hidrotermais formadoras destes tipos de minerais, isto é, soluções aquosas quentes, percolam através de canais na crosta e precipitam uma massa localizada de minerais a partir de sua carga dissolvida (Skinner 1997, Ronchi et al. 2003a). À medida em que tais soluções fluem e reagem com as encaixantes, sua temperatura, pressão, composição e densidade variam concomitantemente podendo ou não ficar registradas pelas inclusões fluidas presentes no corpo mineral assim formado (e.g. Henley 1985, Ronchi et al. 2003b). Adicionalmente, o depósito mineral pode ser deformado, criando seqüências de fraturamentos com inclusões fluidas secundárias associadas a inclusões primárias, que podem eventualmente fornecer informações úteis (Passchier & Trouw 1996) no debate genético, que para a criolita de Pitinga contrasta as hipóteses ortomagmática e metassomática hidrotermal.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A área de Pitinga localiza-se a norte de Manaus, no Estado do Amazonas, na porção sul do Escudo das Guianas. As rochas predominantes na região pertencem ao Grupo Iricoumé, representado por lavas e rochas piroclásticas ácidas (composições riolítica a quartzo-traquítica), tufos de granulação fina e ignimbritos, com idade 207 Pb/ 206 Pb em zircão de 1888 ± 3 Ma (Costi *et al.* 2000). Estas rochas são cortadas por cerca de uma

dezena de corpos graníticos, entre eles o Granito Madeira, da Suíte Intrusiva Mapuera, termo utilizado para englobar todos os granitóides genericamente considerados como anorogênicos (tipo A) existentes na parte sul do Escudo das Guianas.

O Granito Madeira foi subdividido por Costi et al. (2000) em quatro fácies: anfibólio-biotita-sienogranito, biotita-feldspato alcalino granito, feldspato-alcalino granito hipersolvus porfirítico e albita granito. Essa última fácies é a única mineralizada. Ela foi por sua vez subdividida nas subfácies albita granito de núcleo (AGN) e albita granito de borda (AGB). O AGN é um granito subsolvus porfirítico ou seriado com granulação fina a média, coloração acinzentada, constituído essencialmente por quartzo, albita e feldspato potássico, tendo como minerais varietais criolita, mica escura tetra-ferrífera, polilitionita e riebeckita e como fases acessórias zircão, cassiterita, minerais do grupo do pirocloro e torita. AGB tem textura similar à do AGN, coloração marrom escura a avermelhada. A assembléia mineral é composta por quartzo, albita e feldspato potássico, tendo como minerais varietais fluorita, cassiterita, zircão, hematita, torita e columbita.

Enquanto uma mineralização de Sn ocorre nas subfácies AGN e AGB, os demais minérios repartem-se distintamente. Na AGN ocorre um depósito criolítico maciço (DCM), minério disseminado de criolita e minério disseminado de Nb/Ta (pirocloro e columbita proveniente da alteração do pirocloro). Na AGB, a mineralização de F é representada por fluorita (subeconômica) e o minério de Nb/Ta é a columbita.

A criolita disseminada no albita granito pertence a duas gerações. A criolita magmática ocorre como cristais na matriz da rocha ou na forma de inclusões ovóides em fenocristais de quartzo, em parte semelhantes a textura *snowball*. A criolita hidrotermal ocorre principalmente em aglomerados com mica e zircão ou forma auréolas com bordas reativas em torno de minerais como cassiterita e pirocloro. O minério de criolita maciça forma bolsões sub-horizontais acumulados em duas zonas principais denominadas Zonas Criolíticas A (entre as cotas +78m e -36m) e B (entre as cotas -10m e -163m), respectivamente. Entre as cotas +82m e +55m ocorrem

bolsões que podem ter constituído uma terceira zona criolítica (Zona Zero), que teria sido muito erodida.

Nas amostras do DCM ocorrem criolitas macladas e não macladas. Ambos os tipos podem estar deformados. Na criolita não maclada ocorrem sub-grãos e zonas recristalizadas. Na criolita maclada a deformação das maclas pode ser intensa, e em alguns casos parece haver também maclas causadas pela deformação. A existência de sub-grãos muitas vezes não permite separar claramente os dois tipos de criolita. A criolita maclada é fraturada, com faixas mais ou menos escuras nas quais se inserem cristais de zircão e quartzo. Eventualmente, a partir dessas fraturas observam-se "línguas" de alteração que destroem as maclas. As fraturas por vezes cortam inclusões fluidas normalmente bifásicas aquosas tornando-as escuras, o que caracteriza vazamento.

INCLUSÕES FLUIDAS

O estudo petrográfico e a microtermometria preliminar de 12 lâminas bipolidas foram realizados no laboratório de inclusões fluidas da Universidade do Vale do Rio dos Sinos (UNISINOS) com platina Chaix Meca (Poty *et al.* 1976) instalada em um microscópio Olympus BH2. A reprodutibilidade das medidas é de em torno de 0,2°C enquanto que a curva de calibração do conjunto microtermométrico foi construída com inclusão fluida natural rica em CO₂ (-56,6°C) puro, água desmineralizada (0,0°C) e produtos MERCK indicadores de temperatura (135°C, NaNO₃ = 306,8°C, e K₂Cr₂O₇, = 398°C).

De maneira geral as inclusões fluidas presentes nas diversas amostras, tanto nas duas fases de criolita quanto no quartzo, possuem características bastante similares (Minuzzi et al. 2001). As formas são amebóides, arredondadas ou poligonais irregulares, podem ocorrer cristais negativos no quartzo, existindo ainda aquelas menos comuns grosseiramente cúbicas e tubulares. Os tamanhos são bastante variados, entre 3 e 20 micrometros, chegando até 70 micrometros na fluorita. Sua distribuição geométrica mais freqüente é em trilhas restritas a um único cristal (pseudo-secundárias), muitas vezes marcando linhas de crescimento, o que permite supor o caráter primário de seu fluido. Podem ocorrer inclusões ou pequenos grupos isolados, argumento comum para classificá-las como primárias notadamente na amostra IF 8C (base da Zona B). Apenas na lâmina PMR - 22A foram encontradas trilhas de IF claramente secundárias, cortando limites de cristal, podendo ser bifásicas ou monofásicas, ambas de composição aquosa e tamanhos em média inferiores a 3 micrometros. São comuns evidências de estrangulamento. Em sua grande maioria as inclusões primárias e pseudo-secundárias na criolita, quartzo e fluorita são aquosas e bifásicas, eventualmente sólidos contendo um ou mais possivelmente de saturação ou acidentais. O sólido mais comum é a halita, identificada por seu formato cúbico e em análise no MEV.

CONCLUSÕES

Os dados de fusão do gelo permitiram identificar dois grupos de salinidade, em torno de 5 e acima de 10% peso eq. NaCl que também são observados nos minerais disseminados no granito, fora das Zonas A e B, em especial o quartzo e fluorita. Embora a distribuição e intensidade da deformação (formação de sub-grãos) que afeta a criolita maclada muitas vezes não seja evidente, e possam ocorrer inclusões de salinidade muito diferentes uma ao lado da outra, aparentemente a salinidade mais alta está relacionada com a fase mais antiga (criolita maclada) e a menor com a mais nova, não maclada. Apesar das temperaturas de homogeneização da criolita serem distribuídas entre 100 e 300°C, parece provável a existência de dois fluidos diferentes, um relacionado à criolita maclada e outro ao quartzo e criolita não maclada. No geral predomina a criolita maclada e a alta salinidade pode ser relacionada a um fluido hidrotermal de origem magmática. A relação da salinidade mais baixa com percolação de fluidos meteóricos é uma possibilidade a ser considerada. A existência dessas inclusões não favorece a hipótese ortomagmática para a origem dessas criolitas, que seria assim mais provavelmente hidrotermal.

REFERÊNCIAS

- Costi, H. T., Dall'agnol, R., Moura, C. A. V. 2000. Geology and Pb-Pb Geochronology of Paleoproterozoic Volcanic and Granitic Rocks of Pitinga Province, Amazonian Craton, Northern Brazil. International Geology Review, v. 42, n. 9, p. 832-849
- Henley, R. W. 1985. The geothermal framework of epithermal deposits. In:Berger, B. R. & Bethke, P. M. (Eds) Geology and Geochemistry of epithermal systems, Reviews in Economic Geology, vol 2. pp. 1-24.
- Minuzzi, O. R., Rocha, F. F. Nunes, Bastos Neto, A.C., Ronchi, L.H., Ferron, J. M. 2001 Estudo de inclusões fluidas no depósito criolítico do granito madeira na mina de Pitinga, Amazonas, Brasil: resultados preliminares. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 7, 2002, Belém. Resumos expandidos. Belém: SBG, v. 3.
- Passchier, C. W., Trouw, R. A. J. 1996. Microtectonics. Springer, Berlin, 289 p.
- Poty, B., Leroy, J. & Jachimowicz, L. 1976. Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation thermométrique Chaix Meca. Bull. Soc. Fr. Mineral., 99 (2-3) : 182-186.
- Ronchi, L. H., Althoff, F. J., Lindenmayer, Z. G. 2003a. Caracterização e modelamento de depósitos minerais. *In*: Ronchi, L. H., Althoff, F. J. (Org.). Caracterização e modelamento de depósitos minerais. São Leopoldo, p. 11-18.
- Ronchi, L. H., Lindenmayer, Z. G., Araujo, J. C., Althoff, A. M. R., Caron, R., Baecker, C. A. 2003b. Padrão de inclusões fluidas em depósitos de Óxido de Ferro Cu e Au na Província Mineral de Carajás, Pará. *In*: Ronchi, L. H., Althoff, F. J. (Org.). *Caracterização e modelamento de depósitos minerais*. Editora Unisinos, São Leopoldo, p. 203-229.
- Skinner, B. J. 1997. Hydrothermal mineral deposits: what we do and don't kwon. In: Barnes, H. L. (Ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Third Edition. Capítulo 1, pp. 1-29.





TURMALINITOS E AS MINERALIZAÇÕES DE OURO E SULFETOS NA SEQUÊNCIA VULCANOSSEDIMENTAR MESOPROTEROZÓICA DO GRUPO SERRA DO ITABERABA- SP (BRASIL).

Beljavskis, P.¹, Garda, G.M.¹, Tassinari, C.C.G.²

1. Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências da USP, Rua do Lago 562, 05508-080 – São Paulo, SP, Brasil, giagarda@usp.br, beljavskis@terra.com.br

 Departamento de Geologia Sedimentar e Ambiental, Instituto de Geociências da USP, Rua do Lago 562, 05508-080 – São Paulo, SP, Brasil, ccgtassi@usp.br

Palavras-chave: turmalinitos, ouro, Grupo Serra do Itaberaba

INTRODUÇÃO

No contexto da sequência vulcanossedimentar da Formação Morro da Pedra Preta do Grupo Serra do Itaberaba (Juliani & Beljavskis 1995) tem-se a presença de turmalinitos associados a metapelitos, metatufos básicos e metachert, que ocorrem em diferentes níveis estratigraficos (Beljavskis et al. 2005), bem como ocorrências de ouro e sulfetos (Beljavskis, 2003).

Além de marcarem seu ambiente deposional e o das rochas associadas em relação ao centro vulcanoexalativo, os turmalinitos também indicam os tipos de sistemas hidrotermais operantes da bacia oceânica doGrupo Serra do Itaberaba e os tipos de mineralização associados.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS TURMALINITOS PROXIMAIS E INTERMEDIÁRIOS DA FORMAÇÃO MORRO DA PEDRA

O prospecto Tapera Grande encerra as principais lavras antigas aluvionares e coluvionares de ouro, localizadas às margens do Ribeirão das Lavras, exploradas em meados do século XVI. Nas suas proximidades, ocorrem os principais corpos de turmalinitos.

Beljavskis (2003) mostra que as turmalinas dos turmalinitos do prospecto Tapera Grande pertencem ao "grupo alcalino" de Hawthorne & Henry (1999) e suas composições são intermediárias à série schorlita-dravita.

A turmalina dos turmalinitos encaixados em metachert contém teores elevados de Al_2O_3 (29,68% - 32,44%), FeO (10,71% - 13,52%) e Na₂O (1,81% - 2,26%) e baixos teores de MgO (3,96% - 5,68%) e CaO (0,21% - 0,88%), caracterizando turmalinas de composição mais schorlítica. Isto indica que esses turmalititos são proximais ao centro vulcano-exalativo (Beljavskis et al., 2005).

O controle da deposição da turmalina dos turmalinitos hospedados em metachert foi exercido por fluidos com características mistas, entre salinas e conatas (sedimentar). O componente salino desses fluidos encontra-se em proporções relativamente mais elevadas que nos demais turmalinitos, fato esse corroborado pela presença de raras inclusões sólidas de halita nas inclusões fluidas em quartzo do metachert (Beljavskis 2003). Slack (1996) propõe que a precipitação de turmalina de origem exalativa se dá em pequenas poças relativamente próximas aos centros fumarólicos, onde as temperaturas são mais elevadas, as condições mais salinas e os fluidos mais ricos em boro. O transporte e precipitação de sulfetos (pirrotita, pirita e, em menor escala, calcopirita) e ouro são assim favorecidos.

O componente sedimentar desses fluidos é indicado pela composição dos isótopos estáveis (Garda et al., 2003), ou seja, δ^{18} O entre 12,9‰ e 13,5‰ e δ D entre -104‰ e -103‰. Assim, as turmalinas dos turmalinitos proximais não são de origem exclusivamente exalativa, podendo ter ocorrido substituições pela ação dos fluidos de composição mista. Portanto, elas são mais indicativas das características desses fluidos do que das rochas encaixantes dos turmalinitos.

Além do metachert, os metatufos básicos do prospecto Tapera Grande apresentam indícios de mineralização de ouro (Beljavskis 2003). Os turmalinitos associados foram caracterizados como intermediários a distais ao centro vulcano-exalativo, onde a razão fluido/rocha é menor. A turmalina apresenta uma composição menos rica em Fe do que a da turmalina dos turmalinitos associados a metachert, tendendo para o membro dravítico, ou seja, mais rica em Mg. A origem desse elemento são os metatufos básicos e provavelmente as rochas calciossilicáticas correlatas.

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS TURMALINITOS DISTAIS DA FORMAÇÃO MORRO DA PEDRA

Os turmalinitos distais situam-se a NNE do prospecto Tapera Grande e associam-se aos metapelitos e metavulcanoclásticas. A turmalina apresenta teores bem mais elevados de MgO (8,45% - 9,12%) e CaO (2,86% - 3,82%) e baixos teores de Al₂O₃ (26,85% - 27,91%), FeO (8,45% - 8,93%) e Na₂O (0,68% - 1,20%) em relação àquelas dos turmalinitos proximais e intermediários. Pertence ao "grupo cálcico" de Hawthorne & Henry (1999) e sua composição é intermediária à série dravitauvita.

As rochas metabásicas e metatufos associados aos turmalinitos distais estão enriquecidas em Si, Mg, Al, Ca, Zr, Y, Th e U, enquanto as metavulcanoclásticas estão empobrecidas em Al, P, Ti e Na. Essas características geoquímicas foram introduzidas pela alteração hidrotermal pré-metamórfica de fundo oceânico (Juliani, 1993; Pérez-Aguilar, 1996, 2001). A silicificação parece



ter sido um evento marcante, conforme registrado nos metatufos básicos. Em contrapartida, as rochas metabásicas do prospecto Tapera Grande não sofreram alteração nessa intensidade previamente ao metamorfismo, o que é indicado pelos teores mais elevados de Na, K, V, Zr, Y, P e Al₂O₃.

A presença de turmalinito com turmalina de composição intermediária à série dravita-uvita também marca a anomalia de Mg e Ca nesse ambiente hidrotermal e a forte influência da composição da rocha básica alterada na composição da turmalina (baixa razão fluido/rocha).

POTENCIALIDADE PARA DEPÓSITOS DE OURO DA FORMAÇÃO MORRO DA PEDRA

Ouro micrométrico foi detectado em turmalinitos e xistos grafitosos por meio de imagens de eletrons retroespalhados (Beljavskis et al., 1999).

Conforme descrito acima, os turmalinitos associados às rochas enriquecidas em ouro são proximais e intermediários e a composição da turmalina correspondente é de schorlítica a intermediária entre schorlita e dravita, similares àquelas dos turmalinitos de Golden Dyke (Plimer, 1986).

No prospecto Tapera Grande, a expressão areal de ouro é significativa ao longo do Ribeirão das Lavras, encaixado em zona de falha. Além do ouro singenético, os eventos hidrotermais do Neoproterozóico corroboraram para o enriquecimento do metal nas rochas da pilha vulcanossedimentar.

A prospecção por bateia evidenciou a presença de ouro de granulometria em torno de 0,01 mm e concentrações variando de 1 a 100 partículas em volume constante de 5 litros de material.

Nas paredes das antigas lavras a amostragem se deu no horizonte C, cujos concentrados de bateia mostraram uma variação entre 200 e 750 partículas finas de ouro em volume constante de 20 kg de material.

Trabalhos de prospecção geoquímica em amostras do horizonte C do tipo canal foram realizados em intervalos de 0,5 m nas paredes das lavras I e II. Teores de ouro variando entre 0,10 ppm e 2,84 ppm foram obtidos para a Lavra I, enquanto para a Lavra II variaram entre 0,10 ppm e 1,27 ppm. Na Lavra II realizou-se uma amostragem em seu piso, revelando teores de ouro que variam entre 0,11 ppm e 13 ppm. Os valores mais elevados estão relacionados às amostras do tipo *chip sample* de metachert com turmalinito associado (Beljavskis 1988).

As análises químicas de amostras de solo do horizonte C da trincheira que secciona a Lavra II revelaram teores de ouro variando entre 0,18 ppm e 1,80 ppm.

O furo de sondagem SRT-1, localizado nas proximidades das Lavras I e II, seccionou a sequência mineralizada, constituída por metatufos básicos, exalitos e metavulcanoclásticas de composição intermediária. As análises químicas de rocha amostradas em intervalo contínuo de 0,50 m revelaram teores de ouro variando entre 0,10 ppm e 7,10 ppm, enquanto que por *fire-assay* os teores de ouro e prata variaram entre 0,10 ppm e 12,20 ppm e entre 1 ppm e 1,90 ppm, respectivamente (Beljavskis, 1988).

Análises por ICP-MS de rocha total mostraram enriquecimentos em ouro nas metavulcanoclásticas (1,9 ppm) e metatufos (1,7 ppm) da SRT-1 e nos metapelitos (8,4 ppm) da SRT-8 (Beljavskis, 2003).

POTENCIALIDADE PARA DEPÓSITOS DE SULFETOS maciços da Formação Morro da Pedra

Vários autores (e.g. Ethier & Campbell, 1977; Plimer, 1986, 1988; Slack, 1996) enfatizaram a importância dos turmalinitos com turmalina rica em Mg na exploração mineral. Sua presença pode indicar a ocorrência de processos exalativos relacionados com mineralizações de sulfetos maciços de metais-base, tungstênio, ouro e urânio.

Em testemunhos de sondagens realizadas no prospecto Tapera Grande, foram identificados níveis de sulfetos bandados em xistos grafitosos, cuja origem não é vulcano-exalativa, mas sim sedimentar, como atestam os resultados das análises isotópicas de enxofre (Garda et al. 2002). De fato, estas rochas são consideradas distais por Juliani (1993). Assim sendo, a proveniência dos sulfetos encontrados nos turmalinitos intermediários não é a partir do centro vulcânico-exalativo, que foi a fonte de boro para a turmalina, mas as rochas que hospedam os turmalinitos e que foram percoladas pelos fluidos hidrotermais da fase de fechamento da bacia.

Na área de ocorrência dos turmalinitos distais, afetada por eventos hidrotermais pré-metamórficos, Pérez-Aguilar (1996) aventa a hipótese da potencialidade mineral para depósitos de Cu-Zn dos tipos Chipre e Beshi. Apesar dos turmalinitos ricos em Mg dessa área apontarem para tal potencialidade, trabalhos de prospecção geoquímica em solo e sedimento não registraram anomalias significativas de Cu, Pb e Zn. A turmalina dos turmalinitos distais está, na verdade, refletindo a composição da rocha-fonte de Mg e Ca para sua formação, mais do que propriamente fluidos potencialmente mineralizantes nos metais-base.

CONCLUSÕES

Do exposto acima, o potencial para as mineralizações de ouro no contexto da seqüência vulcanossedimentar da Formação Morro da Pedra Preta é indicado pelos turmalinitos proximais e intermediários, cuja turmalina é de composição schorlítica a intermediária entre schorlita e dravita. A turmalina mostra, ainda, que sua composição é predominantemente influenciada pela composição das rochas hospedeiras dos turmalinitos. Os fluidos que percolaram essas rochas, de composição aquo-carbônica e de baixa salinidade, promoveram mobilizações localizadas, por exemplo, do ouro, em detrimento dos metais-base, cujo teor, nessas rochas, é muito baixo.

A mobilização de fluidos ocorreu tanto no Mesoproterozóico, quando do fechamento da bacia, intrusão de corpos andesíticos e dacíticos e concomitante



metamorfismo, como no Neoproterozóico, com os eventos de cisalhamento.

Os resultados isotópicos de Rb e Sr dos lixiviados de pirita indicam que os sulfetos sofreram uma importante remobilização por volta de 500 Ma, muito possivelmente produzida pela movimentação das falhas transcorrentes que afetaram a região. O alto valor da razão inicial 87 Sr/ 86 Sr (0,7282 ± 0,004) corrobora com a hipótese das niritas estudadas terem sido produzidas por de remobilizações rochas metassedimentares е metavulcânicas com vida crustal significativa.

Os valores isotópicos das razões ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁴Pb e ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb nas turmalinas do turmalinito intermediário hospedado em metatufo básico variaram respectivamente entre: 18,529 e 25,791, entre 15,723 e 16,078 e entre 40,465 e 274,976. Estes dados são bastante radiogênicos, mas o fato das razões ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb serem bastante radiogênicas mostra que os fluidos formadores das turmalinas possuíam razões Th/Pb bastante elevadas. Quando lançados no diagrama de evolução do Pb de Zartman & Doe (1981), os pontos da turmalina situam-se claramente acima da curva estimada para a crosta superior, mostrando um envolvimento em sua gênese de Pb derivado de ambientes com razão U/Pb elevadas, como rochas metassedimentares (xistos grafitosos).

A análise conjunta dos dados isotópicos de Sr e Pb obtidos para as mineralizações e carbonatos associados e rochas hospedeiras permite concluir que os fluidos envolvidos nos processos mineralizantes tiveram uma origem principalmente em rochas da crosta continental superior, como os grafita xistos e as rochas metavulcânicas associadas, podendo também ter circulado por zonas mais profundas, através de rochas características da crosta inferior (Beljavskis, 2003).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Beljavskis, P. 1988. Prospecção geoquímica experimental na ocorrência de ouro Tapera Grande-Guarulhos-SP. EPUSP, Dissertação de Mestrado, 161p.
- Beljavskis, P., 2003. Caracterização das mineralizações e os ambientes deposicionais dos sulfetos, turmalinas e ouro no contexto da Formação Morro da Pedra Preta do Grupo Serra do Itaberaba, SP. IGc-USP, Tese de Doutorado, 187 p.
- Beljavskis, P.; Garda, G.M.; Sayeg, I.J., 1999. Application of SEM in the study of gold mineralizations in the Morro da Pedra Preta Formation, Grupo Serra do Itaberaba – São Paulo, Brazil. Acta Microscopica 8 (Suplemento A):125-126.
- Beljavskis, P.; Garda, G.M.; Mansueto, M.; Silva, D., 2005. Turmalinitos da Formação Morro da Pedra Preta, Mesoproterozóco do Grupo Serra do Itaberaba (SP): Implicações genéticas e econômicas. *Revista Geologia USP* (no prelo).
- Ethier, V.G. & Campbell, F.A., 1977. Tourmaline concentrations in Proterozoic sediments of the southern Cordillera of Canada and their economic significance. *Canadian Journal Earth Sciences* 14:2348-2363.
- Garda, G.M., Beljavskis, P., Juliani, C.; Boyce, A.J., 2002. Sulfur stable isotope signatures of the Morro da Pedra Preta Formation, Serra do Itaberaba Group, Sao São Paulo State, Brazil. *Geochimica Brasiliensis* 16(13):79-97.

- Hawthorne, F.C. & Henry, D.J. 1999. Classification of the minerals of the tourmaline group. European Journal of Mineralogy 11:201-215.
- Juliani, C. 1993. Geologia e evolução geolócico-estrutural preliminar do Grupo Serra do Itaberaba e Grupo São Roque na região das Serras do Itaberaba e Pedra Branca NE da cidade de São Paulo, SP. IGc-USP, Tese de Doutorado, 2v., 803p.
- Juliani, C. & Beljavskis, P. 1995. Revisão da litoestratigrafia da faixa São Roque/Serra do Itaberaba (SP). Revista do Instituto de Geociências, USP. 16(1/2), 33-58.
- Pérez-Aguilar, A. 1996. Geologia, petrografia e gênese dos granada-cordierita-commingtonita/antofilita anfibolitos e rochas associadas do Grupo Serra do Itaberaba, SP. IGc-USP Dissertação de Mestrado,168p.
- Pérez-Aguilar, A. 2001. Petrologia e litoquímica de rochas de paleosistemas hidrotermais oceânicos mesoproterozóicos da sequência metavulcanossedimentar do Grupo Serra do Itaberaba, SP. IGc-USP, Tese de Doutorado, 223p.
- Plimer, I.R. 1986. Tournalinites from the Golden Dyke Dome, Northern Australia. Mineralium Deposita 21:263-270.
- Plimer, I.R. 1988. Tourmalinites associated with Proterozoic submarine exhalatives ores. Em: Friederich, G.H. & Herzig, P.M. eds., Base metal sulfide deposits in sedimentary and volcanic environments: Berlin, Springer-Verlag. 1988. p.255-283.
- Slack, J.F. 1996. Tourmaline associations with hydrothermal ore deposits. Em: Grew, E.S. & Anovitz, L.M. eds., Boron: Mineralogy, Petrology and Geochemistry. Reviews in Mineralogy. 33:559-644.
- Zartman, R.E. & Doe, B.R. 1981. Plumbotectonics the model. Em: Zartman, R.E. & Taylor, S.R. eds., Evolution of the upper mantle. Tectonophysics. 75:135-162.

DEPÓSITO DE OURO DO GARIMPO DO EDU EM NOVA SANTA HELENA/MT – CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA DE SUAS ROCHAS HOSPEDEIRAS

¹Patrícia Alves Nalon; ¹Cleciani Comelli; ^{1,3}Maria Elisa Fróes Batata; ^{1,2,3}Jayme Alfredo Dexheimer Leite; ⁴Antônio João Paes de Barros, ^{1,2}Maria Zélia Aguiar de Souza; ¹Ângelo Antônio Scopel dos Santos; ¹Talita Menezes

¹CRÁTON - Grupo de Pesquisa em Evolução Crustal e Metalogenia/ICET/UFMT - patricianalon@yahoo.com.br; cleciani@hotmail.com; angeloscopel@yahoo.com.br, talitameneze1@hotmail.com
²Departamento de Recursos Minerais/ICET/UFMT - jayme@cpd.ufmt.com.br; mzaguiar@terra.com.br ³Pós-Graduação em Geociências/ICET/UFMT - mefroes@terra.com.br
⁴METAMAT – Companhia Matogrossense de Mineração - ajpbb@ige.unicamp.com.br

Palavras-chave: Garimpo do Edu, Cráton Amazônico, Granito Nhandu

O garimpo do Edu está situado no município de Nova Santa Helena, centro-norte do Estado do Mato Grosso, no contexto geológico da porção sul do Cráton Amazônico, entre os limites correspondentes às províncias Ventuari-Tapajós e Rio Negro-Juruena, de Tassinari & Macambira (1999).

O objetivo desse trabalho é a caracterização geoquímica das rochas hospedeiras do depósito aurífero do Garimpo do Edu, a partir de análises de testemunhos de sondagem e amostras de superfície de suas imediações.

As principais unidades geológicas que ocorrem na área estudada estão representadas, da base para o topo, pela Suíte Colíder, Granito Nhandu e Suíte Nova Canaã.

A Suíte Colíder reúne uma grande diversidade litológica, com predominância de rochas vulcânicas e subvulcânicas, seguidas de piroclásticas e epiclásticas em menor proporção.

Os litotipos plutônicos (Granito Nhandu) consistem de biotita granitos, biotita-hornblenda granitos, biotita monzogranitos, biotita-hornblenda monzogranitos e sienogranitos. Como fácies subvulcânica destacam-se granitos finos porfiríticos, monzonitos finos porfiríticos, monzogranitos microporfiríticos, micromonzodioritos e granófiros. A ocorrência de enclaves e *sills* de gabros e gabrodioritos porfiríticos é um indicativo de atividade magmática bimodal.

A Suíte Nova Canaã é constituída por rochas plutônicas representadas por biotita monzogranitos, sienogranitos, álcali-granitos, hornblenda biotita granitos e quartzo monzonitos subordinados (Souza *et al.*, 2004)

As análises geoquímicas foram realizadas para a determinação dos elementos maiores, menores e traços, a partir de dezesseis amostras selecionadas como mais representativas, das quais, catorze são de superfície e duas pertencem ao furo FTN 01.

As rochas estudadas foram classificadas modalmente como sieno a monzogranitos e como gabros (Fig. 1 A). Quimicamente, caracterizam-se no diagrama TAS (Fig. 1 B), respectivamente, como riolitos-dacitos e basaltos.

Utilizando sílica e elementos menos móveis nos processos pós-magmáticos, diagrama SiO₂ versus Zr/TiO₂ (Fig. 1 C), as rochas graníticas se classificam como riolitos, sido interpretada como indicação de fluidos derivados da desidratação de placa oceânica em regime de

riodacitos-dacito; e os gabros situam-se no limite dos campos dos basaltos subalcalinos e alcalinos.

O magmatismo que deu origem às rochas monzo a sienograníticas foi caracterizado como subalcalino, do tipo cálcio-alcalino, respectivamente, nos diagramas $Na_2O + K_2O$ versus SiO_2 (Fig. 1 D) e AFM (Fig. 1 E) propostos por Irvine & Baragar (1971). Para as rochas gabróicas o magmatismo foi classificado como subalcalino a levemente alcalino do tipo toleítico (Fig. 1 D e E).

Quanto à saturação em alumina e álcalis, os pontos que representam as rochas graníticas (Fig. 1 F) dispõem-se, no diagrama proposto por Maniar & Piccoli (1989), na linha limite dos campos metaluminoso e peraluminoso, sugerindo a transição de um caráter metaluminoso a levemente peraluminoso, enquanto os dados para os gabros indicam um caráter essencialmente metaluminoso (Fig. 1 F).

O provável ambiente de formação para as rochas hospedeiras da mineralização do Garimpo do Edu coincide com o campo dos Granitos de Arco Vulcânico proposto por Pearce *et al.* (1984) (Fig. 2 A).

A evolução magmática foi estudada em base ao comportamento dos elementos traços, Rb, Ba, Th, Nb, Ce, Zr e Y, associados ao K₂O, normalizados aos valores dos Granitos de Cordilheira Meso-Oceânica (Fig. 2 B). O padrão apresentado pelas rochas estudadas é caracterizado por enriquecimento nos elementos litófilos de baixa carga (LILE), K, Rb, Ba e Th, valores próximos a unidade para os elementos de alta carga (HFSE), Nb, Ce e Zr e empobrecimento significativo de Y. O enriquecimento em elementos litófilos de baixa carga em relação ao Granito de Cordilheira Meso-Oceânica sugere envolvimento de crosta continental, podendo ser explicado tanto pela contaminação crustal de um magma primário como pela fusão parcial da crosta continental pré-existente. O comportamento dos HFSE, especialmente Nb, Ce e Zr propõe um componente mantélico para essas rochas, enquanto que a anomalia negativa de Nb tem subducção (Pearce & Peate, 1995). O empobrecimento

em Y é sugestivo da presença de granada no resíduo da fusão mantélica, o que evidencia fusão em níveis rasos.

A integração destes dados sugere uma complexa interação entre fontes mantélicas e crustais, o que pode, tentativamente, ser explicado por um modelo que envolve três fases, a saber: 1) desidratação e fusão parcial de crosta oceânica, 2) interação deste fluido com magma derivado da fusão parcial do manto em níveis rasos e 3) contaminação com material crustal préexistente, seguida de fracionamento de plagioclásios e minerais máficos em nível crustal raso (Fig. 2 C)



Figura 1 – Distribuição dos pontos representativos para as rochas do depósito de ouro do Garimpo do Edu analisadas quimicamente nos diagramas: QAP (A); TAS (SiO2 *versus* Zr/TiO2 (B); Na2O *versus* SiO2 (C); AFM (D) e ANK *versus* ACNK (F). Simbologias: losango vazio – rochas sieno a monzograníticas, quadrado vazio – rochas gabróicas.



Figura 2 – Distribuição dos pontos representativos para as rochas do depósito de ouro do Garimpo do Edu nos diagramas: Y + Nb *versus* Rb (A); Sample/Ocean Ridge Granite (B) e modelo evolutivo esquemático (C). Simbologias: losango vazio – rochas sieno a monzograníticas, quadrado vazio – rochas gabróicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/Edital Universal (Proc. No. 475152/03-4) e METAMAT pelo apoio a pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Irvine, T.N. & Baragar, W.R.A., 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.*, 8: 523-548.
- Maniar, P.D. & Piccoli, P.M., 1989. Tectonic discrimination of granitoids. *Geol. Spc. Amer. Bull.*, 101: 635-643.
- Pearce, J.A. & Peate, D. W., 1995. Tectonic Implications of the Compositiin of vulcanic arc magmas. Annu. Rev. Earth Planet Sci., 23: 251 – 85.
- Pearce, J.A., Harris, N.B.W. & Tindle, A.G., 1984. Trace Element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. J. Petrol. 25(4): 956-643.
- Souza, J.O., Frasca, A.A.S. & Oliveira, C.C., 2004. Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. . Projeto Província Mineral de Alta Floresta. Geologia e Recursos Minerais das folhas Rio São João da Barra – SC.21-V-D;

Alta Floresta – SC.21-X-C; Ilha 24 de Maio – SC.21 – Z-A; Vila Guarita – SC.21 – Z-B; Estados do Mato Grosso e Pará. CPRM – Serviços Geológico do Brasil. Brasília.

Tassinari, C.C.G. & Macambira, M.J.B., 1999.. Geochronological provinces of the Amazonian Cráton, *Episodes*,22(3):174-82



CARACTERIZAÇÃO FACIOLÓGICA DO FILITO BRANCO DA REGIÃO DE ITAPEVA-SP

Moreto, A. L. R¹.; Reis Neto, J. M².; Vasconcellos, E. M. G².

1. Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Geologia, (ana_moreto@yahoo.com.br);

2. Universidade Federal do Paraná, Departamento de Geologia, (jmreis@ufpr.br); (eleonora@ufpr.br).

Palavras-chave: filito branco, Itapeva-SP, fundente.

INTRODUÇÃO

O objetivo principal deste trabalho é apresentar dados preliminares sobre a caracterização dos filitos brancos da região de Itapeva-SP. Este estudo está no contexto de um mestrado que propõe, a partir de análises físicas, químicas (fluorescência de raios X), mineralógicas (difração de raios X) e petrográficas, caracterizar o material, visando uma otimização do bem mineral e a definição de uma hipótese para a sua gênese.

O Estado de São Paulo detém 70% das reservas brasileiras de filito, sendo que 80% dessas encontram-se na região de Itapeva-SP (DNPM 2000 apud Valera et al., 2002), a qual compreende os municípios de Itapeva (Fig. 1), Capão Bonito, Nova Campina, Bom Sucesso do Itararé, Barra do Chapéu, Ribeirão Branco e Guapiara.



Figura 1. Mapa de Localização do município de Itapeva-SP.

Estes filitos são predominantemente empregados nas indústrias de cerâmica branca dos estados de São Paulo e Santa Catarina, onde em razão do seu menor custo mercadológico são utilizados como substituto parcial das argilas brancas, caulins e feldspatos nas massas cerâmicas, e agem como fundente durante a queima. Tal desempenho deve-se aos teores de K_2O , que geralmente variam entre 3,8% e 5,6 % (Ribeiro et al., 2000 e Miyahara et al., 2002).

Outros setores nos quais este material também está sendo utilizado, porém com um prévio beneficiamento (moagem), são os de argamassa, plastificante, ração animal, pigmentos, aglutinantes ou absorventes de toxinas e de concretos especiais (Valera et al., 2002).

O emprego deste material fica, entretanto, condicionado às suas grandes variações químicas, físicas

e mineralógicas. Para serem empregadas na indústria cerâmica, em geral as rochas filíticas não podem possuir grandes variações em suas características. Uma oscilação nos teores químicos dos óxidos como o Al_2O_3 (correspondente ao caráter de ser refratário do material), Fe_2O_3 (o qual influi na cor de queima do produto final) e dos álcalis, em especial K_2O , que são responsáveis pelo grau de fundição, ou ainda a heterogeneidade de aspectos físicos como a granulação da rocha, podem alterar parâmetros importantes como a taxa de retração e/ou absorção d'água do produto final (Ribeiro et al., 2000), podendo vir a inviabilizar ou mesmo inutilizar depósitos filíticos.

Os filitos da região de Itapeva são seqüências metassedimentares do Grupo Itaiacoca (CPRM, 1986), de idade Proterozóica, capeados pela Formação Furnas. De acordo com Petri (et al, 1967), estes filitos representam o peneplano pré-devoniano da região, o qual está regionalmente capeado por níveis conglomeráticos e arenosos da Formação Furnas.

Os afloramentos desses filitos ocorrem principalmente nos vales das maiores drenagens da região, estando as maiores lavras ao longo dos vales do rio Taquari-Mirim, na estrada que liga os municípios de Itapeva e Nova Campina, localizada na porção superior da folha topográfica Ribeirão Branco (SG-22-X-B-I-4) do IBGE, escala 1:50.000, entre as latitudes 7343405 e 7341771 e as longitudes 711684 e 713334.

RESULTADOS PRELIMINARES

Para o estudo tomou-se como base o material de lavra de uma mineração que trabalha no vale do Rio Taquari-Mirim.

A rocha filítica explorada na região de Itapeva-SP, conhecida no mercado como filito branco ou filito Itapeva, ocorre na forma de bolsões interdigitados, diferenciados em razão de sua coloração (foto 1). São distinguidas três fácies para a rocha que compõem os depósitos filíticos dessa região. A fácies de filito branco compreende o material creme ou creme esverdeado, que representa o produto de melhor mercado, sendo comercializado principalmente para as indústrias de cerâmica branca do país. A fácies de filito róseo compõe a maior porção da mina estudada, possui uma grande variação em suas tonalidades, indo de tons claros até o vermelho; é comercializada, quando em tons mais claros, na forma beneficiada (moída), especialmente para o setor de argamassa. A fácies de filito preto ou cinza-escuro é na atualidade dificilmente comercializada.





Foto 1. Relação entre duas fácies do litotipo em estudo e o seu capeamento pela Formação Furnas.

A interdigitação das distintas fácies do material dificulta ou mesmo inviabiliza a sua exploração. A fácies branca, que tem maior valor comercial agregado, concentra-se, de acordo com observações de campo, compondo os níveis superiores dos depósitos, estando assim preferencialmente em contato com a Formação Furnas; esta Formação tornou-se assim um guia prospectivo local para este material.

De modo geral, a rocha encontra-se intensamente fraturada, com grande ocorrência de diques de diabásio com direção predominantemente NW e diversos veios centimétricos, preenchidos por quartzo.

Das distintas fácies observadas para o material, além das descrições em campo foram coletadas amostras, as quais nesta fase preliminar do estudo foram analisadas petrograficamente por meio de seções delgadas no LAPEMIN (Laboratório de Petrografia e Mineralogia do Departamento de Geologia da UFPR), quimicamente e mineralogicamente no LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da UFPR), onde também estão sendo realizados os ensaios físicos.

Através da descrição em campo e análises definiram-se como macroscópicas, principais características deste material: a variação de sua coloração, a qual em linhas gerais, varia de creme, creme esverdeado, cinza, róseo a preto, a granulação muito fina, a textura predominantemente lepidogranoblástica e estrutura definida como clivagem ardosiana (Sn). Esta foliação localmente encontra-se crenulada (S_{n+1}) , demarcando um segundo evento deformacional superimposto a rocha.

Nas análises mineralógicas realizadas por difração de raios X das distintas fácies, observa-se uma grande uniformidade mineralógica, com predomínio em todas as fácies uma assembléia mineralógica composta essencialmente por quartzo, caolinita e sericita, estando a maior diferença na ocorrência de grafita na fácies preta.

Através da análise microscópica é possível observar-se a granulação muito fina da rocha (foto 2), definir-se a homogeneidade nos tamanhos dos cristais constituintes desse litotipo, a definição de uma assembléia mineralógica básica para todas as fácies, composta por quartzo e sericita, bem como a existência de uma foliação S_n (clivagem ardosiana) bem marcada e uma clivagem de crenulação (S_{n+1}) pontual. Essa clivagem de crenulação encontra-se melhor marcada tanto macro quanto microscopicamente no filito preto.

Concordando com a foliação S_n da rocha ocorrem níveis de espessuras variadas (submilimétrica, milimétrica e em casos mais raros até centimétrica) preenchidos por óxidos de ferro. Estes óxidos também ocorrem preenchendo fraturas submilimétricas. Estes níveis estão presentes nas três fácies; entretanto possuem maior espessura e incidência na fácies de coloração rósea (foto 3).



Foto 2. Imagem micrográfica em luz polarizada da fácies preta, evidenciando a granulação muito fina da rocha. Q-quartzo, S-sericita e O-minerais opacos.



Foto 3. Imagem micrográfica em luz polarizada da fácies rósea demonstrando a ocorrência de níveis de opacos (óxidos) intercalados a níveis compostos essencialmente por quartzo. Q-quartzo e O-opacos.

A análise química do material foi realizada por fluorescência de raios X, com obtenção de teores dos dez óxidos maiores para as amostras das três fácies (Tabela. 1).

O cálculo de perda ao fogo (P.F.) para a fácies de filito preto foi realizado separadamente, pois para a análise química desta fácies empregou-se material calcinado. Os valores obtidos para a perda ao fogo da fácies de filito preto oscilam entre 3,5 e 4,5.

	1		<u> </u>		- 5 101	
FÁCIFS	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
TACIES	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Fil. branco-A1	76,71	13,36	0,49	1,11	0,01	1,43
Fil. branco-A4	73,96	14,68	0,50	0,89	0,01	2,09
Fil. branco-A7	72,03	14,96	0,57	0,98	0,01	2,26
Fil. róseo-A2	71,46	16,06	0,64	1,17	0,01	1,86
Fil. róseo-A9	70,25	16,19	0,73	3,22	0,01	1,23
Fil. róseo-R2	68,72	16,96	0,63	2,69	0,01	2,03
Fil. preto-R1	78,65	12,92	0,47	1,34	0,01	1,69
Fil. preto-R2	72,46	16,70	0,59	1,34	0,01	2,36
Fil. preto-M2	74,95	15,40	0,55	1,71	0,01	1,83
FÁCIES	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	P.F.	SOMA
FACIES	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Fil. branco-A1	4,15	0,07	<0,01	0,03	2,75	100,19
Fil. branco-A4	5,20	0,16	<0,01	0,02	2,68	100,27
Fil. branco-A7	5,74	0,47	<0,01	0,03	2,69	99,80
Fil. róseo-A2	5,02	0,27	0,01	0,02	3,29	99,85
Fil. róseo-A9	3,76	0,18	<0,01	0,03	3,74	99,40
Fil. róseo-R2	5,15	0,07	<0,01	0,03	3,79	100,06
Fil. preto-R1	4,46	0,05	<0,01	0,06	0,00	99,63
Fil. preto-R2	5,88	0,04	< 0,01	0,02	0,00	99,38
Fil. preto-M2	4,99	0,02	< 0,01	0,04	0,00	99,50

Tabela 1. Teores químicos obtidos para as distintas fácies do litotipo em estudo. Fe_2O_3 como Fe_2O_3 total.

Com base nas análises já realizadas cabe ressaltar:

 Que existe uma grande variação entre os teores de ferro (Fe₂O_{3 total}) determinados para cada fácies. Os menores valores referem-se à fácies branca que compreende o material de melhor aceitação no mercado de cerâmica do país (Fig. 2);



Figura 2. Gráfico de dispersão de SiO_2 e Fe_2O_3 para o litotipo em estudo.

- A concentração dos menores teores de sílica (SiO₂) associa-se a porção rósea do material;
- A relação existente entre a sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃) é de aumento de um óxido acompanhado pela redução do teor do outro. Os menores teores de Al₂O₃ normalmente ocorrem na fácies de filito branco (Fig. 3);
- A fácies de filito branco possui os menores valores de perda ao fogo;
- Os teores de potássio (K₂O) presentes nesta rocha, que de acordo com as análises, variam de 2,27% em uma amostra do filito róseo até 6,38% em um filito da fácies branca, favorecem o emprego deste bem mineral como fundente.



Figura 3. Gráfico de dispersão de SiO_2 e Al_2O_3 para o litotipo em estudo.

Os dados referentes a análises físicas restringem-se ao ensaio de cor de queima, obtidos através de corpos de prova de aproximadamente 12,5 cm de comprimento, 2 cm de largura e 1 cm de espessura, confeccionados exclusivamente com o filito pulverizado e água desionizada. Os corpos de prova foram previamente secados em estufa a uma temperatura máxima de 100°C e depois queimados em ciclos de temperaturas máximas distintas (700°C, 900°C e 1.250°C) por três horas.

A fácies branca apresenta como resposta ao ensaio de cor de queima cores claras (tonalidades de creme) em todas as temperaturas analisadas, sendo que o aumento da temperatura ocasiona uma maior alvura aos corpos. A fácies rósea apresenta tons que, conforme o aumento da temperatura, variam de marrom avermelhado até um laranja forte, já para a fácies preta obtém-se tons que oscilam de cinza claro para a temperatura menor a até um laranja claro para a maior temperatura.

Como metas para a continuidade do trabalho pretendese definir com maior precisão a assembléia mineralógica e a variação química de cada fácies, buscando intensificar os ensaios físicos e entender as formas de ocorrência e possível gênese dessa rocha, visando alcançar uma otimização de seu emprego.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CPRM- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. 1986. Projeto Engenheiro Maia – Ribeirão Branco. **Rel. Final**. São Paulo. V. 1. 280 p.
- Miyahara, R. Y.; Moreira, A. G.; Valera, T. S.; Sakai, R.; Valenzuela-Diaz, F. R.; Toffoli, S. M. 2002. Comportamento Reológico e resistência Mecânica de Filito de Itapeva, Estado de São Paulo. In: CONGR. BRAS. CERÂMICA. 46, 2002, São Paulo. Anais... São Paulo. p. 854-864.
- Petri, S.; Fulfaro, V. J. 1967. Considerações Geológicas sobre a Região de Itapeva, SP. *Bol. da Soc. Bras. de Geologia*. São Paulo, v. 16, n°1, p. 25-42.
- Ribeiro, A. P.; Soares, L.; Coelho, A. C. V.; Toffoli, S. M.; Diaz, F. R. R. V. 2000. Caracterização Físico-Química de Filitos Brancos da Região de Itapeva, SP. In: CONGR. BRAS. CERÂMICA. 44, 2000, São Pedro-SP. *Anais...* São Pedro-SP. p. 4901-4913.

Valera, T. S.; Ribeiro, A. P.; Soares, L.; Sanches, E. C.; Ormanji, W.; Toffoli, S. M. 2002. Uso Alternativo de filito como Carga Mineral para pisos Poliméricos. In: Congr. Bras. Cerâmica. 46, 2002, São Paulo. Anais... São Paulo. P. 1149-115



MODELAMENTO DO FRACIONAMENTO DA ANOMALIA DE EUROPIUM DURANTE A MIGRAÇÃO DE FLUIDOS: APLICAÇÃO À DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES REDOX E pH DE PALEOFLUIDOS DO DISTRITO DE FLUORITA DE SANTA CATARINA.

Ricardo Sallet

Departamento de Geologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, UFRN, Campus Universitário CP 1639, Natal-RN, CEP 59078-970, e-mail: sallet@geologia.ufrn.br

Palavras chave: fluoritas, paleofluidos, terras raras, anomalia de Eu, condições redox

INTRODUÇÃO

A maioria dos Elementos de Terras Raras (ETR) ocorrem em soluções naturais como cátions trivalentes, com exceção de Ce e Eu estáveis também nas valências 4+ e 2+ respectivamente. Dados termodinâmicos indicam que o campo de estabilidade de Eu²⁺ e a razão Eu²⁺/Eu³⁺ em solução aumentam com o aumento de temperatura e pH. O europium trivalente predomina a baixas temperaturas enquanto Eu²⁺ é estável a T>250°C. (Sverjensky, 1984; Wood, 1990; Bau, 1991). Dados experimentais e teóricos indicam que em solução os ETR se complexam significativamente com os ânions F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ e OH⁻ (Wood, 1990; Haas et al., 1995). A complexação ocorre de acordo com a reação

 $ETR^{x} + nA^{y} = ETRA^{x-(ny)}$ onde x e y = cargas dos íons e A = ânion

cuja constante de complexação expressa-se na forma

 $\mathbf{K} = [\mathbf{ETRA}^{\mathbf{x} \cdot (\mathbf{ny})}] / [\mathbf{ETR}^{\mathbf{x}}] [\mathbf{A}^{\mathbf{y}}]^{\mathbf{n}}$

Os cálculos indicam que a constante de complexação dos ETR com F⁻, CO_3^{2-} e OH⁻ aumenta no sentido dos ETRL (ETR leves) para os ETRP (ETR pesados). Deste modo, os ETRP tornam-se mais solúveis e móveis durante a migração de fluidos e a complexação atua como um fator de fracionamento entre ETRL e ETRP (Wood, 1990; Bau, 1991).

Os métodos atuais de análise dos Elementos de Terras Raras (ETR) por "ICP-AES" e "ICP-MS" permitem dosar teores da ordem de ppb/ppt em águas superficiais, subterrâneas e geotérmicas (Michard, 1989; Johannenson, et al., 1999; Möller et al., 2003). Um número considerável de estudos mostra que as águas continentais superficiais e de aquíferos subterrâneos possuem padrões de ETR - normalizados pela Crosta Continental (CC) (Wedephol, 1995) - marcadamente empobrecidos em ETR leves (ETRL) e mais raramente planos. 0 empobrecimento em ETRL pode ser atribuído à dissolução de fosfatos amorfos formados superficialmente (Hannigan e Sholkovitz, 2001) e/ou à formação de complexos de ETR em solução (Bau, 1991). Por outro lado, as águas geotérmicas possuem padrões de ETR planos a levemente empobrecidos em ETRL. A anomalia de Eu (Eu/Eu*) dos padrões é bastante variável de valores levemente positivos a levemente negativos (Michard, 1989; van Middlesworth e Wood, 1998; Möller et al., 2003). Estudos da composição de ETR de paleofluidos, mais raros, utilizam análises de inclusões fluidas (Banks et al., 1994) ou de minerais marcadores, dentre os quais destaca-se a fluorita (Marchand et al., 1976; Bastos Neto et al., 1991; Sallet et al. 1999; Sallet et al. 2000; Sallet et al., 2005).

O presente estudo tem como objetivo o modelamento do fracionamento da anomalia de europium (Eu/Eu*) e da razão Dy/Nd por complexação com F⁻ durante a migração de fluidos através dos poros das rochas. O enfoque do modelamento é o empobrecimento marcado em ETRL observado em paleofluidos mineralizados em fluorita e em águas continentais superficias. Os resultados obtidos são utilizados para determinar as condições redox e de pH no Distrito de Fluorita de Santa Catarina.

MODELAMENTO DO FRACIONAMENTO DOS ETR

Dois principais processos controlam o fracionamento de ETR em fluidos aquosos não salinos que migram pelos poros das rochas: (i) formação de complexos ETR-ânions e (ii) adsorção dos ETR em superfícies sólidas minerais (Wood, 1990; Bau, 1991). Os principais complexantes de ETR em águas meteóricas são CO32-, OH-, F-, SO42- e HCO₃⁻ (Wood, 1990; Haas et al., 1995). Devido à complexação menos intensa dos ETRL em relação aos ETRP com os ânions CO₃²⁻, OH⁻, F⁻, SO₄⁻², durante a migração de fluidos ricos nestes ânions ocorre empobrecimento em ETRL. Ao contrário, se a adsorção for o mecanismo predominante, devido a maior intensidade de adsorção dos ETRP ocorre enriquecimento em ETRL. Águas e fluidos aquosos com padrões normalizados pela CC apresentando empobrecimento marcado em ETRL podem resultar de migração sob complexação em solução.

O europium divalente tem potencial iônico (PI) significativamente menor que Eu³⁺ (Tabela 1) e portanto complexa-se menos e é menos solúvel, tornando-se mais disponível para reações de precipitação. Com Eu²⁺ estável durante a migração, o fracionamento por complexação em solução deve produzir anomalias negativas paralelamente ao empobrecimento de ETRL. Por outro lado, se Eu³⁺ for estável, devido às ínfimas diferenças entre PI_{Eu}^{3+} , PI_{Nd}^{3+} e PI_{Gd}^{3+} não deve ocorrer anomalia de Eu durante a migração de fluidos.

Neste trabalho, o modelamento das evoluções da anomalia de Eu e do fracionamento entre Dy (ETRP) e Nd (ETRL) é aplicado para o caso de complexação predominante com flúor em soluções hidrotermais mineralizadas em fluorita. Para o modelamento, o ideal seria utilizar os valores calculados para as constantes de complexação de Eu^{2+} e Eu^{3+} com flúor (Wood, 1990; Haas et al., 1995). Porém, na literatura só há dados para a complexação de Eu^{3+} . No entanto, visto que em temperaturas hidrotermais as razões entre potenciais iônicos dos ETR são muito similares as razões entre constantes de complexação dos ETR com F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ e OH⁻ o potencial iônico pode ser utilizado para o modelamento (Sallet et al., 2005; Tabela 1).

Tabela 1 – Razões entre potencial iônico (PI) dos ETR e entre constante de complexação (K) dos ETR com F^{-} , $CO_{3}^{2^{-}}$ e OH⁻. Raio iônico fornecidos

por Greenwood e Earnshaw (1998)							
razões PI razões 1							
Nd^{3+}/Sm^{3+}	0,97	0,94					
${\rm Sm}^{3+}/{\rm Eu}^{3+}$	0,99	0,96					
Eu^{3+}/Gd^{3+}	0,99	0,99					
Gd^{3+}/Dy^{3+}	0,97	1,04					
Nd^{3+}/Dy^{3+}	0,93	0,93					
Eu^{3+}/Eu^{2+}	1,85	-					

O modelo apresentado pressupõem a migração de uma solução inicial com padrão normalizado de ETR plano – $(Dy/Nd)_N = 1$ - e sem anomalia de Eu - Eu/Eu* =1. O fator de normalização pode ser um mineral, a rocha encaixante, a crosta continental ou os condritos de acordo com o caso estudado. Define-se uma unidade arbitrária de migração *n* de modo que a evolução de razões entre ETR, no caso Dy/Nd, expressa-se pela equação

$$(Dy/Nd)_{n, N} = (Dy/Nd)_0 (Nd/Dy)_N (PI_{Dy}^{3+}/PI_{Nd}^{3+})$$

 $\begin{array}{l} PI = potencial \ i \hat{o} nico \\ (Dy/Nd)_0 = razão \ inicial \ da \ solução \\ (Dy/Nd)_{n,N} = razão \ normalizada \\ (Nd/Dy)_N = fator \ de \ normalização \end{array}$

como $(Dy/Nd)_0 (Nd/Dy)_N = 1$ tem-se então

$$(Dy/Nd)_{n, N} = (1,08)^{n}$$

O modelamento da evolução da anomalia de Eu durante a migração de fluidos é descrito pela equação que define a anomalia de Eu

$$Eu/Eu^* = 2/[(Sm/Eu)_N + (Gd/Eu)_N]$$

ou seja

$$Eu/Eu^* = 2/[(PI_{Sm}^{3+}/PI_{Eu}^{3+})^n + (PI_{Gd}^{3+}/PI_{Eu}^{3+})^n]$$

Como as razões de potencial iônico $PI_{Gd}^{3+} / PI_{Eu}^{3+} e$ $PI_{Eu}^{3+} / PI_{Sm}^{3+}$ são muito similares (Tabela 1) não há formação de anomalia negativa de Eu durante a migração de fluidos e Eu⁺³/Eu^{*} = 1. Por outro lado, no caso da estabilidade de Eu²⁺, devido à relação PIEu²⁺ < PIEu³⁺ haverá fracionamento descrito pela equação

$$Eu/Eu* = 2/[(IP_{Sm}^{3+}/IP_{Eu}^{2+})^{n} + (IP_{Gd}^{3+}/IP_{Eu}^{2+})^{n}]$$
$$Eu/Eu* = 2/[(1.83)^{n} + (1.81)^{n}]$$

De acordo com as equações obtidas, a evolução de Eu/Eu* em função de (Dy/Nd)_N durante a migração de fluidos expressa-se graficamente em função da razão $Eu^{2+}/(Eu^{3+} + Eu^{2+})$ (Fig. 1). Composições distribuídas sobre a reta do eixo das abcissas indicam que com Eu³⁴ estável - $Eu^{2+}/(Eu^{3+} + Eu^{2+}) = 0$ - não há formação de anomalia de Eu. Valores de Eu/Eu*>1 indicam que a solução inicial possuia anomalia positiva de Eu em relação ao padrão. Por outro lado, composições com anomalias negativas de Eu sobre a curva inferior indicam Eu^{2+} estável - $\operatorname{Eu}^{2+}/(\operatorname{Eu}^{3+} + \operatorname{Eu}^{2+}) = 1$. Observa-se que a leves fracionamentos de Dy/Nd relacionam-se fortes anomalias negativas de Eu com Eu/Eu*<<1. Valores de Eu/Eu* inferiores aos determinados pela curva indicam soluções iniciais com anomalia negativa de Eu em relação ao padrão.



Figura 1. Diagrama $Eu/Eu^* - Dy/Nd$. A composição inicial é a média dos granitos Pedra Grandes pela qual as amostras de fluorita foram normalizadas. As fluoritas mostram Eu/Eu^* compatíveis com a predominância de Eu^{3+} em meio oxidante.

APLICAÇÃO AO DISTRITO DE FLUORITA DE SANTA CATARINA

Dados experimentais indicam que a fluorita concentra sem fracionamento significativo o padrão de ETR das soluções formadoras (Marchand et al., 1976) tornando o mineral bastante utilizado como marcador de composição de ETR e de isótopos de Sr e Nd de paleofluidos (Bastos Neto et al., 1991; Sallet et al., 2000; Sallet et al., 2005).

O Distrito de Fluorita de Santa Catarina (DFSC) favorece o estudo de paleofluidos devido a sua associação mineral simples, apresentando veios de fluorita e calcedônia, com pirita e barita localmente associados. Dados de sistemática de isótopos de Sr e Nd no DFSC indicam que os granitos Pedras Grandes, em particular seus plagioclásios, foram a principal fonte de Sr e ETR para os fluidos (Sallet et al., 1999; Sallet et al., 2005). O estudo das inclusões fluidas das fluoritas no DFSC indicam temperaturas de precipitação da ordem de 130°C e baixas salinidades com NaCl_{eq} < 4% (Bastos Neto et al., 1991).

Amostras de fluoritas provenientes dos filões Garganta, Jaguaruna, Canela Grande, Canela Pequena, São Pedro e Segunda Linha Torrens foram analisadas para ETR por ICP-AES segundo o procedimento analítico descrito por Walsh et al. (1981). A anomalia de Eu e a razão (Dy/Nd)_N normalizados pela composição média dos granitos Pedras Grandes encaixantes aparecem no gráfico da Fig. 1. A tendência composicional das fluoritas observada no gráfico indica que a precipitação deu-se em condições redox oxidantes compatíveis com a estabilidade de Eu³⁺. Se, ao contrário, Eu²⁺ fosse estável ao fracionamento indicado pela razão (Dy/Nd)_N fortes anomalias negativas de Eu estariam associadas.

Dados de estabilidade dos pares Eu $^{3+}\!/$ Eu $^{2+}$ e SO4^-/H₂S (Wood, 1990; Bau, 1991) (Fig. 2) indicam que a temperaturas em torno de 130°C europium trivalente só pode coexistir com H_2S (pirita) e H_2S/SO_4^2 (pirita+barita) em meio ácido com pH em torno de 3,0. A análise das relações de estabilidade no diagrama da Fig. 2 permite determinar o intervalo de fugacidade de oxigênio - $-60 < \log fO_2 < -40$ - dos fluidos durante a precipitação de fluorita. Os valores obtidos indicam condições redox bastante oxidantes, típicas do controle produzido pelo equilíbrio hematita-magnetita. A ausência de anomalias negativas de Eu significativas nas fluoritas também sugere que na parte inferior mais quente do sistema hidrotermal as condições redox - $\log fO_2 = -40$, (Fig. 2) permitiram a coexistência de Eu³⁺ com sulfetos acessórios identificados nos granitos encaixantes. Na Fig. 2 observa-se que o valor máximo de temperatura na base do sistema hidrotermal situa-se em torno de 230°C. Estes resultados são similares aos encontrados em campos geotérmicos atuais onde sulfetos são estáveis nas partes profundas dos campos (Arnórsson et al., 1978; Arnórsson e Gunnlaugsson, 1983; Capuano e Cole, 1982; Michard, 1989)



Figura 2. Diagrama de estabilidade log fO₂ – temperatura. Os equilíbrios dos pares redox foram obtidos de Bau (1991). A área delimitada corresponde às condições estimadas para a precipitação de fluorita no DFSC.

CONCLUSÕES

O modelamento da evolução da anomalia de Eu (Eu/Eu*) e do fracionamento entre ETRL e ETRP por complexação em solução com flúor indica que, durante a migração, os fluidos se empobrecem em ETRL e podem adquirir marcadas anomalias negativas de Eu. Considerando a complexação como fator de fracionamento predominante, se Eu²⁺ for estável, anomalias negativas de Eu marcantes devem formar-se durante a migração. No caso de Eu³⁺ ser estável durante a migração de fluidos, não deve ocorrer anomalias de Eu. O modelo expressa-se em diagrama de fracionamento Eu/Eu* vs. Dy/Nd onde as condições redox dos fluidos pode ser lida em função da razão Eu³⁺/Eu²⁺. Usando-se a fluorita como marcador de composição de ETR em paleofluidos, o modelo é aplicado para determinar as condições redox e de pH no DFSC. Os resultados obtidos indicam a existência de um sistema hidrotermal ácido e oxidante, com fugacidade de oxigênio tamponada pelo equilíbrio hematita-magnetita.

REFERÊNCIAS

- Arnórsson, S., Gronvold., K, Sigurdsson., S., 1978. Aquifer chemistry of four high-temperature geothermal systems in Iceland. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 523-536
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland - II. Mineral equilibria and independent variables controlling water composition. Geochim. Cosmochim. Acta, 47, 547-566.





- Bastos Neto, A.C, Touray, J.C., Charvet, J., Dardenne, M.A., 1991. Chronologie et évolution des fluides hydrothermaux dans le district de fluorine de Santa Catarina. *Miner*. *Deposita*, 26, 211-219
- Banks, D.A., Yardley A.R., Campbell A.R., Jarvis K.E., 1994. REE composition of an aqueous magmatic fluid: A fluid inclusion study from Capitain Pluton, New Mexico, U.S.A. *Chem.Geol.*, 113, 259-272.
- Bau, M., 1991. Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chem. Geol.*, 93, 219-230.
- Capuano, R.M., Cole, D.R., 1982. Fluid-mineral equilibria in a hydrothermal system, Roosevelt Hot Springs, Utah. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1353-1364
- Greenwood, N.N., Earnshawn, A., 1998. Chemistry of the Elements. *Butterworth-Heinemann*, 1341 pp.
- Haas, J.R., Shock, E.L., Sassani, D., 1995. Rare earth in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamics of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimi. Cosmochim. Acta*, 21, 4329-4350.
- Hannigan, R.E., Sholkovitz, R., 2001. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chem. Geol.*, 175, 495-508.
- Johannenson, K.H., Farnham, I.M., Guo, C., Stetzenbach, J., 1999., Rare earth element fractionation and concentration variations along a groundwater path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 18, 2697-2708.
- Marchand, L., Joseph, D., Touray, J.C., 1976. Critères d'analyse géochimique des gisements de fluorine basés sur l'étude de la distribution des lanthanides - application au gite du Maine. *Miner. Deposita*, 11, 357-379.
- Michard, A., 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim.* Acta, 53, 745-750.
- Möller, P., Dulski, P., Morteani, G., 2003. Partioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquid and vapor of Lardarello-Travale Geothermal Field, Tuscany (Central Italy). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 183-183.
- Sallet, R., Moritz, R., Fontiginie, D., 1999. Sr and Nd isotope systematics at the Santa Catarina Fluorite District, Southern Brazil. In C.J. Stanley et al. (Eds), Proceedings 5th Biennial SGA ant 10th Quadrennial IAGOD Meetings. Balkema, Rotterdam, pp. 1149-1152.

- Sallet, R., Moritz, R., Fontiginie, D., 2000. Fluorite ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr and REE constraints on fluid-melt relations, crystallization time span and DSr of evolved high-silica granites. Tabuleiro granites, Santa Catarina, Brazil. *Chem. Geol.*, 164, 81-92.
- Sallet, R., Moritz, R., Fontiginie, D., 2005. The use of vein fluorite as probe for paleofluid REE and Sr - Nd isotope geochemistry: The Santa Catarina Fluorite District, Southern Brazil. *Chem. Geol.*, no prelo.
- Sverjensky, D.A., 1984. Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67: 70-78.
- Van Middlesworth, P.E., Wood, S., 1998. The aqueous geochemistry of rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. *Appl. Geochem.*, 13, 861-884.
- Walsh, J.N., Buckley, F., Barker, J., 1981. The simultaneous determination of the rare earth elements in rock using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.*, 33, 141-153.
- Wedephol, K.H., 1995. The composition of the continental crust. Geochim. *Cosmochim. Acta*, 59, 1217-1232.
- Wood, A.W., 1990. The aqueous geochemistry of the rareearth elements and yttrium. 2 - Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350 °C at saturation water vapor pressure. *Chem. Geol.*, 88, 99-125.

TRANSFORMAÇÃO MINERALÓGICA E QUÍMICA DOS MÁRMORES DA FAIXA ITAIACOCA ASSOCIADOS A ZONAS DE CISALHAMENTO

Medina, C.C.⁽¹⁾; Reis Neto, J.M.⁽²⁾; Lopes, L.⁽³⁾

⁽¹⁾Mestrando em Geologia Exploratória pela Universidade Federal do Paraná – camedina@ufpr.br

⁽²⁾Departamento de Geologia Universidade Federal do Paraná – Centro Politécnico – Jardim das Américas – Caixa postal 19.001

 $CEP:\,81531\text{-}990-Curitiba/PR-Brasil-jmreis@ufpr.br$

⁽³⁾Graduando em Geologia pela Universidade Federal do Paraná – lincolnlopes@bol.com.br

Palavras-chave: 1. Faixa Itaiacoca; 2. Zonas de cisalhamento; 3. Rochas Meta calcárias.

A porção sul da geologia do Pré-cambriano do sudeste brasileiro compreende duas faixas de dobramentos Apiaí e Itaiacoca, que são marcadas por importantes zonas de cisalhamento. Entre as diversas existentes, as principais zonas de cisalhamento são as denominadas de Lancinha e Itapirapuã, ambas com mais de 100 Km de comprimento.

A Faixa Itaiacoca vem sendo explorada como fonte de minerais industriais há mais de quatro décadas, e os principais bens minerais explorados são o talco e as rochas calcárias em geral, porém é muito ampla a gama de materiais que estão sendo pesquisados e explorados (Fig. 1).



Figura 1 - Faixa Itaiacoca

Essa faixa de dobramento compreende diversas unidades litoestratigráficas. As rochas são da fácies xisto verde, atingindo, no máximo, o limite inferior da fácies anfibolito. Do ponto de vista deformacional, observa-se comumente, foliações importantes, tais como xistosidade e clivagem ardosiana e, dependendo da unidade e do posicionamento geográfico, diversas foliações superimpostas (Reis Neto & Soares 1987).

O presente trabalho é referente às rochas metacalcárias que se encontram na Faixa Itaiacoca. O Grupo Itaiacoca é constituído por quatro formações englobando rochas metassedimentares e metavulcânicas, que se encontram ao longo da faixa entre dois complexos graníticos (Complexo Cunhaporanga e Três Córregos).

As quatro formações são denominadas de Abapã, Água Clara, Serra dos Macacos e Bairro dos Campos (Souza 1990; Reis Neto 1994). A Formação Bairro dos Campos é constituída essencialmente por mármores; a Serra dos Macacos por metarenitos; a Abapã por metaarcóseos e metavulcânicas e a Formação Água Clara por xistos de diferentes composições e rochas cálciossilicáticas.

A gênese do talco na Faixa Itaiacoca é motivo de inúmeras interpretações, conseqüentemente diferentes origens são aventadas, ao mesmo tempo são descritos diferentes tipos de minérios denominados informalmente de "talco" (Ribas et. al. 1999). Lopes (1993) e Gondim (2002) atribuem a gênese desses talcos a três processos: metamorfismo dinamotermal, metamorfismo hidrotermal pela intrusão de rochas graníticas ou associado a grandes zonas de cisalhamento.

A metodologia analítica utilizada compreendeu levantamento de campo, análises laboratoriais e posteriores tratamentos dos dados em escritório. Em laboratório foram efetuadas análises químicas, mineralógicas e petrográficas.

Para o estudo petrográfico utilizou-se a estrutura do LAPEMIN (laboratório de petrográfia e mineralogia do departamento de Geologia da UFPR).

As análises químicas e mineralógicas foram efetuadas no LAMIR (Laboratório de Análise de Minerais e Rochas do Departamento de Geologia da UFPR). As químicas foram analisadas através do método de fluorescência de Raios X, a partir de pérolas fundidas tendo como referencia padrões internacionais, (equipamento de Fluorescência de Raios X modelo PW 2400, marca Philips). Para a análise mineralógica foi utilizado o equipamento de difratometria da Philips, modelo PW 1830. Para interpretações aplicou-se o *software* X Pert HighScore, também da Philips.

Foram abordadas as transformações mineralógicas e químicas associadas as grandes zonas de cisalhamento. As amostras foram analisadas conforme sua coloração. As amostras 201/05 A, B, D, E, F, G, H, 328/03 C, D e E correspondem as "bandas cinza claras", já as amostras 328/03 F e G são correspondentes a "bandas cinza escuras".

Os níveis de calcários cinza ocorrem de forma boudinado, esses níveis encontram-se rompidos por níveis compostos por uma calcário de cor branca (figs. 2 e 3).



Figura 2 – Porções cinza claras ocorrem em torno as cinza escuras formando boudin



Figura 3 – Detalhe das bandas de coloração diferente.

	Faixa Italacoca.							
Amostra	CaO%	MgO%	SiO ₂ %					
Cores claras (branco, cinza claro, amarelado)								
201/05-A	29,11	16,22	30,55					
201/05-E	0,01	30,29	61,78					
201/05-F	13,66	25,23	59,29					
201/05-G	13,05	25,55	58,98					
201/05-Н	0,13	30,28	60,74					
328/03-C	25,08	18,85	42,94					
328/03-D	5,46	14,71	73,89					
328/03-E	4,52	29,52	60,03					
Cores mais escuras (cinza escuro)								
328/03-F	32,91	20,83	1,64					
328/03-G	33,14	20,41	2,41					

 Tabela 1 - Análises Químicas dos mármores da Faixa Itaiacoca.

Considerando os teores de CaO, MgO e SiO2, os mármores cinza escuros mostram uma pequena variação enquanto os mármores mais claros apresentam grandes variações, principalmente de SiO2 (tabela 1).

Nos de coloração branca os teores de SiO2 aumentam, ao mesmo tempo em que ocorre a diminuição dos teores de CaO e uma variação nos teores de MgO (Figs. 4 e 5).

Já a somatória de CaO e MgO mostra uma diminuição com o aumento de SiO2. Conforme verificado por Reis Neto et al (1994) (Fig. 6).



Figura 4 – Relação de CaO e SiO₂. Mármores cinza claros estão representados com um quadrado e os cinza escuros com um triangulo.



Figura 5 – Relação de MgO e SiO₂. Mármores cinza claros estão representados com um quadrado e os cinza escuros com um triangulo.



 $\label{eq:Figura 6} Figura \ 6 - Relação \ de \ CaO + MgO \ por \ SiO_2.$

A entrada de SiO₂ foi responsável pela mudança de cor da rocha original. Esse processo de entrada de SiO₂ também foi responsável pela geração de uma nova paragênese mineral. Essa entrada foi seletiva, uma vez que ocorreu gerando bolsões ou preferiu percorrer as zonas de descontinuidades proporcionadas pelas zonas de cisalhamento, gerando o boudinamento. Nas difratometrias os mármores de cor branca apresentaram, entre outros minerais, o talco e a tremolita conforme a tabela abaixo, já os mármores de coloração cinza escura apresentaram dolomita principalmente (tabela 2).



	por Difratometria de Raios X.
201/05A	Dolomita
	Calcita
	Talco
	Tremolita
201/05B	Talco
	Tremolita
201/05D	Talco
	Tremolita
	Hornblenda
	Lizardita (serpentina)
201/05E	Talco
	Tremolita
	Lizardita (serpentina)
201/05F	Talco
	Tremolita
201/05G	Talco
	Tremolita
201/05H	Talco
	Tremolita
	Lizardita (serpentina)
328/03C	Magnésio Hornblenda
	Calcita
	Talco
	Tremolita
	Edenita (hornblenda de Ca e Mg)
328/03D	Quartzo
	Edenita (hornblenda de Ca e Mg)
	Talco
	Tremolita
	Vermiculita
	Rozhkovita (Actinolita)
328/03E	Magnésio Hornblenda
	Talco
	Tremolita
328/03F	Dolomita
	Calcita
328/03G	Dolomita
	Calcita

Tabela 2 –	Mineral	ogia	dos	mź	írm	ore	es deterr	ninada
	DIC			1	D	•	37	

Os difratogramas dos mármores cinza claros mostram grande similaridade entre si com importantes picos de talco, serpentinas e tremolitas. Esses minerais indicam um enriquecimento em SiO_2 gerado pela zona de cisalhamento da Lancinha e de Itapirapuã (Figs 7 e 8).

Os difratogramas das amostras 328/03 F e G, dos mármores cinza escuros, apresentam um importante pico da dolomica (fig 8). Estes por apresentarem apenas calcita e dolomita, indicam, provavelmente, a rocha original.



Figura 7 – Difratogramas das amostras 201/05



Figura 8 – Difratogramas das amostras 328/03

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Reis Neto, J.M., 1994. Faixa Itaiacoca Registro de uma Colisão Entre Dois Blocos Continentais no Neoproterozóico. Tese de Doutorado. USP 251 p. São Paulo.
- Reis Neto, J. M.; Poidevan, J. L. & Vialleti, Y. 1992. Basic Sills of the Itaiacoca Belt in Southeast Brazil: Possible Continental tholeeites. p. 160-164.
- Reis Neto, J.M., 1987. Geologia da Formação Itaiacoca. In: Fiori,A.P. Aspectos Estruturais e Estratigráficos do Grupo Açungui e da Formação Itaiacoca no Estado do Paraná. Convênio UFPR/MINEROPAR, texto final, Curitiba. 191 p., 5 mapas.
- Trein, E.; Reis Neto, J. M.; Biondi, J. C. Monastier, M. S., 1985. Revisão da Formação Itaiacoca: Identificação de uma Sequência Meta-vulcano-sedimentar em Abapã (PR). Atas do V Simp. Reg. Geol. São Paulo. v. 1. p. 169-182.
- Gondim, A. C. e Loyola, L.C., 2002. Ponta Grosa and Castro zones in Paraná talc district, Brazil, ore properties and mineral industry. Bol. Paran Geoc.n. 50: 9-14. Curitiba. PR.



MINERALIZAÇÃO AURÍFERA DE POSSE, MARA ROSA,GOIÁS: DADOS QUÍMICOS DO MINÉRIO

Nely Palermo

1. Faculdade de Geologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, palermo@uerj

Palavras chave: ouro, Mara Rosa, telureto

INTRODUÇÃO

A mineralização aurífera de Posse em Mara Rosa, norte de Goiás, esta encaixada em ortognaisses leucocráticos (unidade Posse) intrusivos na Seqüência Mara Rosa (Palermo, 1996; Palermo et al.,2000). O ouro, não visível a olho nú, esta associado a sulfetos, teluretos e óxidos de Fe e Cu. Análises químicas por microsonda eletrônica determinaram as características químicas do ouro e minerais associados, permitindo determinar as etapas de deposição da mineralização e por conseguinte sua relação com o quadro geológico da área, além de indicar traçadores desse tipo de mineralização em campanhas de prospecção geoquímica na região. Esse trabalho é parte dos resultados obtidos na tese de doutoramento da autora, executada na Ecole dês Mines de Paris, França.

DESCRIÇÃO DA MINERALIZAÇÃO

O ouro aparece em geral como grãos compostos com teluretos, principalmente a frobhergita. Mais raramente aparece em grãos isolados variando de 1 a 10 micra de tamanho. Nos dois casos, ocorrem associados a pirita próximos a borda ou como inclusões.

Os teluretos ocorrem disseminados na ganga silicática ou como inclusões na pirita. A frohbergita (telureto de ferro) é o mais abundante, seguido pela calaverita (telureto de ouro), petzita (telureto de Au e Ag), altaita (telureto de Pb) e telureto de Bi

A pirita, sulfeto mais abundante, ocorre como grãos alongados na foliação metamórfica principal (pirita precoce) e como cristais euédricos (pirita tardia). Grãos de ouro foram encontrados associados principalmente a pirita tardia, além de calcopirita, pirotita, molibdenita, esfalerita e galena. A magnetita ocorre associado a pirita em geral envolvendo-a.

Os minerais secundários, produtos de alteração supergênica ou hidrotermal são a hematita, produto da oxidação da pirita, a covelita e a calcocita, alteração da calcopirita. Ouro esponjoso parece ser o resultado da alteração da calaverita.

A figura 1 mostra as sucessões dos minerais metálicos em relação as principais fases de deformação da área.

	MINERAIS PRIMÁRIOS		MINERAIS SECUNDÁRIOS
	DEFORMAÇÃO 1	DEFORMAÇÃO 2	
OURO			OURO ESPONJOSO
TELURETOS			
PIRITA			HEMATITA
CALCOPIRITA			COVELITA/CALCOSITA
PIROTITA			
MAGNETITA			

Figura 1: Sucessão dos minerais metálicos em relação as deformações principais

ANÁLISES QUÍMICAS DO OURO E MINERAIS ASSOCIADOS

Foram feitas análises químicas na microsonda eletrônica da Université de Paris VI (França) dos grãos de ouro, teluretos e pirita (tabela 1). A título de comparação analisou-se grãos de ouro associados aos teluretos (ouro primário), ouro esponjoso secundário e ouro de veios de quartzo que cortam a Seqüência Mara Rosa.

Os dados químicos referentes a análise em grãos primários de ouro mostram um grau de pureza bem elevado: a *fineness* (100xAu/(Au+Ag)) varia de 947 a 999. Dentre os elementos traços, o cobre (<0,58%) e o arsênio (<0,14%) são os mais freqüentes. A composição do ouro é bem homogênea, sem variações importantes no

interior de um mesmo grão ou entre grãos. O finess do ouro secundário varia de 987 a 993, tendo As e Cu em quantidades de traços. O ouro encontrado nos filões de quartzo apresentam finess variando de 853 a 894, tendo como elementos traços detectados Cu, As, Hg e Te. Na tabela 1 encontram-se os resultados analíticos dos grãos de ouro.

Os teluretos encontram-se disseminados na ganga silicática ou como inclusões na pirita, assim como os grãos de ouro. Diferentes teluretos foram identificados com ajuda de microscópio eletrônico de varredura, assim como associações metálicas que não correspondem aparentemente a nenhuma espécie mineral conhecida e sua determinação necessita ainda estudos mais



detalhados. Essas associações(Pb-Au-Te; Mo-Au-Te; Pb-Bi-Te) foram identificadas como micro inclusões dentro da pirita.

A frobergita (telureto de Fé) é o telureto mais abundante. Suas dimensões chegam a atingir 200*100micra As análises de microsonda eletrônica precisaram a composição dos teluretos e os elementos traços presentes. Sb, Cu, Bi e As são os traços com valores significativos nos teluretos. Na tabela 2 encontram-se os resultados das análises em microssonda eletrônica.

Fabela 1 : Finess do ouro e dosagens dos elem	entos traços em grãos de ouro da região
de Mara Rosa, Goiás,	(Palermo, 1996)

	FINESS DO OURO (1000 x Au/ (Au+Ag))	ELEMENTOS TRAÇOS
AU PRIMÁRIO, ASSOCIADO AOS	947 à 999	Cu (0,06 à 0,58%)
TELURETOS		As (0,05 a 0,14%)
(n=10 medidas)		
AU SECUNDÁRIO	987 à 993	Cu (0,05 %)
(n=2 medidas)		As (0,06%)
AU DE VEIOS DE QUARTZO	853 à 894	Cu (0,05 a 0,11%)
(N=23 medidas)		As (0,03 a 0,09%)
		Hg (0,21%)
		Te (0,04 a 0,07%)

Tabela 2: Análises químcas dos teluretos da mineralização de Posse

	Frobergita	Calaverita	Altaita	TeBi	Petzita
	N=15	N=11	N=3	N=1	N=1
Те	81,5-81,8	56,5-57	36,9-37,6	64,5	75,8
Fé	14,24-18,02	-	-	0,34	-
Au	-	40-43	-	-	9,62
Pb	-	-	63,1-63,9	-	-
Bi	0,32-0,35	-	-	33,58	-
Ag	-	0,2-0,5	-	-	14,0
Cu	0,05-0,17	0,07-0,3	-	-	-
As	-	-	-	-	0,48
Sb	0,60-0,70	0,4-0,7	0,26-0,27	0,57	-

Nota: As análises foram feitas em microsonda eletrônica da Université de Paris VI, França. Os resultados são em % contendo os valores mínimos e máximos. Os valores foram recalculados para um total de 100%, devido as interferências na análise causadas pelo pequeno tamanho dos grãos dosados

CONCLUSÕES

A mineralização aurífera do depósito de Posse é caracterizada pela pureza do ouro (finess entre 947 e 999) e raras variações de composição. O ouro primário ou secundário apresentam traços de Cu e As. Os grãos de ouro presentes nos veios de quartzo possuem mais baixa finess (853 a 894) e além de Cu e As, Hg e Te como traços. Essa diferença na química dos grãos de ouro associada aos dados de campo corroboram com a hipótese de mais de um episódio de mineralização na região de Mara Rosa.

O ouro em geral fino esta em relação com os teluretos, principalmente o telureto de Ferro, e pirita. Análises dos teluretos indicam traços de Cu e As, iguais aos de ouro, além de Bi e Sb. A paragenêse da mineralização aurífera primária do depósito de Posse é polimetálica dominantemente rica nos elementos Fé e Cu, onde esses metais estão presentes como sulfetos e teluretos. Os traços significativos são os elementos Cu e As.

Os elementos Te, Cu, Fé e As podem ser usados como indicadores de mineralização na região de Mara Rosa. E nesse sentido, poderiam ser utilizados como elementos farejadores do ouro numa campanha de prospecção geoquímica de sedimento de corrente ou solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Afifi, A.M.; Kelly, W.C. & Essene, E.J. 1988., Phase relations among telurides, sulfides and oxides. I: Thermochemical data and calculated equilibira. Economic Geology, 83:377-394.
- Afifi, A.M.; Kelly, W.C. & Essene, E.J., 1988. Phase relations among telurides, sulfides and oxides. II: Aplications to telluride bearing ore deposits. Economic Geology, 83:395-404.
- Angeiras,G.F.; Moutinho da Costa,L.A. & Camargo dos Santos,R. 1988., Depósito de ouro de Mara Rosa, Goiás. Principais Depósitos Minerais do Brasil, vol2 : 523-534. Brasília, DNPM.
- Arantes, D.A.; Osborne, G.A.; Buck.P.S. & Porto,C.G. 1991., The Mara Rosa volcano-sedimentary sequence and associated gold mineralization. In: Brazil Gold'91, ed. E.A.Ladeira, p.221-229, BH.
- Palermo,N. 1983., Relatório dos garimpos de Mara Rosa. Relatório confidencial, Mineração Colorado Ltda, RJ.
- Palermo,N. 1996., Lê gisement aurifère précambrien de Posse(Goiás, Brésil) dans son cadre géologique. Tese de doutorado, Ecole des Mines de Paris, France, 200p.
- Pimentel, M.M.; Fuck, R.A.; Machado,N.; Fuck,R.F.; Ribeiro,R.K. & Viana,M.G.,1993., Dados geocronológicos U-Pb preliminares da região de Mara Rosa, Goiás: implicações para a área a época de mineralização de Au e para a evolução tectônica Neoproterozóica no centro-oeste. 4. Congresso Brasileiro e Geoquímica, p.255-257.

Porto,C.G. 1991., Lateritic weathering and gold redistribution in the Posse deposit, central Brazil. Tese de doutorado, Imperial College, Londres, 300p.



CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DA GENTHELVITA QUE OCORRE NO BRASIL: COMPARAÇÃO ENTRE AS OCORRÊNCIAS NOS GRANITOS DA SUBPROVÍNCIA ESTANÍFERA DE GOIÁS E NA MINA DO PITINGA, AMAZONAS.

Mônica E. Freitas¹; Adriana C. Horbe¹; Hilton T. Costi²; Nilson F. Botelho³

1- Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM(monicaef@ufam.edu.br), (ahorbe@ufam.edu.br)

2- Museu Emilio Goeldi, Belém, Pará (túlio@museu-goeldi.br)

3- Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, Brasília, DF (nilfonfb@unb.br).

Palavras chave: Genthelvita, 'Subprovíncia Paranã, Maciço Granítico Mangabeira, Pedra Branca, Pitinga

INTRODUÇÃO

Os minerais do grupo da helvita são sulfo-silicatos de berilo cuja composição química pode ser expressa como $M_8(Be_6Si_6O_{24})S_2$, onde M= Mn (helvita), Fe²⁺ (danalita) e Zn (genthelvita). Pertencem ao sistema cúbico, apresentando a mesma estrutura da sodalita, caracterizada pelo arranjo de quatro anéis de tetraedros em cada uma das faces da cela unitária, paralelos a {100}, cuja ligação resulta numa cavidade central cubo-octaédrica. Estes anéis são ligados entre si formando anéis hexagonais que situam em cada um dos vértices da cela. Nos minerais do grupo da helvita, os tetraedros são de SiO₄ e BeO₄. Os cátions interestruturais (Fe²⁺, Mn ou Zn) situam-se nas proximidades dos anéis hexagonais e os ânions (S^{2-}) são átomos isolados e ocupam o centro e os vértices da cela unitária (Hassan & Grundy, 1985).

A genthelvita tem sido descrita associada a rochas com características alcalinas como sienitos, pegmatitos e granitos alcalinos (Burt, 1988) ou pela circulação de fluidos hidrotermais em condições alcalinas (Bilal, 1995). As associações mineralógicas comumente encontradas são: quartzo, microclínio, albita, Li-mica, berilo, fenacita, granada, willemita, fluorita, topázio, cassiterita, ilmenita, esfalerita, galena e columbita, dependendo da localidade descrita. As ocorrências em greisens são descritas na Rússia e na Finlândia (Haapala & Ojanpera, 1972). No Brasil a única ocorrência registrada na literatura situa-se no Maciço Sucuri, descrita por Bilal (1991), Raimbault & Bilal (1993), Bilal (1995). No Maciço Mangabeira, a ocorrência de minerais do grupo da helvita foi registrada pela primeira vez por Botelho (1992), no Morro da Laranjinha, e no Maciço Pedra Branca ainda não havia sido descrita. Na região da Mina do Pitinga, estado do Amazonas, a ocorrência da genthelvita é semelhante ao contexto encontrado em Goiás, granitos evoluídos, greisenizados е mineralizados em cassiterita. Entretanto, destaca-se pelo tamanho dos cristais e por ser o primeiro mineral de Be descrito.

Os minerais do grupo da helvita são raros, sendo a genthelvita o mais raro deles, por isso suas ocorrências são sempre reportadas na literatura. Mas a sua principal importância é por serem sulfo-silicatos de Be somente se formam em condições muito especiais de pH, fugacidade de enxofe e oxigênio, podendo ser indicativos destas condições.

CONTEXTO GEOLÓGICO

A Subprovíncia Rio Paranã, pertencente à Província Estanífera de Goiás, é constituída por oito maciços graníticos, dos quais os mais importantes são: Sucuri, Pedra Branca, Mocambo, Soledade, Mangabeira e Serra dos Mendes. Os maciços graníticos são intrusivos em rochas pertencentes ao Complexo Granito Gnáissico, à Suíte Aurumina (Botelho et al., 1999) e em metassedimentos da Formação Ticunzal (Marini et al., 1981) e são coexistentes com o desenvolvimento da Bacia do Araí. Existem duas famílias de granitos, denominadas por Botelho (1992) de g1 e g2. Os granitos g1 são mais antigos (1770 Ma, Pimentel et al., 1991), potássicos, com afinidade alcalina, mostram incompatibilidade de Nb e Th durante a evolução magmática, com alto Zr, Y e ETR. Os granitos g2, mais jovens (1564 \pm 5Ma, Botelho & Pimentel, 1993), são metaluminosos a peraluminosos, possuem menor razão K/Na, conteúdos elevados de Li, Rb, F, Sn, Ta (Botelho et al., 1993). As mineralizações de Sn mais importantes estão hospedadas nos maciços Pedra Branca e Mangabeira, invariavelmente associadas à alteração hidrotermal nos granitos mais evoluídos da família g2.

O Maciço Granítico Mangabeira é constituído por duas porções distintas: o morro principal do Mangabeira, que é estéril, e o Apêndice (Padilha & Laguna, 1976), mineralizado. O apêndice é formado por leucogranitos evoluídos, sua porção norte é chamada de Zona Greisenizada Principal, e, a sul, Morro da Laranjinha. No Morro da Laranjinha, formado pelo leucogranito g2d e o topázio-albita granito (GAT), o processo de greisenização ocorreu de forma extensiva, em vários estágios seqüenciais, deixando os granitos preservados como núcleos métricos, sem forma definida, encrostrados em uma grande variedade de granitos greisenizados е greisens. A genthelvita somente foi encontrada no Morro da Laranjinha, mas com duas ocorrências distintas.

No Maciço Pedra Branca, o tipo litológico predominante é o granito g1b, sendo que também

estão presentes as fácies g1c, g2b, g2c e g2d. As zonas metassomatisadas mais importantes encontramse na porção central, denominadas de Zona da Bacia e Faixa Placha. A ocorrência de genthelvita está restrita a um fengita greisen, produto da alteração hidrotermal que atuou na Zona da Bacia sobre o granito g2d.

A região do Pitinga está localizada no bloco central do Cráton Amazônico (Dall'Agnol et al., 1999) existem vários corpos graníticos, sendo dois deles mais importantes e mineralizados: Água Boa e Madeira. Estes granitos são intrusivos nas rochas Grupo Iricoumé de vulcânicas do idade paleoproterozóica (1888± 3Ma, Costi et al., 2000). Os maciços Água Boa e Madeira são intrusões múltiplas, com várias fácies, evidenciando uma evolução magmática. No granito Água Boa foram definidas as fácies: sienogranito, topázio granito porfirítico, sieno granito porfirítico fino e biotita-feldspato alcalino granito. O granito Madeira varia da borda para o centro de granito rapakivi, biotita-feldspato alcalino granito a albita granito. O albita granito é composto por albita granito de núcleo rodeado por fácies de borda autometassomatisado (Costi et al. 2000). A genthelvita ocorre como bolsões pegmatóides no albita granito, onde são importantes as mineralizações de cassiterita, xenotima, columbita/tantalita e criolita.

ASSOCIAÇÕES MINERALÓGICAS

No Morro da Laranjinha, a genthelvita ocorre em dois locais distintos, situados nas porções leste e oeste da área, ambos em greisens sobre o granito g2d. São os únicos locais onde foram encontrados minerais de Be no Maciço Mangabeira. Constituem zonas onde a greisenização foi complexa, gerando produtos de alteração com composição e texturas muito distintas entre si.

Na porção leste, há uma gradação entre o granito greisenizado para quartzo topázio mica greisens com sulfetos e arsenietos. Existem dois tipos principais de greisens neste local: greisen com zinnwaldita, de coloração escura, e greisen com fengita, com cor verde claro. A genthelvita encontra-se concentrada em faixas centimétricas, facilmente distinguíveis por sua coloração avermelhada. Em ambos os greisens a textura da rocha é muito semelhante, mostrando uma grande variedade mineralógica resultante da superposição de eventos hidrotermais. A mineralogia da fase mais precoce é caracterizada por: topázio, fenacita. zinnwaldita. arsenopirita. löllingita. esfalerita, digenita, wolframita e cassiterita. A genthelvita é mais tardia, substitui a fenacita, podendo ter sido cristalizada concomitante com uma segunda geração de topázio e fluorita roxa. A fengita substitui a zinnwaldita em algumas faixas no greisen, pode ser mais tardia ainda que a genthelvita.

Na porção oeste do Morro da Laranjinha, em afloramento pode ser observada a variação do granito g2d greisenizado para greisen silicificado, zinnwaldita greisen de granulação grossa, granito g2d microclinizado com genthelvita, greisen silicificado, g2d greisenizado com granada, retornando para o g2d greisenizado e menos alterado. A rocha com genthelvita apresenta evidências de microclinização inicial, e posterior greisenização com formação de fengita, granada (espessartita), esfalerita, cassiterita e magnetita. A genthelvita é uma fase mais tardia, substitui principalmente a granada, ocorrendo disseminada na rocha.

No maciço Pedra Branca, a genthelvita somente foi observada associada a um fengita greisen com magnetita de granulação fina. O greisen é constituído por albita, alterando para fengita fina. Restos de siderofilita verde escura podem ser encontrados na massa de fengita fina. Nas fases mais tardias de alteração cristalizaram genthelvita e magnetita. Os cristais de genthelvita ocorrem com grãos subédricos ou anédricos na matriz ou preenchendo fraturas, formando micro veios. Nos cristais tipo veio há zonação rítmica variando de beije clara a marrom, e bordas recristalizadas mais claras. Os cristais da matriz são mais claros, semelhantes às bordas irregulares dos veios, são milimétricos e as variações de cores são mais restritas.

Enquanto as ocorrências de genthelvita na Subprovíncia Paranã, em Goiás, caracterizam-se por variedade mineralógica e textural, em greisens, com cristais que atingem, no máximo, alguns milímetros, na Mina do Pitinga, Amazonas, a genthelvita ocorre bolsões pegmatóides, possuindo vários em centímetros de comprimento. Os cristais de genthelvita são tabulares, destacam-se por sua coloração rosa claro e estão associados com cristais também centimétricos de feldspato verde e raras micas. Ao microscópio observa-se que a genthelvita substitui o feldspato potássico, cujas bordas são recentrantes, contendo inclusões do próprio feldspato, quartzo e mica. A mica é a polilitionita e o microclínio, micropertítico. Estas relações sugerem que a genthelvita, também no Pitinga, é também tardia em relação aos outros minerais associados.

CONDIÇÕES ANALÍTICAS

Os minerais do grupo da helvita foram analisados por microssonda eletrônica, modelo CAMECA SX-50, no laboratório de microssonda eletrônica da Universidade de Brasília, sob condições de 20KV e 40nA. Os padrões utilizados foram: Na (An₁₀, sintética); Si, Fe e Mn (Mn-hortonolita, natural); Al (enstatita Al₂₀, sintética); Ti (TiO₂, sintético); Zn (ZnO, sintético); S (ZnS, sintético); com tempos de contagem de 20s para cada elemento. Como a microssonda eletrônica não dosa Be, este foi estimado seguindo a metodologia proposta por Dunn (1976), assumindo a razão ideal (Mn, Fe2+, Zn, Na, Sn, Ti): Be = 4:3. Esta relação foi utilizada para calcular o número de cátions na base de 12 (Al+Be+Si) por fórmula unitária, estimando-se então a concentração de BeO. Com a relação de óxidos completa, a fórmula foi recalculada na base de 26 oxigênios e enxofre.




CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

No Morro da Laranjinha, Maciço Mangabeira, nas duas ocorrências há variação na composição química da genthelvita. Nas amostras representantes dos dois tipos de greisens da porção leste, quartzo topázio zinnwaldita greisen e fengita greisen, os cristais de genthelvita possuem características químicas muito semelhantes. Há predominância do membro genthelvita, mas com quantidades significativas de danalita e helvita (ML-E, Fig. 1). Não há uma correlação definida entre a zonação de cor e a variação química. A borda clara pode ser mais rica em Zn e a coloração mais intensa do núcleo resultante do aumento de Fe, ou exatamente ao contrário. No zinnwaldita greisen, a composição da genthelvita (Zn_{5.3}Fe_{1.4}Mn_{1.3})Be₆Si₆O₂₄S₂ varia de а $(Zn_{3.4}Fe_{2.8}Mn_{1.7})Be_{5.9}Si_{6.1}^{O}{}_{24}S_2$, no fengita greisen, a genthelvita possui composição variando de $(Zn_{5.0}Fe_{0.8}Mn_{2.1})Be_{5.8}Al_{0.1}Si_{6.1}{}^{O}_{24}S_{2}$ а $(Zn_{4.0}Fe_{2.0}Mn_{1.9})Be_{5.9}Si_{6.1}{}^{O}{}_{24}S_{2}, \text{ com}$ um ligeiro acréscimo na proporção da molécula de helvita.

Na ocorrência da borda oeste (ML-W), a genthelvita apresenta maior variação composicional, com enriquecimento em Mn. Ainda há predominância do membro genthelvita, mas o membro helvita predomina sobre a danalita (Fig. 1). A zonação de cor não é observada na petrografia, porém há variação num mesmo grão com composição entre(Zn_{4.7}Fe_{1.1}Mn $_{2.1}$)Be_{5.9}Si_{6.1} $^{O}_{24}$ S₂ e (Zn_{3.6}Fe_{1.9}Mn $_{2.5}$)Be_{5.9}Si_{6.1} $^{O}_{24}$ S₂.Um estudo detalhado da zonação química mostra que há uma tendência de que o conteúdo de MnO no centro dos grãos seja 10 a 15% maior que o de FeO, enquanto nas bordas as proporções são equivalentes. Os vetores de troca podem ser representados por:

 $2 Zn^{+2} = 1Fe^{+2} + 1Mn^{+2}, \text{ nas bordas}$ $2 Zn^{+2} = 1.5Mn^{+2} + 0.5Fe^{+2} \text{ ou}$ $1 Zn^{+2} + 0.5Fe^{+2} = 1.5 Mn^{+2}, \text{ no centro.}$

A presença de Al³⁺ no tetraedro só é observada na amostra 41C, onde ocorre a transição granada ↔ helvita, entretanto os teores são baixos, não ultrapassando os 1,83% de Al₂O₃ máximos descritos por Dunn (1976).

No fengita greisen do Maciço Pedra Branca, existem dois tipos de cristais de genthelvita: os que se formaram preenchendo microfraturas, tipo veio, e os que cristalizaram na matriz. Os primeiros exibem zonação cíclica, variando de bege a marrom, com bordas claras, e ainda possuem bordas de sobrecrescimento anédricas e incolores. Os grãos que ocorrem na matriz da rocha são cristais anédricos, milimétricos, quase incolores. Os grãos das microfraturas mostram ampla variação química, possuindo composição próxima ao membro final da genthelvita nas partes escuras. $(Zn_{7.2}Fe_{0.4}Mn_{0.3})Be_{5.9}Si_{6.1}{}^{O}{}_{24}S_2$, sendo enriquecida proporcionalmente nos dois outros membros nas partes claras, $(Zn_{5.1}Fe_{1.4}Mn_{1.3})Be_{5.9}Si_{6.1}{}^{U}_{24}S_2$. Os grãos anédricos possuem composição média: $(Zn_{4.9}Fe_{1.5}Mn_{1.5})Be_{5.9}Si_{6.1}^{O}{}_{24}S_2$, mostrando a mesma tendências de variação que os outros grãos, onde

podem ser comparadas algumas partes às composições das porções claras e às bordas sobre crescimento dos veios (PB, na Fig 1).

A genthelvita do Pitinga possui características completamente diferentes. Os cristais quando observados ao microscópio não mostram zonação, entretanto há diferenças nítidas na composição entre o centro e a borda. Geralmente o centro é mais enriquecido em Zn e as bordas, em Fe. O principal vetor de troca é: $Zn^{2+} = Fe^{2+}$. A proporção molecular do membro helvita é sempre inferior a 6,2%. Em algumas análises realizadas nos centros de alguns cristais atinge 96% de genthelvita, constituindo cristais quase puros. A figura 1 evidencia a características diferenciadas das amostras do Pitinga.



Figura 1. Diagrama triangular genthelvita-helvita-danalita (Zn-Mn-Fe) mostrando as principais varaições químicas da genthelvita que ocorre no Morro da Laranjinha borda leste (ML-E) e porção oeste (ML-W), no Maciço Pedra Branca (PB), em Goiás, e da região do Pitinga (PTG), no Amazonas.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A genthelvita do Morro da Laranjinha difere da composição das amostras do Maciço Pedra Branca e das descritas por Bilal (1995) para o Maciço Sucuri. No Maciço Sucuri os minerais do grupo da helvita variam de genthelvita a danalita, com um intervalo de variação composicional muito mais amplo.

Na amostra da porção oeste (41) há um enriquecimento em Mn em relação as outras estudadas. O que pode ser atribuída à influência da granada, rica no membro espessartita. A zonação química pode ser resultante das variações na razão fluido/rocha. As zonas mais ricas em Mn podem estar mostrando uma influência maior da granada.

As reações de formação, baseadas nas composições das associações minerais dosadas na microssonda eletrônica, podem ser descritas de diferentes maneiras. O aparecimento da genthelvita no zinnwaldita greisen da porção leste do Morro da Laranjinha, amostras ML3 e MM37, pode ser descrito através da reação:

fenacita + topázio + esfalerita = genthelvita

Nos greisens da porção oeste, amostra ML41, granada e genthelvita mostram variação no conteúdo de Mn. Como a helvita ocorre substituindo a granada assumiu-se que a quantidade da molécula de helvita na genthelvita é diretamente proporcional às moléculas de espessartita na granada, obtendo-se então duas reações:

granada + esfalerita + magnetita = genthelvita

Para a genthelvita encontrada no fengita greisen do Maciço Pedra Branca e na Mina do Pitinga, não há uma relação clara de transformação mineral para a formação da genthelvita. Devido à ausência de outros minerais com Be, assumiu-se que a genthelvita foi cristalizada diretamente do fluido:

 $\begin{array}{l} 6BeF_2+7Zn^{+2}+6SiO_2+0.5Fe^{2+}+0.5Mn^{2+}\ 2SO_{.1}\\ +H_2O=Zn_7Fe_{\ 0.5}Mn_{\ 0.5}Be_6(SiO_4)_6S_2+6F_2O_{.1}\ +16H^+\\ Ou\ ainda,\ nas\ porções\ claras: \end{array}$

 $6BeF_2 + 5Zn^{+2} + 6SiO_2 + 1.5Fe^{2+} + 1.5Mn^{2+}$ +2SO₋₁+8H₂O =

 $Zn_5Fe_{1.5}Mn_{1.5}Be_6(SiO_4)_6S_2 + 6F_2O_{-1} + 16H^+$

Pode-se separar em dois tipos principais: greisens saturados em F e sílica e greisens saturados em K e Na. A fenacita e genthelvita podem ser excelentes indicadores de alto μ_{HF} na zona de quartzo e topázio, ou alto μ_{KF} na zona do feldspato potássico (Burt, 1981).

A genthelvita cristaliza-se em condições restritas de fugacidade de enxofre e oxigênio. Quando a fugacidade do enxofre é elevada em ambiente saturado em sílica, a genthelvita é destruída formando esfalerita, fenacita e quartzo. O que ocorre no Morro da Laranjinha é o inverso. Com a cristalização dos sulfetos, parte do S foi consumido, diminuindo a sua atividade no fluido, gerando as condições ideais para a cristalização da genthelvita. Nas outras ocorrências de genthelvita há elevada atividade de álcalis, e o feldspato tampona a reação tornando o ambiente mais básico, com KF sendo o principal agente responsável pelo transporte do Be.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bilal, E., 1991. Etude de deux massifs de la province granitique stannifère de l'Etat de Goias (Bresil) et des formations métassomatiques associées aux mineralisations en Sn et Be. *Tese de Doutorado na Ecole des Mines de Saint-Etienne*, França. 382 p.
- Bilal, E., 1995. Geochimie et conditions de cristallisation des mineraux du groupe de l'helvite. *Geonomos*, 2: 1-13.
- Botelho, N. F. 1992 Les Ensembles Granitiques Subalcalins a Peralumineux Mineralises en Sn et In de la Sous-Province Parana, Etat de Goias, Bresil. *Tese de doutorado na Universidade Pierre et Marrie Curie*, França. 343p (inédito).
- Botelho, N. F. & Pimentel, M. M., 1993. Geocronologia Rb-Sr das fases intrusivas do Maciço Granítico da Pedra Branca, Província Estanífera de Goiás. In: Congresso Brasileiro de Geoquímica, Brasília, 1993. *Bol. Resumos Expandidos*, Brasília. Sociedade Brasileira de Geoquímica. P. 253-254.

- Botelho, N. F.; Alvarenga, C. J.; Menezes, P. R.; D'el-Rey Silva, L. H., 1999. Suíte Aurumina: Uma Suíte de Granitos Paleoproterozóicos, Peraluminosos e Sintectônicos na Faixa Brasília. In: Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, 7, e Simpósio de Geologia de Minas Gerais, 10, Brasília, 1999. Anais..., Brasília, SBG. P. 17.
- Botelho, N. F.; Bilal, E.; Moutte, J.; Fonteilles, M., 1993.
 Precambrian A-type Tin-bearing Granites in the Goiás Tin Province, Central Brazil: A Review. In: Magmatismo Granítico e Mineralizações Associadas, Workshop, Rio de Janeiro, 1993. Bol. *Resumos Expandidos*, Rio de Janeiro. Academia Brasileira de Ciências. p. 5-8.
- Burt, D. M., 1975. Beryllium Mineral Stabilities in the Model System CaO-BeO-SiO₂-P₂O₅-F₂O₋₁ and the Breakdown of Beryl. *Economic Geology*, **70**: 1279-1292.
- Burt, D.M., 1981. Acidy-salinity diagrams application to greisen and porphyry deposits. *Economic Geology*, 76: 832-843.
- Burt, D. M., 1988. Stability of genthelvite, Zn₄(BeSiO₄)₃S: An exercise in chalcophilicity using exchange operators. *American Mineralogist*, **73**:1384 - 1394.
- Costi, H. T.; Dall'Agnol, R.;Moura, C.A.V., 2000. Geology and Pb-Pb geochronology of Paleoproterozoic volcanic and granitic rocks of the Pitinga Province, Amazonian Craton, northern Brazil. *Intenational Geological Reviews*, **42**:832-849.
- Dall'Agnol, R.; Costi, H.T.; Leite, A.A.S.; Magalhães, M.S; Teixeira, N.P., 1999. Rapakivi granites from Brazil and adjacent areas. *Precambrian Research*, 95: 9-39.
- Dunn, P. J., 1976. Genthelvite and the helvine group. *Mineralogical Magazine*, 40: 627-636.
- Haapala, I.; Ojanpera. 1972 Genthelvite bearing greisens in southern Finland. *Geological Survey of Finland Bulletin*, 259: 5-22.
- Hassan, I. & Grundy, H. D., 1985. The crystal structures of helvite group minerals, (Mn, Fe, Zn)₈(Be₆Si₆O₂₄)S₂. *American Mineralogist*, **70**: 186-192.
- Marini, O. J.; Fuck, R. A.; Dardenne, M. A.; Danni, J. C. M., 1981. Evolução geotectônica da Faixa Brasília e de seu embasamento. In: Simpósio Do Craton São Francisco e Suas Faixas Marginais, Salvador. Anais... Salvador, SBG. P. 100-114.
- Padilha, J. L. & Laguna, A. M. G., 1981. Geologia dos Granitos da Pedra Branca, Mocambo, Mangabeira e Serra do Mendes - Goiás. In: Simpósio de Geologia do Centro-Oeste, 1, Goiânia, 1981. Anais..., Goiânia, SBG. P. 622-643.
- Pimentel, M. M.; Heaman, L.; Fuck, R. A.; Marini, O. J., 1991. U-Pb zircon geochronology of Precambrian tinbearing continental-type acid magmatism in central Brazil. *Precambrian Research*, **52**: 321-335.
- Raimbault, L. & Bilal, E., 1993. Trace-element contents of helvite-group minerals from metasomatic albitites and hydrotermal veins at Sucuri, Brazil and Dajishan, China. *Can. Mineral.*. 31: 119 - 127.



CARACTERIZAÇÃO E GÊNESE DAS FORMAÇÕES FERRÍFERAS E DOS XISTOS GRAFITOSOS DO GRUPO ESTRONDO NA REGIÃO DE XAMBIOÁ/ARAGUANÃ-TO.

Sousa, W.S.P¹ & Kotschoubey, B.²

Univ. Federal do Pará, Centro de Geociências, Curso de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica wiversons@yahoo.com.br
 Universidade Federal do Pará, Centro de Geociências, basile@ufpa.br

Palavras-chave: Exalito, Grafita, Neoproterozóico, Cinturão Araguaia

INTRODUÇÃO

Na região de Xambioá/Araguanã-TO, localizada na setentrional do Cinturão Araguaia parte do Neoproterozóico, formações ferríferas e xistos grafitosos pertencentes ao Grupo Estrondo estão associados a anfibolitos e metagabros de granulação fina a média, intercalados e intrusivos, respectivamente, nas rochas da citada unidade. No presente estudo, esses litotipos são caracterizados petrologica e geoquimicamente, comparados com formações e associações litológicas semelhantes, procurando-se, em particular, definir a origem e o ambiente deposicional das formações ferríferas e dos xistos grafitosos bem como a sua ligação com as rochas básicas.

GEOLOGIA DA REGIÃO DE XAMBIOÁ/ ARAGUANÃ

A área enfocada está situada na borda oriental da porção setentrional do Cinturão Araguaia. Esta região comporta um embasamento arqueano, formações supracrustais essencialmente metassedimentares do Neoproterozóico, corpos máficos e ultramáficos bem como corpos granitóides intrusivos. As formações précambrianas são recobertas por rochas sedimentares fanerozóicas da Bacia do Parnaíba. Coberturas lateríticas e depósitos aluvionares completam o quadro geológicoestratigráfico da região.

O embasamento aflora em janelas erosivas no núcleo das estruturas braquianticlinais do Xambioá e do Lontra. Compõe-se de gnaisses tonalítico-trondhjemíticos, localmente migmatizados e comportando mega-enclaves de anfibolitos.

Na região em apreço, as rochas supracrustais pertencem ao Grupo Estrondo. Trata-se, na base, de ortoquartzitos, quartzo xistos, muscovita quartzitos com ou sem cianita e muscovita-quartzo xistos da Formação Morro do Campo. Estratigraficamente sobrepostos, repousam biotita xistos granatíferos ou não, xistos grafitosos, anfibólio xistos, anfibolitos, metagabros, xistos feldspáticos e mármores da Formação Xambioá. Ainda no domínio desta formação, hematita xistos e formações ferríferas bandadas afloram em diversos setores, associados aos anfibolitos, metagabros e xistos grafitosos.

Pequenas lentes de talco xisto e esteatito são intrusivas tanto no embasamento como nas rochas supracrustais.

O Granito Ramal do Lontra que aflora a leste da estrutura do Lontra é intrusivo nas rochas da Formação

Xambioá e em parte recoberto por rochas sedimentares da Bacia do Parnaíba. Esta última está essencialmente representada por depósitos siliciclásticos da Formação Pimenteiras que marcam a borda leste da área de estudo. Na localidade de Araguanã, na margem do Rio Araguaia, afloram silexitos da Formação Pedra de Fogo pertencentes a um pequeno grabem encaixado nas rochas do Pré-cambriano.

Vestígios de cobertura laterítica muito degradada ocorrem localmente. Depósitos aluvionares recentes estendem-se ao longo das drenagens principais. Trata-se sobretudo de conglomerados não consolidados de espessura métrica contendo seixos de cristal de rocha e formando terraços ao longo dos rios Xambica e Xambioazinho, bem como de braços hoje abandonados e de depósitos arenosos formando amplas praias nas margens do rio Araguaia.

FORMAÇÕES FERRÍFERAS

formações ferríferas constituem diversas As ocorrências de pequena extensão em afloramento, dispersas na área de estudo, e duas faixas descontínuas de até 5 km de extensão, dispostas ao longo da borda nordeste da estrutura braquianticlinal do Lontra e da borda norte da estrutura de Xambioá. Estas faixas consistem em corpos lenticulares de 200 a 1500m de comprimento e 50 a 800m de largura em afloramento. As próprias formações ferríferas apresentam um bandamento mili- a centimétrico e são essencialmente compostas de magnetita exibindo grau variável de martitização e quartzo, com pirita e pirrotita fortemente subordinadas. Os cristais de magnetita possuem tamanho variável desde submilimétrico até 8mm de comprimento. As amostras coletadas apresentam altíssimo teor de Fe (média de Fe₂O_{3Tot}= 83,71%; máximo de 96,77%), em relação ao das BIFs de Carajás (Fe₂O₃=53,65%, Macambira 2003), Maru (Fe₂O₃=54,30%, Adekoya 1998) e de tipos Superior (Fe₂O₃=44,27%, Gross 1990) e Algoma (Fe₂O₃=44,29%, Gross 1990) (Fig. 1). Possuem igualmente teores de Pb, Zn, Cu e Co moderadamente elevados. Por outro lado, o padrão de distribuição dos ETR nestas formações caracteriza-se por uma proeminente anomalia positiva de Eu (Eu* com média de 7,57 e máximo de 15,54), mais acentuada que nas formações ferríferas citadas para comparação (Fig. 2). ETRL>ETRP (La/Yb com média de 18,54 e máximo de 82,83) e EETR média de 229ppm e máxima de 371ppm sugerem que as formações ferríferas de Xambioá/Araguanã são derivadas de depósitos químicos de origem exalativa, em sua maioria, proximais.



As formações ferríferas de Xambioá/Araguanã possuem teores muito baixos de Al ($Al_20_3 < 1\%$) e Ti (TiO₂ $\leq 0.5\%$), elementos indicativos de contribuição de material terrígeno na formação de sedimentos químicos hidrotermais (Adekoya 1998). Os baixos teores de Al e



Figura 1. Padrão de distribuição da média dos elementos maiores das formações ferríferas da região de Xambioá/Araguanã com a média das formações ferríferas de Carajás (Macanbira 2003), de Maru (Adekoya 1998) e de tipos Algoma e Superior (Gross 1990). (B) escala logarítima.

XISTOS GRAFITOSOS

Os xistos grafitosos ocorrem geralmente na forma de lentes de extensão deca- a hectométrica, intercaladas nos micaxistos da Formação Xambioá. A W da estrutura do Lontra aflora, no entanto, um espesso pacote destes xistos com extensão quilométrica na direção norte-sul. São essencialmente compostos de muscovita, quartzo e grafita e sua composição química revelou um teor de C_{total} de até 9,41% (média de 5,15%). As Figuras 3 e 4 mostram que, em linhas gerais, se trata de rochas semelhantes às formações carbonosas (folhelhos negros e filitos grafitosos) citadas na literatura por por Klein & Beukes (1989) Yudovich & Ketris (1994) Pulz (1995) e Fan *et*

(1989), Yudovich & Ketris (1994), Pulz (1995) e Fan et al. (2004). Dentre os elementos-traço ressaltam-se apenas teores de V e Cr algo elevados em relação aos comumente encontrados em rochas comparáveis. Microfósseis planctônicos do Neoproterozóico (Nogueira et al. 2002) foram identificados no Grupo Tocantins. adjacente ao Grupo Estrondo e provavelmente contemporâneo deste último. Foi reconhecido o desenvolvimento de um quadro hidrotermal submarinho na região enfocada e acredita-se que a principal fonte do carbono contido nos xistos grafitosos foi a população planctônica que proliferou nas proximidades de zonas de descarga hidrotermal exalativa (vents), importantes fontes de nutrientes (Jannasch & Wirsen, 1981; Jannasch, 1984; Marchin et al., 1986; Barriga, 1998; Feely et al., 1998; Coale et al., 2003)

Ti sugerem, portanto, que as formações ferríferas em apreço tiveram uma origem essencialmente química, tendo sido incipiente a contribuição de material detrítico continental.



Figura 2. Padrões de distribuição de ETRs das FFBs da região de Xambioá/Araguanã (média) com os das FFBs de fácies óxido de Carajás (Macambira, 2003), Griquatown (Halbick *et al.*, 1993) e Kuruman (Halbick *et al.*, 1993), soluções hidrotermais, paralelo 21º do Pacífico (Goldstein & jacobsen, 1988a) e Sedimentos hidrotermais (German *et al.*, 1999). Normalisados ao NASC de Gromet *et al.* (1984).

ANFIBOLITOS

Os anfibolitos e os metagabros ocorrem, geralmente, na forma de corpos alongados a lenticulares, orientados conforme à estruturação regional e encaixados nas rochas metassedimentares. Os anfibolitos, intercalados nestas últimas, são freqüentemente foliados, por vezes bandados microporfiríticos, enquanto ou os metagabros, tipicamente intrusivos, são normalmente isotrópicos a incipientemente foliados e, com freqüência, exibem textura porfirítica. Compõem-se de hornblenda-actinolita e plagioclásio (labradorita e localmente andesina em metabasitos mais grossos), com quartzo, granada, biotita, magnetita e hematita subordinados. Escapolita ocorre essencialmente na forma de pórfiros. Sulfetos (pirita, calcopirita, calcocita, covelita, esfalerita e pentlandita) ocorrem em traços. Esses metabasitos são toleiíticos, subalcalinos a levemente alcalinos (Fig. 5, 6 e 7). Os teores de K2O, P2O5 e MgO e o seu padrão de distribuição de ETR revelam uma composição semelhante à dos basaltos de tipo MORB levemente enriquecidos. Acredita-se que a composição dos metabasitos, levemente alcalina e similar à dos basaltos de tipo MORB-E e localmente à de basaltos intraplaca (Fig. 8), seja decorrente da assimilação de rochas do embasamento (Complexo Colméia) e/ou de depósitos supracrustais pelo magma máfico gerado por fusão parcial do manto.



Figura 3. Padrão de distribuição da média dos teores de elementos maiores dos (1) xistos grafitosos da região de Xambioá/Araguanã (2) Folhelho negro e (3) Folhelho negro silicoso estudados por Fan et al. (2004).



Figura 4. Padrão de distribuição da média dos teores de ETRs dos (1) xistos grafitosos da região de Xambioá/Araguanã com (2) folhelhos negros (Klein & Beuks 1989), (3) folhelhos negros silicosos (Fan et al. 2004), (4) folhelhos negros (Fan et al. 2004) e (5) filitos carbonosos (Pulz et al. 1995) normalisados ao NASC de Gromet et al. (1984)



DISCUSSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A associação de formações ferríferas, xistos grafitosos e metabasitos representaria um amplo quadro hidrotermal submarinho desenvolvido durante a fase distensiva da bacia Araguaia. Em diversos setores da porção oriental da bacia, derrames basálticos e intrusões gabróicas cogenéticas permitiram a formação de sistemas convectivos. A água do mar, penetrando nas rochas máficas, vulcânicas e intrusivas de baixa profundidade (hoje anfibolitos e metagabros), sofreu aquecimento, sendo removidas dessas formações Fe, Si e diversos outros elementos. Sedimentos metalíferos ricos em ferro originados da atividade exalativa foram depositados em sub-bacias restritas próximo às zonas de descarga, resultando após a diagênese em formações ferríferas localizadas.

Por outro lado, o aporte de nutrientes pelos fluidos hidrotermais e condições físico-químicas adequadas nos arredores dessas zonas favoreceram o desenvolvimento local de abundante biota, consistindo provavelmente sobretudo em plâncton. A matéria orgânica acumulada nesses setores resultou em enriquecimento de sedimentos siliciclásticos finos em material carbonoso.

Durante a fase tardia da evolução da bacia Araguaia, a migração de fluidos provocada pelo metamorfismo regional causou a mobilização e remoção de parte da sílica nas formações ferríferas. O ferro, pouco móvel nestas condições, sofreu um considerável enriquecimento relativo. Nesta mesma ocasião o material carbonoso foi

transformado em grafita contida hoje nos xistos grafitosos.



REFÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adekoya, J. A. 1998. The geology and geochemistry of the Maru Banded Iron Formation, northwestern Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*. 27:241-247.
- Barriga, F. J. A. S. 1998. Fontes Termais Submarinas: A ponta do icebergue. Versão Preliminar. *Expo 98, Catálogo do Pavilhão do Futuro*, p. 145-158.
- Coale, K.H.; Wang, X.; Tanner, S.J. & Johnson, K.S. 2003. Phytoplankton growth and biological response to iron and zinc addition in the Ross Sea and Antarctic Circumpolar Current along 170°W. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 50, p. 635-653.
- Fan, D., Zhang. T., Ye, J. 2004. The Xikuangshan Sb deposit hosted by the Upper Devonian black shale series, Hunan, China. Ore Geol. Rev. 24:121-133.
- Feely, R.A.; Baker, E.T.; Lebon, G.T.; Gendron, J.F.; Massoth, G.J.; & Mordy, C.W. 1998. Chemical variations of hydrothermal particles in the 1996 Gorda Ridge Event and chronic plumes. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*. 45, p. 2637-2664.
- German, C. R., Hergt, J., Palmer, M. R., Edmond, J. M. 1999. Geochemistry oj a hydrothermal sediment core from the OBS vent-field, 21°N East Pacific Rise. *Chemical Geology*.
- Goldstein S. J. & Jacobsen S.B. 1988a. Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material: Implications for crustal evolution. *Earth Planet Science*. 87: 249-265.
- Gromet, L.P., Dymek, R.F., Haskin, L.A., Korotev, R.L. 1984. The "North American Shale Composite": its compilation, major and trace element characteristics. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48:2469-2482.
- Gross, G. A. 1990. Geochemistry of iron-formations in Canada. In: Ancient Precambrian iron-formations

(*Regional representations*) (Edited by Chauvel, J.-J., Yugi, C., Ei-Shazly, E. M., Gross, G. A., Laajoki, K., Ma'rkov, M. S., Rai, K. L., Stulchikov, V. A. And Augustithis, S. S.) pp3-26. Theophrastus, Athens.

- Halbich, I.W., Scheepers, R., Lamprecht, D., van Deventer, J.L. and De Kock, N.J., 1993. The Transvaal-Griqualand West banded iron formation: geology, genesis, iron exploitation, J. Afr. Earth Sci., 16: 63-120.
- Irvine, T.N. & Baragar, W.R.A. 1971. A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.* Otawa. 8: 523-548.
- Juteau, T. & Maury, R. 1997. Géologie de la croûte océanique: Pétrologie et dynamique endogènes. Ed. Mason. Paris. 367p.
- Klein C. & Beukes N. J. 1989. Geochemistry and sedimentology of a facies transition from limestone to iron-formation deposition in the Early Proterozoic Transvaal Supergroup, South Africa. *Economic Geology*, 84: 1733–1774.
- Macambira, J.B. 2003. O ambiente deposicional da
- Formação Carajás e uma proposta de modelo evolutivo para a Bacia Grão Pará. Tese de Doutorado. Unicamp. Departamento de geologia e recursos Naturias. 212p.
- Nogueira, A.; Gorayeb, P.S. & Hidalgo, R. 2002. Relatório do Projeto São Martin: Descrição e interpretação do testemunho SMD-8 Formação Couto Magalhães. 12p.
- Pearce, J.A. & Cann, J.R. 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using traces elements. *Earth Planetary Science Letters.*, 19: 290-300.

UTILIZAÇÃO DE MINERAIS NORMATIVOS DA FÁCIES XISTO VERDE - UMA FERRAMENTA PARA QUANTIFICAR A INTENSIDADE DE ALTERAÇÃO HIDROTERMAL QUE PODE INDICAR A PRESENÇA DE MINERALIZAÇÕES, DADOS PRELIMINARES

GUIMARÃES M. T¹, MACHADO G. J.¹

1- CPRM – Serviço Geológico do Brasil - Av. Pasteur 404, Urca – 22290.240- gmagda@rj.cprm.gov.br; gmachado@rj.cprm.gov.br)

Palavras -chave: banco de dados, alteração hidrotermal, metalogenia

INTRODUÇÃO

Riverin (1977) desenvolveu um estudo para quantificar a intensidade de alteração hidrotermal com a utilização de minerais normativos em exploração mineral, a partir de dados geoquímicos de rochas

A CPRM – Serviço Geológico do Brasil possui cerca de nove mil e cento e cinqüenta número de análises químicas de rochas em sua base de dados geoquímicos.). Esses dados estão sendo utilizados no presente estudo, visando adotar a metodologia de Riverin (1977), com o objetivo de disponibilizar mapas de alterações hidrotermais, na escala ao milionésimo, que em conjunto com mapas de geologia, de geoquímica e de geofísica, poderam indicar áreas promissoras de mineralizações.

DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

No presente estudo foram recuperados na base de dados de geoquímica e em boletins analíticos do LAMIM-CPRM ou de laboratórios externos, cerca de 5353 registros de amostras de projetos institucionais e de projetos desenvolvidos em parceria com outras empresas governamentais, totalizando no momento, dezoito (18) folhas na escala ao milionésimo (figura 1), NB.20 (Roraima), NA.19 (Pico da Neblina), NA.20 (Boa Vista), NA.21 (Tumucumaque) SA.19 (Içá), SA.20 (Manaus), SA.21 (Santarém), SA.22 (Belém), SA.23 (São Luiz), SA. 24 (Fortaleza), SB.21 (Tapajós), SB.22 (Araguaia), SB.23 (Teresina), SB.24 (Jaguaribe), SC.20 (Porto Velho), SC.21 (Juruena), SC.22 (Tocantins) e SD.20 (Guaporé

O trabalho de Riverin (1977) demonstrou que a norma permitiu modelar a composição mineralógica da fácies xisto verde a partir de rochas vulcânicas do jazimento de SMV de Millenbach que estão metamorfizadas na fácies anfibolítica. Esse trabalho consistiu em desenvolver os cálculos para cada um dos principais minerais normativos da fácies xisto verde.

Na norma desenvolvida por Riverin (1977) -NORMAT os minerais normativos de alteração são calculados conforme o inverso da série de cristalização de Bowen na norma CIPW. O modelamento é baseado na lixiviação de elementos alcalinos, reduzindo o conteúdo de Na₂O, CaO e K₂O e recalculando o valor de outros óxidos, de modo a preencher a massa faltante, obtendo-se assim os minerais normativos clorita, paragonita, sericita, pirofilita e diáspora, epidoto, actilonita, tremolita, biotita, talco, feldspatos e outros, que assim obtidos permitem desenvolver os índices de alterações normativos, representando a Lixiviação dos Álcalis (IFRAIS), Paragonitização (IPARA), Sericitização (ISER), Cloritização (ICHELO), Pirofilitização (IPYRO) e, Carbonatização quantificada pela perda ao fogo normativo (IPAF), Piche (2001).

As principais características do método de medição da alteração embasados nesses índices de alteração normativos são: o calculo da norma necessita somente dos principais elementos maiores. A alteração é medida por equação entre os minerais normativos precursores e de alteração, eliminando assim a influencia que tem os outros minerais sobre o valor da intensidade de alteração; a alteração é quantificada pela proporção entre a quantidade de minerais precursores e a de minerais de alteração, supondo que uma rocha não alterada contém minerais precursores e não contém minerais de alteração, e que uma rocha completamente alterada contém minerais de alteração e não contém minerais precursores; a intensidade da alteração pode ser então definida pela proporção existente entre o conteúdo de minerais de alteração e o conteúdo de minerais precursores. O valor relativo dessa proporção representa a intensidade de alteração.

Diferentes índices de alteração permitem definir os padrões de alterações que caracterizam a presença de mineralizações, delimitando assim, alvos em zonas de anomalias altas, onde a alteração é intensa e muito extensa, indicando prováveis áreas anômalas para a exploração mineral.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Esse estudo está em fase de execução, porém na literatura tem sido demonstrada a eficácia dessa metodologia desenvolvida por Riverin (1977), onde a norma calculada pelo programa NORMAT mostra características originalmente desenvolvidas para alcançar esse objetivo.

Em 2001, Piche apresenta para todo o Brasil mapas de alterações hidrotermais, com dados preliminarmente contidos na base de dados de geoquímica da CPRM, em escala apenas de reconhecimento Espera-se utilizar os resultados desse estudo nos projetos da CPRM, principalmente na região Amazônica devido a sua potencialidade prospectiva, ampliando assim, o conhecimento inicialmente apresentado por Piche (2001).



Figura 1 - Mapa de Amostras Recuperadas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Piche, M (2001) Une introducion à l'utilization des minéraux normatifs pour quantifier l'altération hydothermale associée aux gisements de SMV et auriféres-principes fondamentaux et exemples d'application. Association dês prospecteurs du Québec, 27° Congrès Annuel, p. 1-35.
- Riverin, G (1977) Wall-rock alteration at the Millenbach Mine, Noranda, Quebec. Thèse de PhD. Non publiée. Queens University, Kingston, Ontário, Canadá. 225p.



FLUID INCLUSIONS IN OPAQUE ORE MINERALS: AN ALTERNATIVE SYSTEM OF NIR AND SWIR MICROSCOPIC AND MICROTHERMOMETRIC STUDIES COMPLEMENTED WITH X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS USING SYNCHROTRON RADIATION

Francisco Javier Rios¹; James V. Alves¹; Carlos A. Pérez²; Éden C. Costa¹; Carlos A. Rosière³; Kazuo Fuzikawa¹; José M. Correia Neves¹; Alexandre de O. Chaves¹; Sônia P. Prates¹; Raul E.de Barrio⁴ Ana Rosa Passos¹; Aurélio da Silva de Souza¹; Wherineia Cotta Dias¹

¹CDTN/CNEN, Cx.Ps. 941, 30123-970, Belo Horizonte, Brazil, E-mail: javier@cdtn.br ²LNLS, National Synchrotron Light Laboratory, Campinas, Brazil ³CPMTC-IGC-UFMG, Belo Horizonte, Brazil ⁴INREMI-UNLP, La Plata, Argentina

Keywords: NIR/SWIR Microscopy and Microthermometry, SXRF Synchrotron, Opaque ore minerals.

INTRODUCTION

A large number of oxides and most ore minerals (sulfides, wolframates, telurides, etc) behave as opaque minerals when observed in thin sections under the visible light spectrum (0.35-0.75 μ m). However, in the last years some laboratories achieved to study the internal features of opaque minerals such as wolframite, pyrite, cassiterite, stibinite, enargite, tennantite, bournonite, and sphalerite, as well as their fluid inclusions. When observed under IR radiation, these minerals become transparent and it is possible to discriminate several features like zoning, growth line, and solid and fluid inclusions (Campbell et al, 1984; Richards and Kerrich, 1993, and others).

However, IR microscopic and microthermometric studies of Nb- tantalates (columbite-tantalite), Ag ore minerals (pyrargyrite and miargyrite), and hematite in banded iron ore formations are scarce or even not available in literature (Vrike, 1980; Lüders et al., 1999; Rosière and Rios, 2004). Suitable methods to investigate these minerals have been developed at the Fluid Inclusion Laboratory (LIFM) of Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN, Belo Horizonte, Brazil) and are based on IR microscopy and micro-thermometry for NIR (near infrared, up to 1µm) and SWIR (short wavelength infrared, between 1.0 and 1.4µm). Results of IR microscopy investigations of carefully selected fluid inclusions from pyrargyrite and hematite have been combined with information from SXRF analyzes carried out at the Brazilian National Synchrotron Light Source (LNLS, Campinas, Brazil).

METHODOLOGY

Infrared microscopy and microthermometry

The alternative IR microscopy system developed by LIFM-CDTN consists of an IR emitter (fitted up in a Leica DRMX microscope), filters, high-resolution objectives, IR chambers, and a Sony Triniton monitor with video printer. The high sensitivity emitter runs at variable current and with IR LEDs and IR lamp bulbs. To capture IR images, a high-resolution camera model CC-IR from Computer-Japan allowing observations up to about 1.100 nm was initially used; later on this camera has been replaced by a Sony ExwaveHad black and white, very near-IR camera with excellent sensitivity in NIR (max. 1.2 μ m). An analogical Electrophysics Micronviewer Model 7290-A IR camera up to 2.2 μ m was also used. In the microthermometric studies carried out with these types of sources, a USGS Fluid Inclusion heating/freezing system stage adapted to a Leica DMR-XP microscope was used. For calibration and precision tests, commercially available synthetic standards were measured with the adapted IR microscope and a normal transmitted light microscope. The double-polished sections studied about 100 μ m-300 μ m thick.

Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis of fluid inclusions

Synchrotrons provide an intense source of exciting radiation (Winick and Doniach, 1980) in the X-ray regions that can be used to probe individual fluid inclusions (Frantz *et al.*, 1988). For this purpose, an X-ray microprobe is generated by using special X-ray optics to achieve micrometric spatial resolution. Synchrotron radiation micro X-ray fluorescence (SXRF) analysis is a non-destructive method that can be used to identify, and in special cases, to quantify major, minor, and trace elements contained in fluid inclusions. Elements with atomic number above that of aluminum can be detected operating under normal pressure and temperature conditions, Na⁺ is not detected by SXRF.

In spite of the relevant results, this methodology has been adopted only in few studies, which, moreover, are mostly focused on either synthetic or natural fluid inclusions of transparent minerals (Vanko and Mavrogenes, 1998; Hayasi and Lida, 2001; Rios *et al.*, 2002, among others). To investigate fluid inclusions in opaque minerals (hematite and pyrargyrite), we used the synchrotron radiation X-ray microprobe station installed at the XRF fluorescence beamline of LNLS. This station is equipped with a fine conical capillary able to condense the white beam of 0.5 mm x 0.5 mm in size down to an area of approximately 20 μ m in diameter (Pérez *et al.*, 1999).



RESULTS OF ORE MINERAL STUDIES

Pyrargyrite from epithermal Jurassic Ag Mine, Mina Martha, Deseado Massif, Santa Cruz, South Patagonia, Argentina

In thin and double polished sections under normal transmitted light, pyrargyrite crystals present dark red color and the fluid inclusions are opaque or indistinguishable. Under IR (Fig. 1a, and b), it was possible to observe very large primary two-phase (L+G) fluid inclusions (up to 100 μ m), some with negative crystal forms. During microthermometry, ice melting was measured between -4.9 and -6.6°C, which indicates intermediate salinity (between 7.73 and 9.98 wt% NaCl) and homogenization temperatures between 139 and 168°C. SXRF studies of selected primary fluid inclusions (70 x 30 μ m) revealed the presence of S, Cu, and As in the fluid spectrum.

Nb-Tantalates from Ponte da Raiz Pegmatite, Itabira, Minas Gerais, Brazil

IR studies carried out so far indicate that Fecolumbite does not present cleavage and has characteristic shell-like fractures and perfectly arranged growth lines (Fig.1 c) filled by other opaque minerals (usually metamictic samarskite). The study revealed primary two-phase (L+G) (Fig. 1d) and secondary fluid inclusions multiphase $(L+G+S_1+S_2)$ with dimensions between 5 and 20µm. The primary ones have been studied by microthermometry. During the freezing stage, ice was formed and was in practice optically indistinguishable. Ice fusion temperature was inferred from the first movement of the bubble after freezing at -120°C. No evidence of the presence of carbonic phases was observed. Homogenization was not observed during heating, however, inclusion decrepitation was observed over 245°C. Nb-tantalate and wolframite SXRF studies have not been performed so far. They will be realized in the future.

Hematite-specularite from Ore Iron Banded Formations, Conceição and Timbopeba Mines Quadrilátero Ferrífero Geological Province, Minas Gerais, Brazil

IR microscopy permitted the observation of several remarkable features usually not seen under normal light, such as twinning lamellae (or growth lamellae) in oriented specularite crystals (Fig. 1 e). Under IR light, it was also possible to recognize primary two-phase (L+G) and three-phase (L+G+S) fluid inclusions in specular hematite (Fig. 1 f). The ice melting temperature values varied between -10.0 and -24.5°C. Homogenization temperatures in the liquid phase ranged from 140 to 205°C. The total dissolution of the solid phases certainly occurred over 350°C. This, along with the low Tm_{ice} values determined by cryometry, suggests) for the specularite forming fluid. The lowest temperature of specularite formation, as inferred from the partial dissolution of the daughter crystals, is at least 350°C and the salinity is probably above 30 wt% NaCl equiv. The SXRF studies of selected primary fluid inclusions

revealed the presence of Ca^{2+} , Fe^{+2} , Ti^{+4} , and K^+ in the solutions, thus suggesting for the fluid saline system a $CaCl_2 + FeCl_2 + KCL + H_2O$ composition.

Wolframite from Pedra Preta Tungsten Mine, Carajás Geological Province, East Amazon region, Brazil

Under IR, it was possible to observe rare petrographic features such as growth bands perfectly arranged and cut by late topaz crystals (Fig. 1g and h). It was also possible to identify tube-like, two-phase (L+G) primary aqueous-carbonic fluid inclusions, which did not present typical carbonic compound phase changes during freezing runs. However, clathrate melting was measured between +5.0 and +5.5°C. These fluid inclusions homogenized in the liquid state at temperatures between 270 and 336°C. Crushing tests of wolframite grains immersed in glycerin and kerosene revealed moderate gas release, which implies the presence of gases under pressure in the fluid inclusions.

CONCLUSIONS

The alternative system proposed here allows the study of opaque minerals in the NIR and SWIR ranges. Internal features of pyrargyrite and wolframite can be recognized by petrographic investigations using efficient IR-LEDs. In some cases, the methodology can be successfully applied to studies of columbite and hematite. All these minerals are suitable for microthermometry when adopting the IR bulbs tested here. The results obtained for columbite, pyrargyrite, and hematite are novel. So far, infrared data for these minerals are either scarce or do not exist in literature. Furthermore, synchrotron radiation XRF has been proven efficient in the chemical characterization of constituents of fluid inclusions of some opaque minerals such as pyrargyrite and hematite.

ACKNOWLEDGEMENTS

Acknowledgments are owed to FAPEMIG (Process CRA 175-02 and CRA 594-04) and CDTN-CNEN, who supported this research. This work has also been supported by the Brazilian Synchrotron Light Source Laboratory (LNLS) under proposal D09B-XRF-2838.

REFERENCES

- Campbell, A.R., Hackbarth, C.J., Plumlee, G.S., Petersen, U., 1984. Internal features of ore minerals seen with the infrared microscope Econ.. Geology 79,1387-1392.
- Collins, P.L.F., 1979. Gas hydrates in CO_2 bearing fluid inclusions and the use of freezing data to estimating of salinity Econ. Geology 74, 1435-1444.
- Frantz, J. D., Mao, H. K., Zhang, T, G., Wu, Y., Thompson, A.C., Underwood, J. H., Giauque, R. D., Jones, K.W., and Rivers, M. L., 1988. Analysis of fluid inclusions by X-ray fluorescence using synchrotron radiation Chem. Geology 69, 235-244.
- Hayashi, K-I, Lida, A., 2001. Preliminary study on the chemical mapping of individual fluid inclusion by synchrotron xray fluorescence microprobe. Resource Geology, 51, 259-262.
- Lüders, V., Gutzmer, J., and Beukes, N. J., 1999. Fluid inclusion studies in cogenetic hematite, hausmannite, and gangue minerals from high-grade manganese ores in the



Kalahari Manganese Field, South Africa Econ. Geology 94, 589-596.

- Marciano, V.R.P.R.O., Rios, F.J., Achtschin, A.B., Correia Neves, J.M., Svísero, D.P., 1994. . Berilos de Santa Maria de Itabira, Minas Gerais, Brasil Geonomos 2, 41-50.
- Pérez, C.A., Radtke, M., Sánchez, J.M., Tolentino, H.C.N., Neuenshwander, R.T., Barg, W, Rubio, M., Bueno, M.I.S.,Raimundo, I.M., Rohwedder, J.J.R., 1999. Synchrotron radiation x-ray fluorescence at the LNLS: Beamline Instrumentation and Experiments. X-ray Spectrometry 28, 320-326.
- Richards, J. P., Kerrich, R., 1993. Observations of zoning and fluid inclusions in pyrite using a transmitted infrared light microscope Econ. Geology 88, 716-723.
- Rios, F.J.; Alves, J.V.; Perez, C.A.; Fuzikawa, K.; Neves, J.M., 2002. The use of micro-SRXRF in fluid inclusions of epithermal mineralized veins and other geological samples. Activity Report LNLS, Brazilian Association for Synchrotron Ligth Tecnology, v. 2001, 23-24.
- Rosière C.A., Rios, F.J., 2004. The origin of hematite in high grade iron ores based on infrared microscopy and fluid

inclusion studies: the example of the Conceição Mine, Quadrilátero Ferrífero, Brazil. Econ. Geology 99, 611-624.

- Vanko, D.A., Mavrogenes, J.A.,1998. Synchrotron-source Xray fluorescence microprobe: analysis of fluid inclusions. In: McKibben, M.A.; Shanks III, W.C.; Ridley, W.I. (Eds). Applications of Microanalytical Techniques to Understanding Mineralizing Processes. Reviews in Econ. Geology, v7, p.251-263.
- Vrike, P.G., 1980. Fluid inclusions in silver-antimony-arsenic minerals from precious metal vein deposits. Econ. Geology 75(2), 338-339.
- Winick, H., Doniach, S., 1980, Synchrotron radiation research. New York, Plenum Press, 754 p.





Figure 1. Microscopic features of the ore minerals analyzed under normal light and infrared radiation. (A) Pyrargyrite crystals under infrared light (Mina Martha). (B) Primary fluid inclusions in pyrargyrite crystal (Mina Martha). (C) Columbite crystal from Ponte da Raiz Pegmatite under infrared light. The mineral shows rare petrographic features such as growth lines perfectly arranged and characteristic shell-like fractures (insert Fig. 1C) and absence of any cleavage plane, (D) Primary fluid inclusions in columbite of the same sample. (E) Quartz-specularite vein from Conceição Mine under normal and infrared light. Inset depicts the infrared image with polysynthetic twinning lamellae. (F) Primary fluid inclusion in specularite crystal from Timbopeba Mine. (G) Wolframite crystals from the greisen of the Musa Granite, Pedra Preta deposit, Serra dos Carajás under transmitted and infrared light. Under transmitted light, topaz (T) seems to have appeared before wolframite. However, under IR it is possible to observe that topaz crosses the growth lines of tungstate. (H) Primary fluid inclusion in wolframite.



QUÍMICA MINERAL E GEOQUÍMICA DOS DEPÓSITOS DE CROMITA DA REGIÃO DE CROMÍNIA E MAIRIPOTABA, ESTADO DE GOIÁS

Angeli N.¹, Navarro, G. R. B.², Zanardo A.¹, Vlach S. R. F.³

(1)Depto. de Petrologia e Metalogenia - Universidade Estadual Paulista (UNESP). Av. 24A, nº 1515, CEP 13506-900,

Rio Claro (SP). e-mail: <u>nangeli@rc.unesp.br</u> (2)Pós-graduação em Geociências – Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Rio Claro (SP). e-mail: <u>grbnavarro@yahoo.com.br</u> (3)Depto. de Mineralogia e Geotectônica - Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo (SP)

Palavras chave: Cromititos, Grupo Araxá, Faixa Brasília, química mineral, geoquímica.

INTRODUCÃO

Corpos metaultramáficos ocorrem alojados tectonicamente nos metassedimentos do Grupo Araxá, no sudeste do Estado de Goiás, e correspondem a lascas tectônicas com vergência para E-NE, em direção ao Cráton do São Francisco, apresentando uma estruturação similar àquela registrada, mais a norte, na região de Abadiânia por Strieder & Nilson (1992).

A principal ocorrência de rochas metaultramáficas localiza-se a sul das cidades de Mairipotaba e Cromínia (Fig. 1), estendendo-se por uma faixa de pelo menos 20 km de comprimento por até 2 km de largura, com direção W-E (Navarro, 2002).

Os corpos são constituídos por serpentinitos aos quais se associam talco xisto e clorita xisto, que afloram na forma de morros, cercados por depósitos terciário/quaternários, o que dificulta determinar a continuidade dessas rochas.





entre os metassedimentos 0 contato e as metaultramáficas é concordante e tectônico, marcado pela interdigitação de lentes de metassedimentos e lentes de metaultramáficas na borda dos corpos.

As porções mais espessas dessa faixa (Morro da Platina, Magnesita, Paraíso e Morro I e II, denominação informal) apresentam um zoneamento composicional, não contínuo, com espessuras decimétricas a decamétricas, com predomínio, da borda para o centro, de clorita xisto e magnetita-clorita xisto, talco-clorita xisto e talco xisto e,

às vezes, turmalina-clorita xisto nas porções mais externas. O centro é constituído por serpentinito com porções de clorita e talco xisto, normalmente associados a descontinuidades tectônicas.

Estudos petrográficos e termobarométricos das rochas encaixantes mostram que o metamorfismo principal atingiu, no mínimo temperaturas de 600°C e pressões superiores a 9 kbar. Já as paragêneses encontradas nas rochas metaultramáficas (com exceção dos raros relictos de olivina e piroxênio) são típicas da fácies xisto verde (<550°C e 5,5 kbar), geradas em condições estáticas e, às vezes, dinâmicas (Navarro, 2002).

A principal estruturação tectônica observada na região é uma foliação de direção E-W e NW-SE, com baixo ângulo de mergulho, que transpõem uma foliação mais antiga paralela a um bandamento tectono-metamórfico reliquiar. Esta foliação está associada à principal fase de deformação (Dn) e contém lineação de estiramento de direção WSW-ENE, que aliada a indicadores cinemáticos demonstram transporte tectônico de W para E.

Os corpos cromitíticos ocorrem nos Morros da Magnesita (Cromínia) e da Platina (Mairipotaba) - (Fig. 1). Estes corpos são constituídos por: serpentinitos, talco serpentinitos, clorita-talco serpentinitos e magnetitaclorita-talco xistos, unidades estas, que gradam, em direção à borda para talco xistos e uma delgada faixa de clorita xistos em contato com as encaixantes. Em ambos os corpos ocorrem várias lentes e intercalações de cromititos, com maior destaque e importância ao Morro da Magnesita. Aqui, as lentes chegam a apresentar espessura de 5 metros e extensão de aproximadamente 60 metros.

MÉTODOS ANALÍTICOS

Com o objetivo de se estudar o quimismo na matriz dos cromititos e a composição das cromitas utilizou-se inicialmente de microscópio eletrônico de varredura (modelo LEO 430i - Cambridge-Leica), em lâminas polidas previamente selecionadas. Este equipamento tem acoplado um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) CatB (Oxford Microanalysis Group). Essas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Universidade Estadual de Campinas (Campinas, Brasil).

Nova seleção foi realizada para estudo de cromitas, que se apresentavam zonadas, como também da matriz dos cromititos com sulfetos disseminados. Estas foram



submetidas à análise por microssonda eletrônica, modelo JEOL SUPER-PROBE JXA 8600, onde se utilizou aceleração de voltagem de 15 kV e corrente de 10 Å. As análises foram realizadas no Laboratório de Química Mineral da University of Western Ontário (London, Canadá).

As análises químicas de rochas metaultramáficas foram feitas pelo método de Fluorescência de Raios X (FRX) no Laboratório de Geoquímica do Departamento de Petrologia e Metalogenia da Universidade Estadual Paulista (Rio Claro, São Paulo).

OS CORPOS SERPENTINÍTICOS

Os serpentinitos apresentam textura tipo feltro à entrelaçada e mais raramente textura lepidoblástica. São homogêneos, de coloração esverdeada. Nos serpentinitos, a quantidade de serpentina varia de 80 a 95%, normalmente apresentam quantidades variáveis de clorita, talco, magnetita, ilmenita e carbonato (magnesita e/ou breunnerita). Esses minerais podem ou não estar presentes, na forma de porfiroblastos (magnetita e carbonatos) ou cristais dispersos, localmente deformados e orientados. A serpentina ocorre normalmente disposta caoticamente, com dimensões inferiores a 0,6 mm, constituindo cristais fibrosos (crisotila) ou placóides (antigorita), predominando um ou outro.

O talco ocorre na forma de pequenos cristais submilimétricos, parcialmente orientados e intercrescidos com a serpentina, formando manchas junto a carbonato, ou disperso. A clorita, normalmente não ultrapassa 10%, apresenta dimensões submilimétricas a milimétricas. Magnetita varia de traços a 10%, em cristais submilimétricos a porfiroblásticos (mais raros), anédricos, apresentando localmente bordas dendríticas, enquanto que a ilmenita aparece como pequenos cristais submilimétricos anedrais dispersos.

Muito raramente são observados nos serpentinitos pseudomorfos (olivina e piroxênios), com tramas sugestivas de re-equilíbrio metamórfico (em fácies anfibolito médio a alto) e relictos de texturas cumuláticas. No geral observa-se apenas o produto da destruição total da mineralogia e das texturas primárias, restando apenas associações minerais típicas da fácies xisto verde, geradas sob condições estáticas, e às vezes dinâmicas, correlacionáveis à fase retrometamórfica.

Quimicamente os sepentinitos apresentam baixos conteúdos de Al_2O_3 (variando de 0,5% a 1,98%) e CaO (variando de 0,03% a 0,14%), e altos conteúdos de MgO (variando de 35,34% a 40,74%), Cr e Ni (variando de 1362 a 5836 ppm e 1668 a 3679 ppm respectivamente). A composição normativa CPIW advoga que os serpentinitos apresentam olivina e ortopiroxênio como fases minerais mais importantes.

Os dados geoquímicos e mineralógicos sugerem um protólito com composição original dunito-harzburgítica, para as rochas serpentiníticas.

Os diagramas discriminantes para ambientes tectônicos, mostram que os serpentinitos apresentam uma composição química semelhante aos peridotitos metamórficos e peridotitos metamórficos tipo Alpino (Fig. 2).

OS CROMITITOS

Nos cromititos, do Morro da Platina (Fig. 1), estudos por microscopia eletrônica de varredura e por microssonda eletrônica, mostraram que as magnetitas apresentam núcleo cromífero e bordas com grande conteúdo de ferro. Nos núcleos dos grãos ocorrem inclusões lamelares de kammereritas nas cromitas primárias. Nas bordas, muitas vezes observa-se processo de martitização. Destacam-se aqui grandes cristais de magnetita neoformados (maiores que 250 µm de lado).





No Morro da Magnesita, ocorrem cromititos com estrutura maciça, com concentrações de 70 a 85% de cromita, as quais se encontram dispersas em matriz essencialmente serpentinítica, com clorita e talco subordinados. Os cromititos apresentam textura *pull apart*, e cristais com dimensões variando em torno de 0,5 mm. Cristais com nítido zoneamento e distinta variação química foram observados, onde Al₂O₃, MgO e Cr₂O₃, mostram decréscimo do núcleo em direção à borda, ao contrário do Fe (principalmente o Fe³⁺). Nestes corpos foram encontradas bordas delgadas de ferritcromitas, entretanto a matriz não apresenta grande quantidade de kammereritas, que neste caso geralmente ocorrem em porcentagens similares às Cr-cloritas e às Mg-cloritas.



Disseminações de pequenos cristais de pirita, pentlandita, pirrotita, calcopirita e laurita (Ir,Ru,Os)S₂ ocorrem, principalmente associados à matriz dos cromititos, e mais raramente inclusos nas bordas dos cristais de cromita (Foto 1). Os platinóides ocorrem distribuídos na matriz, com dimensões menores que 8 μ m, em média submicroscópicos ($\leq 3 \mu$ m), e não puderam ser analisados por microssonda eletrônica.

Variações composicionais na concentração de minerais opacos (tanto óxidos quanto sulfetos) foram observadas nos dois corpos estudados. O Morro da Platina apresenta baixa porcentagem em cromitas, e verificou-se um predomínio de cromo-magnetitas, onde muitos cristais apresentam lamelas de geminação preenchidas por kammereritas.



Foto 1. (A) Cristais de cromita (Cr) com bordas de ferritcromita, e cristal de laurita (La) associado a matriz silicática composta por serpentina e clorita (kammererita). (B) Cristais de cromita (Cr) com bordas de ferricticromita onde ocorre uma inclusão de cristal de laurita (La).

Já no Morro da Magnesita ocorre o oposto, os cristais de cromita são predominantes, e magnetitas e cromomagnetitas são minerais acessórios.

Os cristais de cromita exibem zoneamento composicional, com núcleos enriquecidos em Cr_2O_3 e MgO e bordas em FeO.Fe₂O₃. Foram registrados elevados teores em Al₂O₃ e alta relação Mg/Mg+Fe²⁺, fato também apontado por Suita & Strieder (1996) para os cromititos de Abadiânia e Morro Feio.

Entretanto pode-se constatar, em alguns cristais, que a razão Al/(Al+Cr) torna-se mais elevada em função do

metamorfismo, principalmente quando este atingiu a fácies do anfibolito médio. Foram registrados valores extremos de 10,50% em Al₂O₃ para alguns cristais em duas das amostras estudadas. As relações entre Cr_2O_3 e TiO₂, bem como entre Cr *x* Mg e Cr/Cr+Al *x* Mg/Mg+Fe²⁺ ajustam-se ao campo de complexos do tipo Alpino (Fig. 3), indicando que se tratam de depósitos alóctones associados a melange ofiolítica.



Figura 3. Campos de variação composicional dos cristais de cromitas analisados. (A) Diagrama Cr/Cr+Al x Mg/Mg+Fe²⁺. (B) Diagrama Cr₂O₃ x TiO₂. Círculos: núcleos dos cristais. Quadrados: bordas dos cristais.

Os dados indicam que fluídos hidrotermais participaram da alteração dos cristais primários de cromitas, provocando uma acreção dos mesmos (correspondente às bordas de ferritcromita) e que estes apresentavam uma baixa fS_2 . Com o crescimento dos cristais verificam-se inclusões de kammereritas nas bordas.

Em função da pequena espessura dos corpos deduz-se rápido fracionamento magmático, aspecto que impossibilitaria a concentração de sulfetos como também de PGM. A quantidade de carbonato, relativamente baixa, indica que o fluído serpentinizante era mais rico em O_2 que em CO_2 , o que indica baixa disponibilidade de O_2 .



CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos até o presente, conclui-se que os maciços pesquisados são do tipo Alpino, alojados tectonicamente nos metassedimentos do Grupo Araxá durante a principal fase de deformação (Dn). A ocorrência de Laurita [(Ir,Ru,Os)S₂] reforça ainda mais a origem desses corpos, posto que, assim como os demais conhecidos mundialmente, apresentam concentrações em Ir e Ru, com grau variável de enriquecimento em Pt – Pd e Au.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Coleman, R. G., 1977. *Ophiolites: Ancient Oceanic Lithosphere?*. Berlin, Springer-Verlag. 229p.
- Malpas, J. & Stevens, R. K., 1977. The origin and emplacement of the ophiolite suite with examples from Western Newfoundland. *Geotectonics*, 11:453-466.
- Navarro, G. R. B., 2002. Caracterização metamórfica/estrutural dos corpos metaultramáficos da região de Mairipotaba-Cromínia e Pontalina (GO). 109p. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista (UNESP), Rio Claro, São Paulo.
- Strieder, A. J, & Nilson, A. A., 1992. Melange ofiolítica nos metassedimentos Araxá de Abadiânia (GO) e implicações tectônicas regionais. *Rev. Bras. Geoc.*, 22 (2): 204-215.
- Suita, M. T. F. & Strieder, A. J. 1996. Cr-spinels from Brazilian Mafic-Ultramafic Complexes: metamorphic modifications. *Int. Geol. Rev.*, 38:245-267.



AVALIAÇÃO DE DADOS GEOQUÍMICOS NA CHAPADA DIAMANTINA OCIDENTAL (BA) – PROJETO IBITIARA - RIO DE CONTAS

José Erasmo de Oliveira e Valmir Rodrigues da Silva

CPRM-Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Salvador, Salvador, BA. erasmo@sa.cprm.gov.br

Palavras-chave: chapada Diamantina, projeto Ibitiara

INTRODUÇÃO

O Projeto Ibitiara – Rio de Contas insere-se na categoria Levantamentos Geológicos do Brasil – LGB's e foi concebido para ser executado através do convênio de Cooperação e Apoio Técnico – Científico entre a CBPM – Companhia Baiana de Pesquisa Mineral e a CPRM – Serviço Geológico do Brasil. Abrange uma área irregular de aproximadamente 10.800 km², situada na região central do Estado da Bahia, entre os paralelos de 12°15'e 14°00'S e os meridianos de 41°15'e 42°30'W.Gr.

A coluna estratigráfica da área é composta de rochas arqueanas de alto grau metamórfico, constituídas por gnaisses, migmatitos e granitóides paleoproterozóicos de natureza metavulcanossedimentar e por Formações Superficiais cenozóicas. Nessas unidades ocorrem numerosos jazimentos de Au, Sn e metais base.

Os serviços de prospecção geoquímica compreendem duas fases distintas com os seguintes objetivos: 1) Avaliação dos Dados Preexistentes; e 2) Prospecção Geoquímica de Áreas-Alvo. A primeira fase foi concluída em maio/2004, e na segunda fase, em andamento, adota-se a metodologia de geoquímica multielementar com multipropósito.

MATERIAIS E MÉTODOS

A fase de avaliação de dados geoquímicos preexistentes, objeto deste trabalho, foi precedida da recuperação, análise crítica e reprocessamento de dados obtidos em sedimento de corrente e concentrado de bateia de projetos executados pela CPRM e CBPM, no período de 1975 a 2000 (tabela 1), utilizando a base de dados geoquímicos do Serviço Geológico do Brasil.

Esses dados foram compatibilizados e convertidos para o Sistema Geoquant, onde foram processados visando a obtenção dos seus parâmetros estatísticos. Uma segunda conversão foi utilizada, objetivando a inserção dos dados no Sistema Geosoft, permitindo a elaboração de grids e plotagens através do ambiente Oásis Montaj.

Adicionalmente, foram empreendidas pesquisas na base de dados de recursos minerais (META), também do Serviço Geológico do Brasil, referentes a área em apreço, cujos subsídios foram incorporados aos dados geoquímicos para estudar seus interrelacionamentos, com utilização do sistema ArcView.

Esta atividade foi concluída com: 1) a elaboração do Mapa de Síntese de Anomalias Geoquímicas da área na escala 1:200.000 e 2) planejamento da amostragem geoquímica nas áreas-alvo selecionadas, integradas ao levantamento aerogeofísico, mapeamento geológico e cadastramento mineral recém executados pelo projeto.

RESULTADOS

A sistemática de separação em populações amostrais não foi aconselhada, pois a grande maioria das áreas amostradas recebe a influência de vários litótipos. Assim, o tratamento estatístico da área como uma única população amostral (total) tornou-se, *a priori*, mais prático e objetivo. Adotou-se, *a posteriori*, o critério da análise individual para cada unidade estratigráfica nos seus vários aspectos, tanto geológicos como metalogenéticos, para finalmente traçar as zonas anômalas.

Os resultados obtidos das 2917 amostras de sedimento de corrente e 1328 amostras de concentrado de bateia foram agrupados em quatro banco de dados geoquímicos georreferenciados, com vistas ao processamento eletrônico.

Preliminarmente, para efeito de tratamento estatístico dos dados geoquímicos concernentes às amostras de sedimento de corrente e concentrado de bateia, foram computados os valores relativos à amplitude, média geométrica, desvio geométrico, coeficiente de variação e grau de detecção. O limiar de anomalias foi definido, ajustando-se os valores obtidos ao percentual de 97,75% (tabela 2).

Os dados dos elementos Au, Al, As, Be, Cd, K, La, Li, Mo, Na, P, Sb, Ti e Zn em sedimento de corrente e As, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Ti, V, Sr, W e Zn, em concentrado de bateia, foram descartados por não apresentarem relevo, contraste ou constituírem banco de dados incompletos, de pouca valia à interpretação consistente dos dados geoquímicos disponíveis.

As informações referentes aos resultados analíticos para Ba, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, Sr, V, Y e Zn, em sedimento de corrente e Au, Ag, Mo, Nb e Sn, em concentrado de bateia, destacam-se na paisagem geoquímica, como associações geoquímicas ou elementos isolados quando referidos à geologia e/ou metalogenia.

No Mapa de Síntese de Anomalias Geoquímicas são identificadas 12 (doze) áreas selecionadas para Prospecção Geoquímica de Áreas-Alvo, considerando o levantamento aerogeofísico, os trabalhos iniciais de mapeamento geológico e o cadastramento mineral recémexecutados pelo projeto (Figura 1).

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os dados geoquímicos preexistentes, armazenados do período de 1975 a 2000, são bons exemplos, no Estado



da Bahia de "janelas" com metodologias, análises químicas, e interpretações tão heterogêneas que dificultam comparações inter-projetos, bem como a integração entre eles. Visando suprir e/ou corrigir essas dificuldades é sugerido o seguinte:

1) Serviços de prospecção geoquímica em bacias de captação restritas, com média densidade de amostragem de sedimento de corrente e concentrado de bateia, objetivando a investigação a nível de semi-detalhe (1:50.000) e detalhe (1:25.000);

2) Para os minerais metálicos a granulação necessária para a completa liberação física dos minerais de interesse à geoquímica exploratória varia freqüentemente entre 0,105mm (150 *mesh*) e 0,074mm (200 *mesh*). Assim, foi escolhida a fração inferior a 200 *mesh*, liberando minerais resistatos, fontes de Sn, Nb, W, Th, etc de interesse metalogenético, possíveis de ocorrerem na área em estudo;

3) Para que a geoquímica tenha uma atuação marcante no Projeto Ibitiara - Rio de Contas são necessárias reformulações analíticas direcionadas para a seleção de áreas-alvo e metalogenia. As 1560 amostras de sedimento de corrente coletadas na segunda fase do projeto (Prospecção Geoquímica de Áreas-Alvo) estão sendo analisadas para um pacote de 38 elementos por ICP-MS;

4) Normalmente a confiabilidade das análises geoquímicas é satisfeita para a maioria dos elementos testados pela análise de variância em sedimento de corrente. Os projetos executados apresentam, também, graus de confiabilidade satisfatória para os mapas cartografados na escala 1:100.000, exceto para os mapas geoquímicos apresentados na escala 1:50.000 pelo Projeto Rochas Efusivas (confiável apenas para a escala 1:125.000);

5) A potencialidade metalogenética para a área em estudo leva a crer que o levantamento geofísico, o mapeamento geológico e o cadastramento mineral, certamente proporcionaram a seleção de áreas prospectivas, nas quais foi fundamental a investigação através da prospecção geoquímica; e

6) Os resultados obtidos na avaliação de dados geoquímicos preexistentes na região do Projeto Ibitiara-Rio de Contas possibilitou indicar a execução de trabalhos prospectivos adicionais de doze áreas-alvo. Inúmeras, anomalias geoquímicas de Au, Sn, metais base, etc. foram descartadas devido a contaminação metálica pela atividade mineira na região.

REFERÊNCIAS

- Arcanjo, J. B. A. et al. Projeto Vale do Paramirim: Estado da Bahia. Texto explicativo. Brasilia: CPRM, 2000. 115 p. il.
 3 mapas color. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil-PLGB.
- Barreto, L. et al. **Projeto Rochas Efusivas**: geologia e prospecção geoquímica no Sudoeste da Chapada Diamantina, Ba. Salvador: CPRM, 1975. 18 v. Convênio CPRM/SME.
- Bomfim, L. F. C.: Pedreira, A. J. (Orgs.) Lençóis: (folha SD.24-V-A-V). Estado da Bahia. Texto explicativo. Brasilia: CPRM, 1990. 129 p. il. 2 mapas color. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil-PLGB.
- Guimarães, J. T.; Pedreira, A. J. (Orgs.) Utinga: (folha SD.24-V-A-II). Estado da Bahia. Texto explicativo. Brasilia:

CPRM, 1990. 141 p. il. 2 mapas color. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil-PLGB.

- Pedreira, A. J: Margalho, R. S. F. X. M. (Orgs.) Mucugê: (folha SD.24-V-C-II). Estado da Bahia. Texto explicativo. Brasilia: CPRM, 1990. 112 p. il. 2 mapas color. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil-PLGB.
- Pedreira, A. J; Silva, C. A. da. (Orgs.) Seabra: folha SD.24-V-A-I. Estado da Bahia. Texto explicativo. Brasília: CPRM, 1997. 54 p. il. 2 mapas color. Programa Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil-PLGB.
- Silva, W. G. da et al. Projeto Santo Onofre: mapeamento geológico. Relatório final [Rio de Janeiro]: Triservice, 1980. 21 v. Convênio DNPM/CPRM.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio das equipes multidisciplinares do Projeto Ibitiara Rio de Contas, nas suas diferentes fases deste trabalho.

Tabela 1 – Amostras de sedimento de corrente e concentrado de bateia, utilizadas na avaliação de dados geoquímicos preexistentes.

Projeto	Sedimento de Corrente	Concentrado de Batéia			
Paramirim	1023	573			
Rochas Efusivas	1209	405			
Santo Onofre	75	8			
Folha Utinga	89	51			
Folha Lençóis	138	82			
Folha Mucugê	145	68			
Folha Seabra	238	141			
Total	2917	1328			

Tabela 2 – Limiares utilizados na avaliação de dados geoquímicos preexistentes

	ANOMALIAS							
Elementos	Proje	to Vale Do	Projeto Rochas					
Químicos	Pa	as E Outros						
	limiar	frequência	limiar	frequência				
Au (*)	4	11	67	8				
Ag (ppm)	2	2	5,5	2				
Ba (ppm)	355	25	1500	13				
Co (ppm)	23	24	50	15				
Cr (ppm)	60	23	122	29				
Cu (ppm)	38	25	96	31				
F (ppm)	600	19	391	3				
Fe (%)	7	23	7,5	22				
Mn (**)	0,195	25	3000	20				
Mo (ppm)	5,5	8	8	11				
Nb (ppm)	450	8	100	15				
Ni (ppm)	30	21	100	12				
Pb (ppm)	60	23	50	10				
Sc (ppm)	10	16	24	10				
Sn (ppm)	70	18	1000	21				
Sr (ppm)	50	18	225	15				
V (ppm)	98	24	200	29				
Y (ppm)	194	20	113	30				
Zn (ppm)	110	22	100	7				

Observações:



1) Os limiares de anomalias foram estimados ao percentual de 97,75% da população total.

- 2) Os resultados analíticos para Au, Ag, Mo, Nb e Sn referem-se a amostras de concentrado de bateia e Ba, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mn, Nb, Pb, Sc, Sr, V, Y e Zn a sedimento de corrente.
- (*) O ouro foi calculado em miligramas/metro cúbico (Projeto Vale do Paramirim) e em partes por milhão (Projeto Rochas Efusivas e outros).
- (**) O manganês está expresso em percentagem (Projeto Vale do Paramirim) e em partes por milhão (Projeto Rochas Efusivas e outros).





Figura 1 - Anomalias de Ba, Co, Cr, Cu, F, Fe, Mn, Ni, Pb, Sc, Sr, V, Y, e Zn em sedimento de corrente e Au, Ag, Mo, Nb, e Sn em concentrado de bateia.



TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS QUÍMICOS NO CICLO ROCHA-SOLO-ÁGUA-SEDIMENTO DE CORRENTE RELACIONADOS AS MINERALIZAÇÕES DE URÂNIO DE LAGOA REAL-PGAGEM LAGOA REAL

José Erasmo de OliveiraCPRM-Serviço Geológico do Brasil, Superintendência Regional de Salvador erasmo@sa.cprm.gov.br

Palavras-chave: chumbo, suspensões, lodo de esgoto, espectrometria de absorção atômica, calibração multivariada.

INTRODUÇÃO

Este trabalho visa contribuir para a identificação de problemas relacionados à saúde da população e a degradação do meio ambiente, assim como o gerenciamento da microbacia do riacho Fundo e áreas adjacentes, com dados de monitoramento da Província Urinífera Lagoa Real. A área investigada segue as bases conceituais e metodológicas do Projeto Geoquímica Ambiental e Geologia Médica-PGAGEM, abrange 1.126 km, e está localizada na região centro-oeste do Estado da Bahia, entre os paralelos de 13º45'00" e 14º07'30"S e os meridianos de 42°07'30" a 42°22'30"W.Gr. Devido à sua complexidade, o PGAGEM-Lagoa Real foi dividido em três fases: 1)Avaliação de Dados; 2)Geoquímica Ambiental e Geologia Médica; e 3)Propostas de Remediação de Sítios Contaminados. A primeira fase foi concluída em junho de 2004 (Oliveira, 2004). Na segunda fase, em andamento, objeto deste trabalho, adota-se uma metodologia de geoquímica multielementar com multipropósito.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para estabelecer-se as bases para um modelo geoquímico, pressupõem-se diferentes concentrações e migrações de elementos químicos na interface águasolo-rocha e sedimento de corrente.

As amostras de solo e rocha foram coletadas nas proximidades do centro da estação de amostragem, tendo como referência o poço tubular. As 32 amostras de solo, importantes para o monitoramento de elementos radioativos e biota, foram coletadas no horizonte A no intervalo de 5 a 25 cm de profundidade, e as 30 amostras de rochas, em afloramentos quando disponíveis. As 32 amostras de água subterrânea foram armazenadas em tubos de polietileno graduados com capacidade de 50ml, após serem filtradas em filtro de micropore 0,45 mm, para a análise de cátions. Para a preservação de cátions solúveis nas amostras foi adicionado 1ml de HNO3 1:1, mantendo o pH<2. Para as análises físico-químicas foram armazenados 2 litros de amostra de água, que permaneceram refrigerados até o momento da análise.

A escassez de água na região, predominantemente semi-árida, restringe a aplicação sistemática da geoquímica de águas superficiais. Visando suprir a deficiência de uma rede de drenagem perene, foram coletadas 42 amostras de sedimento de corrente na fração granulométrica menor que 230 *mesh* (silte e argila), objetivando alcançar uma quantificação dos *baseline* geoquímicos enfocando o monitoramento ambiental.

As análises químicas para 42 amostras de sedimento de corrente, 32 amostras de solo e 30 amostras de rochas.

Foram realizadas por ICP MS pelo Acme *Analytical Laboratories* para um pacote de 51 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, Nd, Ni, P, Pb, Rb, Re, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn e Zr). Para determinação de 72 elementos nas 32 amostras de água foram acrescidos ao pacote supracitado 21 elementos (Br, Cl, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Ir, Lu, Nd, Os, Pd, Pr, Pt, Rb, Ru, Si, Sm, Tb, Tm, Yb).

Os dados analíticos individuais e médios referentes à rocha, solo e sedimento de corrente foram normalizados pelo Clark (xi/c e x/c) parâmetros importantes na definição de assinaturas geoquímicas da litologia e do meio secundário (sedimento de corrente e solo). Para as análises químicas de águas consideradas perigosa para a saúde dos seres vivos foi usada os limites para a classe II, da Resolução nº 20/86, da Comissão Nacional do Meio Ambiente-CONAMA (1986).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O urânio surgiu como um dos dez elementos enriquecidos em relação ao teor médio na crosta terrestre (xi/c>1) nos sedimentos de corrente, solo e rocha na Província Uranífera Lagoa Real. Nesta perspectiva foram destacados: Se (13,78x), Bi (5,50x), Ce (4,61x), La (4,48x), Th (2,84x), Y (2,42x), Mo (1,82x), U (1,43x), Pb (1,28x) e Sn (1,14x). Os outros 41 elementos analisados, restantes, foram considerados empobrecidos (xi/c<1) ou depletados (Tabela 1 e Figura 1).

Para o urânio registrou-se um padrão de distribuição associável ao Th, Y e ETRL (La e Ce) com comportamento geoquímico caracterizado pela abundância dos *HFS (High Field Strenght)* em conformidade com Oliveira (2004). Neste ambiente também foram destacados: Se, Bi, Pb, Mo e Sn.

Nos solos podzólicos e heteromórficos da região comumente as raízes têm certa dificuldade em atravessar o horizonte A. Naturalmente este fenômeno torna as culturas muito sensíveis à seca, e a água de profundidade se torna inaproveitável por ausência de raízes. Isto poderia explicar, em parte, o enriquecimento relativo dos elementos químicos no horizonte A (Figura 2). No que concerne ao urânio e selênio existe a possibilidade de toxicidade radiológica e química cujos efeitos em nível de fitotoxidade ainda não foram estudados.

O conteúdo de radioatividade estocado em bacias de rejeitos pode ser da mesma ordem de grandeza ou até superior àquele verificado nas mineralizações de urânio de Lagoa Real. Nestes locais o processo geoquímico tem o potencial de remobilizar, não só os elementos radioativos, mas também outros poluentes, introduzindo-



os nas drenagens subterrâneas e de superfície. Ênfase está sendo dada aos aspectos relacionados à ocorrência de drenagens tanto nas áreas estéreis quanto nas bacias de rejeitos.

O entendimento dos processos envolvidos na migração e transferência dos elementos químicos, com destaque ao urânio, através do solo e na recarga das águas subterrâneas, se torna imperativo para a definição de um sistema de gestão adequado para garantir que a atividade desenvolvida pela mineradora INB. Tendo como objetivo causar danos à população local e suas futuras gerações elementos químicos analisados na interface rocha-soloágua e sedimento de corrente na área em apreço, estimam hipoteticamente que cerca de 10% dos elementos, em média, permanecem no ambiente primário (rocha). Tendo como objetivo causar danos à população local e suas futuras gerações elementos químicos analisados na interface rocha-solo-água e sedimento de corrente na área em apreço, estimam hipoteticamente que cerca de 10% dos elementos, em média, permanecem no ambiente primário (rocha).

Dos 90% dos elementos que migram do ambiente primário para o secundário, aproximadamente 54% ficam retidos no solo e 36% dispersam-se pela rede de drenagem (sedimento de corrente). Menos de 0,1% dos elementos químicos são solubilizados. Este cenário deverá sofrer modificações após a inclusão, no sistema, do ciclo vegetal-animal-homem.

Tabela 1: valores medios em ppm (x) e normalizados pelo Clark (x/c	Tabela 1:	Valores	médios em	ppm (x) e norma	lizados	pelo	Clark ((x/c)
---	-----------	---------	-----------	--------	-----------	---------	------	---------	------	---

ELEMENTO-	ROCHA(R)		SOLO (L)		SEDIMENTO DE CORRENTE (S)		CLARK	TOTAL (R+L+S)		ÁGUA (A)
	-			- 1		1		-		
	X	x/c	x	x/c	x	x/c	c	x	x/c	X
Se	0,560	11,20	1,050	21,00	0,457	9,14	0,050	0,689	13,78	0,003
Bi	0,018	2,20	0,070	8,53	0,044	5,43	0,008	0,044	5,50	-
Ce	182,280	2,76	373,340	5,65	357,560	5,42	66,000	304,390	4,61	-8
La	138,370	3,95	177,110	5,06	155,170	4,43	35,000	156,880	4,48	14
TI	15,170	1,74	28,420	3,51	25,540	3,15	8,100	23,040	2,84	
Y	58,360	1,88	96,870	3,12	69,700	2,25	31,000	74,980	2,42	
Mo	3,100	2,58	2,020	1,68	1,460	1,22	1,200	2,193	1,82	0,012
U	1,920	0,83	4,480	1,94	3,480	1,51	2,300	3,293	1,43	0,036
Pb	5,260	0,40	23,540	1,81	21,210	1,63	13,000	16,670	1,28	0,002
Sn	1,130	0,53	3,460	1,65	2,626	1,25	2,100	2,405	1,14	0,00
Zn	31,900	0,42	77,880	1,02	57,630	0,76	76,000	55,803	0,73	0,149
Be	0,630	0,31	1,950	0,97	1,526	0,76	2,000	1,368	0,68	-
Ga	3,430	0,18	19,750	1,04	14,010	0,74	19,000	12,396	0,65	
Rb	10,590	0,13	72,250	0,93	46,660	0,60	78,000	43,166	0,55	0,009
Fe	17482,000	0,28	51.375,000	0,82	34.541,900	0,55	62.200,000	34.466,300	0,55	0,157
Mn	302,400	0,28	622,530	0,58	682,540	0,64	1.060,000	535,823	0,50	0,333
Ba	177,000	0,45	170,380	0,44	147,300	0,37	390,000	164,893	0,42	0,30
Au	0,003	0,75	0,001	0,25	0,001	0,19	0,004	0,002	0,42	-
Cs	0,200	0,08	1,730	0,66	1,020	0,39	2,600	0,983	0,38	•
In	0,036	0,15	0,124	0,51	0,100	0,40	0,240	0,087	0,36	•
Ag	0,008	0,10	0,042	0,52	0,030	0,37	0,080	0,027	0,33	
Hg	0,002	0,02	0,054	0,60	0,033	0,37	0,090	0,030	0,33	-
As	0,860	0,48	0,400	0,22	0,560	0,27	1,800	0,607	0,33	•
Li	3,530	0,20	7,270	0,40	4,509	0,25	18,000	5,103	0,28	0,032
P	458,000	0,40	243,400	0,21	157,620	0,14	1120,000	286,340	0,25	0,006
в	0,500	0,05	3,150	0,35	2,120	0,23	9,000	1,923	0,21	0,058
Cd	0,030	0,18	0,040	0,25	0,028	0,17	0,160	0,032	0,20	-
AI	4753,300	0,05	26.090,000	0,31	16.140,470	0,19	83600,000	15.661,256	0,19	0,008
Co	3,980	0,14	6,300	0,21	5,510	0,19	29.000	5,263	0,18	
Sc	1,936	0,08	6,630	0,26	3,950	0,16	25,000	4,172	0,17	
TI	0,062	0,04	0,460	0,27	0,330	0,19	1,700	0,284	0,17	
Nb	0,915	0,04	4,430	0,22	3,575	0,18	20,000	2,973	0,15	N .
Ge	0,240	0,16	0,190	0,13	0,210	0,15	1,500	0,213	0,15	
V	8,730	0,06	31,970	0,23	20,166	0,15	136,000	20,289	0,15	0,002
Sb	0,038	0,19	0,020	0,10	0,021	0,10	0,200	0,026	0,13	0,003
Cr	23,170	0,19	12,230	0,10	14,150	0,11	122,000	16,517	0,13	0,007
Cu	7,720	0,11	10,560	0,15	7,430	0,11	68,000	8,570	0,12	0,018
К	1560,000	0,08	3.337,500	0,18	1990,470	0,11	18.400,00	2295,990	0,12	8,085
TÍ	754,660	0,12	821,250	0,13	591,430	0,09	6320,000	722,443	0,11	0,003
Ni	16,880	0,17	4,880	0,05	4,100	0,04	99,000	8,620	0,08	0,019
Zr	2,440	0,01	2,980	0,02	31,119	0,19	162,000	12,177	0,07	
Ca	4450,000	0,09	1.906,000	0,04	1414,280	0,02	46.600,00	2.590.093	0,05	54,356
Hf	0,126	0,04	0,130	0,05	0,116	0,04	2,800	0,124	0,04	120
Mg	820,000	0,03	818,75	0,03	638,100	0,02	27.640,000	758,950	0,03	11,586
Sr	10,620	0,03	16,18	0,04	13.580	0,03	384,000	13,460	0,03	0,328
Na	450,330	0,02	82,800	0,00	366,420	0,02	22700,000	299,850	0,01	90,001



ELEMENTOS

Figura1: Assinatura Geoquímica em sedimento de corrente, solo e rocha.



ELEMENTOS

Figura 2 -Representação esquemática de um perfil de solo podzólico, mostrando osprincipais horizontes e os sítios de amostragem para o PGAGEM Lagoa Real.





CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

1)De um modo geral, os teores obtidos em amostras de solo e de sedimento de corrente refletem a composição química em amostras de rochas. Esta relação pode ser usada em exploração geoquímica visando a descoberta de depósitos minerais e para estudos metalogenéticos e petrogenéticos, com reservas, auxiliares à compreensão e integração dos dados geoquímicos à cartografia geológica;

2)Para as amostras de rocha, de seu conteúdo metálico total, a maior parte dos seus elementos migra e é redistribuído, no ambiente secundário, concentrando-se na interface rocha-solo. Não se tem notícia de exemplos evidentes de considerável enriquecimento supergênico de molibdênio como na área em apreço. Uma possível explicação seria a baixa solubilidade dos seus compostos na zona oxidada sob a forma de molibdatos muito insolúveis;

3) Os solos da área, predominantemente podzólicos, com solos heteromórficos subordinados, são normalmente ácidos com pequena capacidade de troca catiônica. Há a possibilidade da toxicidade química e radiológica, cujos efeitos e níveis de fitotoxidade ainda se encontram pouco estudados. É notável o número de elementos que ocorrem na área em concentrações anômalas com destaque para o selênio; 4) As informações geoquímicas obtidas através de amostras de sedimento de corrente não podem ser consideradas completas e/ou absolutamente conclusivas. No entanto uma avaliação das mesmas revela que há uma certa conformidade com o comportamento dos elementos químicos em amostras de solo;

5) A biodisponibilidade de um elemento químico corresponde ao teor efetivamente disponível para assimilação pela biota. Em nosso estudo, ela é constituída pela parte solubilizada dos elementos químicos em amostras de água subterrânea (poço tubular) com destaque para o urânio; e.

6) Embasado nas concentrações e dispersões dos 51

REFERÊNCIAS

- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. Estabelece a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 30 jul. 1986.
- Oliveira, J.E. Correlação geológica-geoquímicageofísica de Lagoa Real-BA para aplicação em geologia médica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 42. 2004 Araxá. *Anais.*.Araxá: SBG Núcleo MG, 2004.1 CD ROM. EXPOGEO2004.



CARACTERIZAÇÃO MULTIELEMENTAR DE SEDIMENTOS DO MANGUEZAL DA REGIÃO DE COROA-GRANDE E ITACURUÇÁ, BAÍA DE SEPETIBA – RJ, BRASIL

Araripe, D. R¹, Bellido, A.², Borges, A.³, Favaro, D⁴, Machado, E.³, Bellido, L. F.⁵, Patchineelam, S. R.³, Machado, W.³

drararipe@vm.uff.br ; Departamento de Química Analítica /UFF;
 Departamento de Fisico-Química/UFF
 Departamento de Geoquímica/UFF
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/ IPEN
 Comissão Nacional de Energia Nuclear /CNEN

Palavras-chave: sedimentos, elementos traço, ativação com nêutrons, elementos das terras raras, manguezais.

INTRODUÇÃO

Entre os sistemas ambientais mais sensíveis diante da ação antrópica situam-se os manguezais. O estudo de seus terrenos lamosos, com alto caráter adsortivo, permite traçar processos geoquímicos de interesse, bem como inventariar a entrada e exportação de metais para água do mar (Lacerda, 1998). No entanto, é preciso haver um conhecimento dos níveis naturais dos metais encontrados no sedimento em questão. Além disso, dependendo da fisiografia do manguezal em estudo, a mobilização dos íons metálicos pode ser bastante diferenciada (Clark et al, 1998). Partindo-se desta perspectiva, esta pesquisa propôs a caracterização quantitativa dos elementos traço de sedimentos oriundos de compartimentos diversos de uma franja de manguezal que passa por Itacuruçá e Coroa-Grande, com transporte variado na importação de metais traço: através da água de percolação, fluvial e marinha.

METODOLOGIA LOCAL DE ESTUDO

O local de coleta dos sedimentos situa-se entre os distritos de Itacurussá e Coroa-Grande, a oeste do Estado do Rio de Janeiro, entre 22°54'-22°55'S de Latitude e 44°53'- 43°55' W de Longitude, município de Itaguaí, Baía de Sepetiba. O clima da região é tropical, quente e úmido, com maior pluviosidade durante a época de verão (novembro a março) e uma época mais seca no inverno, ou seja, em meados do ano (Da Silva , 1994).

Em Coroa-Grande encontra-se o rio Itingussú, cuja drenagem, percorre uma formação granítica précambriana (Fonseca et al., 1998) com área máxima de 10 Km², e ocorrência de pequenas quedas d'água. A descrição dos litotipos desta drenagem foi apresentada anteriormente por Araripe et al., (2004). A oeste do rio Itingussú está o manguezal de Itacurucá. Nesta região o mecanismo de troca de águas se dá pela variação da maré, sofrendo a influência de água doce por precipitação, flutuação do lençol freático ou escoamento superficial, sem a influência direta de rios. Aí está localizado o canal de maré de Itacuruçá, cujo aporte de água é considerado como de origem marinha. Toda a franja da área estudada tem sua topografia já estabelecida como constituída de um mangue inferior argilo-arenoso, inundado diariamente pelas águas de maré e o mangue superior, fica inundado

somente durante as marés de grande amplitude (Lacerda et al.,1988; Ovalle, 1992; Pires,1999; Silva, 1994). A área em estudo sofre mais influência da ocupação urbana que impactação industrial existente a leste da Baía (Franz, 2004).

COLETA DE AMOSTRAS

Três testemunhos de sedimentos, em torno de 30cm de profundidade, foram retirados do mangue: um no início do manguezal do rio Itingussú; outro, no canal de maré, em momento de maré cheia; e o terceiro na floresta de manguezal de Itacuruçá. Toda a coleta foi realizada no mesmo dia do mês de Julho (mapa da figura 1). O sedimento do Itingussú era escuro e homogêneo; o sedimento do canal possuía muita areia, sendo o mais claro. O sedimento da floresta possuía muitas raízes grossas e finas, e conchas, cor marrom, variando entre tons mais ou menos escuros.

Os três testemunhos foram fatiados de 2 em 2cm, sendo que nos primeiros 5 cm (topo), procurou-se cortar de 1 em 1cm. As fatias foram secas a 105°C. Depois foram homogeneizadas com quarteador manual, trituradas em almofariz de ágata e novamente quarteadas.



T2: testemunho da floresta de Itacuruçá

T3: testemunho do canal de maré



ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS

Cerca de 250 mg de cada amostra foi acuradamente pesada e condicionada em pequenas cápsulas (~1,5 cm3) de polietileno, e térmicamente seladas. A irradiação foi realizada no Reator Nuclear de Pesquisas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IEA-R1/IPEN-SP), com fluxo de nêutrons em 1-2.10¹³ nêutrons/cm².s. A irradiação foi de um minuto e meio para medida dos radionuclídeos de meia vida curta, com contagem de quatro minutos, após 5-10 minutos de tempo de decaimento, dependendo do tempo morto apresentado pela amostra, que se procurou manter abaixo de 15%; para medida dos radionuclídeos de meia-vida longa, as mesmas amostras foram posteriormente irradiadas por 8 h no mesmo fluxo de nêutrons, e a contagem realizada após 10 dias de tempo de decaimento. Foi utilizado tanto o detector de Ge Hiperpuro da CANBERRA, com o software GENIE 2000 para contagem dos elementos de meia-vida intermediária e longa, bem como o detector de Ge hiperpuro da ORTEC, com o software MAESTRO, dependendo da disponibilidade do laboratório.

A resolução foi de 1,8 KeV para o Co-60, em 1332,46 Kev para o CANBERRA e 2,8 para o ORTEC. Os espectros obtidos no GENIE 2000 foram convertidos do modo de extensão .CNF para .CHN a partir de uma série de quatro programas elaborada para este fim, incluindo a calibração interna do aparelho e transformação para 4096 canais, para utilização do programa de análise espectral, o GRGAN (Gilmore, 1983). As linhas espectrais envolvidas foram selecionadas de modo a evitar interferências relevantes (Latini, 2001). A técnica utilizada foi de comparação com padrão. Os padrões utilizados foram alternadamente o Soil7, do International Atomic Energy Agency (IAEA) e o Standard Reference Material 2704 (Búfalo River Sediment), do National Institute of Standard Bureau (NIST).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico de normalização das concentrações obtidas para os elementos traço em relação aos valores médios crustais é apresentado na figura 2. Nota-se, através deste, que o testemunho do Itingussú mostra-se mais enriquecido em elementos das terras raras leves e Th, indicando a influência fluvial com aporte constante de detritos mineralógicos contendo alanita, apatita e zircão ou seus resíduos de alteração (Araripe *et al*, 2004). O Th possui solubilidade baixa em águas claras (Konhauser *et al.*, 1994), o que sugerindo aporte detrítico.

Os demais elementos apresentam os mesmos valores para ambos os testemunhos, provavelmente por se encontrarem disseminados de forma mais homogênea nas fontes litológicas. Porém, índices maiores que 1,5 são encontrados para háfnio e urânio tanto para o testemunho de Coroa-Grande quanto o de Itacuruçá. Háfnio reflete sua concentração nos resíduos finais de intemperismo (quatzo). O urânio pode estar associado ao háfnio junto ao zircão, sofrendo também uma pré-concentração na matriz arenosa. Marés de grande amplitude também podem contribuir como uma fonte marinha deste elemento. Os elementos do testemunho do canal apresentam-se bastante diluídos na matriz arenosa, com exceção do bário e rubídio, de origem marinha.

CONCLUSÃO

O sedimento de manguezal do Rio Itingussú desta pesquisa apresentou-se mais enriquecido em ETR e Th que os demais sedimentos, o que parece estar relacionado com a contribuição direta via fluvial de detritos ou produtos de alteração dos litotipos enriquecidos nestes elementos. Valores médios crustais, condritos ou folhelhos podem ser utilizados para observação de anomalias de elementos, baseadas no maior ou menor enriquecimento das mesmas (Rollinson, 1996).



Figura 2. Gráfico de Normalização da concentração dos elementos traço em relação aos Valores Médios Crustais(Condie, 1996)



Para os elementos de fonte antrópica (Cr, V e Co) determinados nesta pesquisa, nenhum dos sedimentos do mangue mostrou enriquecimento, quando normalizados. Tanto o sedimento de Coroa Grande quanto o da Floresta

de Itacuruçá apresentaram índices expressivos de acumulação de U e háfnio, o que indica uma maior contribuição de resíduos finais de lixiviação de zi

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Clark. M.W.; McConchie, D.; Lewis, D.W.; Saenger, P., 1998. Redox stratification and heavy metal partitioning in Avicennia-dominated mangrove sediments: a geochemical model. Chemical Geology, n.149, p.147-171.
- Condie, K., 1996. Chemical composition and evolution of th upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. Chemical Geology, n.104, p 1-37.
- Fonseca, M.J.G., 1998. *Carta geológica do Brasil ao Milionésimo*, Departamento Nacional de Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia, Brasília.
- Franz, B., 2004. Comportamento dos metais Cd, Zn, Pb no material particulado em suspensão na zona de mistura do canal São Francisco (Baía de Sepetiba,RJ). 2004. Dissertação (Mestrado em Geociências, Geoquímica Ambiental). Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.
- Gijbels, R., 1987. Determination of Lanthanides and of U and Th in Geological samples. Inorg. Chim. Acta, n.140, p.215-230.
- Gilmore, G.R., 1983. Technical report. Universities Research Reactor, England.
- IAEA (International Atomic Energy Agency), AQCS, Catalogue 2002/2003.

- NIST(National Institute of Standards & Thecnology), USA,1990.
- Konhauser, K.O.; Fyfe, W.S.; Kronberg, B.J., 1994. Multelement chemistry of some Amazonian waters and soils. Chemical Geology, v.111,p.155-175.
- Lacerda, L.D., 1998. Trace Metals Biogeochemistry and Diffuse Pollution in Mangrove Ecosystems. In: ISME 1998, *Mangrove Ecosystems Occasional Papers*, n° 2.
- Lacerda, L.D.; Martinelli, L.A.; Rezende, C.A.; Mozetto, A.A.; Ovalle, A.C.R.; Victoria, R.R.; Silva, C.A.; Nogueira, F.B., 1988. The fate of trace metals in suspended matter in a mangrove creek during a tidal cycle. Science of Total Environment, 75, p.169-180, 1988.
- Latini, R.M.; Bellido Jr, A.B; Vasconcelos, M.B.A.,; Dias Jr, O.F., 2001. Classificação de Cerâmicas Arqueológicas da Bacia Amazônica. Química Nova, v.24, n.6, 724-729.
- Ovalle, A.R.C., 1992. Dinâmica Hidroquímica de Canal de Maré em um Ecossistema de Manguezal, Itacuruçá, Baía de Sepetiba, R.J., Tese (Doutorado em Geociências), Universidade Federal de São Carlos, São Paulo.
- Da Silva, L.F.F., 1994. *Dinâmica de Macrodetritos em um Ecossistema de Manguezal na Baía de Sepetiba, R.J.*, Dissertação (Mestrado em Geociências Geoquímica Ambiental), Departamento de Geoquímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Pires, L.C., 1999. Estudo de biofilme em área de mangue. Itaguaí, Distrito de Coroa-Grande, Baía de Sepetiba, RJ. Tese (Doutorado em Geociências- Geoquímica Ambiental), Departamento de Geouímica, Universidade Federal Fluminense, Niterói.
- Rollinson, H., 1993. Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation. Essex: Long. Grp, 352p.



PETROGRAFIA, GEOQUÍMICA E ISOTÓPOS DE Sr E Os DA SEQÜÊNCIA VULCÂNICA DA ESCARPA DO VALE DO RIO DO RASTRO, BASALTO DO PARANÁ

Thais Vargas^{1,2}, Susanna Sichel², Akihisa Motoki ¹, Ana Lucia Novaes Araújo³

¹Departamento de Mineralogia e Petrologia Ígnea, Universidade do Estado do Rio de Janeiro ²Instituto de Geociências/LAGEMAR, Universidade Federal Fluminense; <u>thais@igeo.uff.br</u> ³CENPES/PETROBRAS

Palavras-Chave: Basaltos do Paraná; Petrografía; Geoquímica, Razões Isotópicas de Sr e Os; Fonte dos Basaltos.

CARACTERIZAÇÃO LITOLÓGICA E GEO-QUÍMICA DAS ROCHAS DA ESCARPA DO VALE DO RIO DO RASTRO

O basalto da Bacia do Paraná foi estudado através da seqüência vulcânica situada na escarpa do Vale do Rio do Rastro, SC (Figura 1), com o objetivo de melhor entendimento da origem e evolução deste magmatismo cretácico e dos componentes mantélicos formadores das fontes das rochas basálticas aí presentes. Esta pesquisa esta embasada em observações de campo, análises petrográficas, geoquímica de rocha total, e estudos isotópicos de Sr e de Re-Os. A seqüência vulcânica da escarpa do Vale do Rio.do Rastro (SRR) estudada nesta pesquisa é representante da província do Basalto da Bacia do Paraná, e situa-se entre as cidades de Lauro Müller e Bom Jardim da Serra no sudeste de Santa Catarina. Na sua totalidade consiste de rochas máficas bem conservadas, oferecendo assim bons exemplares para diversos tipos de análises químicas. É constituída de 16 lavas em afloramentos contínuos com disposição vertical e espessura total média de 700m, nas altitudes entre 753m e 1450m. A base desta seqüência é composta por um sill de andesito basáltico, intrusivo no arenito eólico vermelho da Formação Botucatu. Este sill andesítico no seu contato com o arenito tem 97m de espessura e uma inclinação de 10º para oeste. A granulometria desta rocha no contato é mais fina (≤ 1 mm) sendo classificada como basalto, e na parte média superior como dolerito, onde a granulometria é de 2mm e a textura subofítica. A composição mineralógica das lavas é típica de basaltos com plagioclásio, clinopiroxênios, ortopiroxênio, olivina alterada, magnetita e ilmenita. A porção inferior da seqüência, até a lava 10 é composta por sete lavas de basalto, duas de andesito-basálticos e uma de andesito. As cores das lavas basálticas variam de preto, cinza escuro a cinza claro e têm espessuras variáveis de 5m a 38m (parte inferior da SRR), sendo as mais estreitas no conjunto, exceção é a lava 7, um basalto de 63m de espessura. Nesta lava se observa um dique de 7m de comprimento com disposição vertical, que na altitude de 1057m se ramifica em duas partes de aproximadamente 1,5m de largura cada. A lava 5 é estreita, tem espessura de 9m e composição andesito-basáltica. Duas lavas têm composição andesítica, a 9 (39m de espessura), na parte inferior da seqüência e a 14 (32m de espessura) na parte superior. A porção superior da seqüência SRR é composta por seis lavas, duas são basaltos, 3 andesitobasálticos e uma andesítica. As lavas, 13, 15 e 16 são andesitos basálticos com espessuras respectivas de 71, 52 e 55m. Um basalto correspondente à lava número 12 tem 12m de espessura e não é espesso como as lavas andesíticas da porção superior. E outro é mais espesso com 78m e corresponde a lava número 11 Em todos os contatos entre as lavas se encontram zonas com amígdalas de 1-8cm, com formas elipsóides, redondas e irregulares, preenchidas por zeólitas hidrotermalizadas, quartzo, calcedônia, óxido de ferro, calcita, clorita coloforme e argila. Estas cavidades têm preenchimento total ou parcial e às vezes limitando ao seu revestimento. As amígdalas ocorrem principalmente na parte mais superior das lavas com aa clinker (material terroso basáltico limonítico de natureza brechada), que caracteriza bem estas lavas. Blocos esbranquiçados caulinizados e cinza claros, de rochas riodacíticasdacíticas, estão presentes no topo da escarpa e foram identificados como tufo altamente soldado de origem de fluxo piroclástico, com diaclasamento sub-horizontal em forma de placas. Em todos os fluxos de lavas da seqüência SRR foram observadas manchas verdes com brilho gorduroso atribuídas a presença de argila do grupo da montmorilonita.

A mineralogia das lavas é homogênea e foi salientada através de análise modal dos fenocristais (diâmetro dos minerais entre 0.5-2.0mm) e microfenocristais (diâmetro dos minerais entre 0,2-0,5mm), em adição ao cálculo normativo. É composta plagioclásio, por: augita, diopsídio, pigeonita, hiperstênio, olivina alterada, magnetita e ilmenita. As rochas basálticas aí presentes são caracterizadas pela sua homogeneidade química, e alto teor de sílica como basalto (50,4-51,7%), mas também correspondendo ao limite entre basalto e andesito (52,4-55,8%). Os diferentes fluxos de lavas foram delimitados inicialmente a partir dos trabalhos de campo, através dos vários elementos estruturais. Os critérios para a individualização de cada lava foram: a) zonas de basaltos vesicularamigdalóide b) zona de basalto vítreo ou microgranular c) presença de aa clinker d) variações do padrão de fraturamento das diáclases de contração, apresentando disjunção colunar horizontal e sub-horizontal nos contatos (base e topo de um derrame), e) além dos patamares bem definidos, cada um correspondendo a uma lava. Este tipo de morfologia é desenvolvido a partir das áreas vesiculares, propícias à decomposição pela



facilidade de percolação de água. Observações de campo indicaram a possibilidade de que as lavas mais estreitas seriam basaltos e as mais espessas andesitos basálticos, estimando que cerca de 50% das rochas seriam basaltos e 50% andesitos. Isto foi posteriormente confirmado através dos dados mineralógicos, petrográficos e de classificação química. A nomenclatura adotada para SRR baseou-se na classificação para rochas vulcânicas de Cox *et al.* (1979).

As amostras foram analisadas por fluorescência de raios X para os elementos químicos maiores e alguns elementos menores, com limite de detenção de 0,01-0,1% e de 1-15 ppm respectivamente. Foi utilizado o espectrometro Philips, modelo PW 1480. Os elementos menores foram analisados por espectrometria de Absorção Atômica e espectrometria de Plasma-ICP, com limite de detenção 0,01-0,05% e 1-50ppm. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Análises Lakefield Geosol Ltda. Os isótopos de Sr e Re-Os foram medidos no Laboratório de Geoquímica Isotópica do Departamento de Geologia da Universidade de Maryland em College Park, USA utilizando-se o espectrômetro de massa de ionização termal NBS 12" 68º (Bob Cat I) e o NU Plasma ICP-MS para medida de composição isotópica de baixos níveis. Para os isótopos de Re-Os foi usado o método de Carius Tube digestion de Shirey & Walker (1995), e para medidas de isótopos de Sr foi usado o espectrômetro de ionização termal VG Sector 54. Uma parte das análises de Re-Os foi realizada no Carnegie Institution of Washington através do espectrômetro de massa de ionização termal de multicoletor Triton, do DTM coletor simples P54 e do espectrômetro de massa ICP-MS multicoletor Axion.

Através das análises químicas de elementos maiores uma observação inicial permitiu a divisão das rochas em três grupos, o grupo 1 tem rochas com altos conteúdos de Ti (TiO₂ > 3%), os grupos 2 e 3 têm rochas com baixos conteúdos de Ti (TiO₂ < 2%), respectivamente também HT e LT (High Ti; Low Ti). Essas características foram aliadas a composição química, e posteriormente realizada a classificação das rochas com base nos diagramas para rochas vulcânicas de Cox et al. (1979). As rochas mais subsaturadas em sílica foram classificadas de basaltos, também tem menos conteúdos em álcalis, e os andesitos mostram maiores conteúdos, as rochas com valores intermediários foram classificadas de andesitos basálticos. Basaltos são 56,25% das lavas, andesitos basálticos 31,25% das lavas, além do sill e o dique, e andesitos, 12,5% das lavas. Em relação aos fluxos piroclásticos, a classificação química baseada em Cox et al. (1979), com SiO₂ 68,5% e NaO₂+KO₂ 6,4% indicou dacito riolito, e também relacionados ao tipo Palmas, conforme Bellienni et al. (1984), apresentando (0,9% de TiO₂), e por suas características petrográficas específicas textura afírica, coloração cinza esbranquiçado. Com base na apreciação dos conteúdos de elementos químicos maiores, menores e traços e da concentração dos elementos incompatíveis LILE (Large Ion Lithophile Element) dessas rochas foi feita uma divisão mais detalhada considerando as razões isotópicas de Sr inicial 87Sr/86Sr. Dessa forma foram definidos três grupos: O Grupo I exibe claramente o enriquecimento em elementos incompatíveis e TiO₂. Os grupos II e III exibem menores teores de elementos incompatíveis e TiO₂. O Grupo I é representado por basaltos e andesitos basálticos com TiO₂ > 3%, menores conteúdos de SiO₂ (50,4-52,5%), maiores concentrações LILE Nb, P, Ba, Ce, Zr, La e Sr (ppm) e razões isotópicas iniciais (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_i variando entre 0,7048-0,7060. O Grupo II são basaltos conteúdos LILE comparados aos outros grupos, e (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_i 0,7073-0,7103. O Grupo III são andesitos basálticos e andesitos com TiO₂ \leq 1,8%, SiO₂ entre 52,8-55,8%, menores conteúdos LILE em relação ao Grupo I, e alta razão (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_i 0,7087-0,7161.

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As lavas 13, 14 e o sill do grupo III, e as lavas 3 e 11 do grupo II exibem um claro *trend* de aumento do conteúdo das razões de $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i$ *versus* SiO₂, o que poderia representar um *trend* de diferenciação acompanhado por uma progressiva assimilação de material com altas razões de $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_i$.

O Grupo I apresenta os menores valores das razões de (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_i e maiores concentrações de Ba características do componente do manto EMI. Maiores valores das razões de (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr); e menores concentrações de Ba, características do componente do manto EMII estão presentes nas lavas do Grupo II: 2, 3, 10 e 11. A lava 4 se encaixa no Grupo II basalto LT, com base em LILE e na classificação química-petrográfica. A lava 12 foi classificada como pertencente ao Grupo II devido à razão (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)_i relativamente alta, apesar do alto teor de Ba. As lavas do Grupo III são caracterizadas por apresentarem maiores razões de (87Sr/86Sr)_i e maiores concentrações de Ba. A lava 9 apesar da baixa concentração de Ba, e pertencente ao Grupo III, sugere estar relacionada com componente mantélico EMII devido a sua alta razão $({}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr})_{i}$.

Nos minerais comuns do manto, as proporções de determinadas combinações de LILE/HFSE (razão entre os elementos incompatíveis ou large ion lithophile elements e elementos altamente siderófilos ou high field strength traces elements), tais como K/La, Ba/Th, Sr/Nd e Ce/Pb podem ser utilizadas como parâmetros para estimar atividades de participação de fluídos na evolução química dos magmas. Forte efeito de fluídos elevam as proporções de K/La, Ba/Th, Sr/Nd e diminuem de Ce/Pb. Nas amostras da SRR foram utilizadas as três primeiras relações. Todas as lavas do Grupo I, duas do Grupo II e a maioria das lavas do Grupo III indicaram presença de fluídos lavas 1, 2, 5, 6, 7, 8, 11, 14, 15 e 16. Para a fonte dos basaltos da SRR o componente HIMU não está presente, com base da razão Ba/Th < 180. Algumas amostras dos grupos 2 e 3 (LT) da seqüência de lavas (SRR) foram investigadas através do sistema Re-Os e apresentaram razões isotópicas de $^{187}Os/^{188}Os_{(i)}$ 0,144-0,529 e γ_{os} com valores negativos de -137 a -88, outras duas amostras indicaram os valores 20 e 57, os valores negativos, podem significar amostras depletadas ou não

radiogênicas em Re/Os (Shirey & Walker, 1998). Os valores de Os variaram de 0,011 a 0,148 (ppb) e os de Re de 0,205 a 0,480 (ppb), são considerados valores predominantemente baixos. Uma amostra do grupo 1 (HT) não acusou concentração de Os, com probabilidade de muito baixo teor. Observa-se um aumento progressivo das razões de ¹⁸⁷Os/¹⁸⁸Os da base seqüência para o topo. Os valores de Re e de Os e das razões de ¹⁸⁷Re/¹⁸⁸Os, encontradas para as lavas, foram comparadas aos de materiais terrestres obtidos por Shirey & Walker (1998). As características isotópicas de Re/Os das lavas estudadas da SRR apontaram indícios de alguns componentes como mistura de manto EM1 (Enriched Mantle I) e contribuição de materiais subductados.

Sob o ponto de vista geoquímico é interessante salientar, que foram caracterizados três diferentes grupos de rochas em uma única seqüência vulcânica, correspondente a uma pequena área, em relação à extensa província Paraná Flood Basalt. Os grupos I e II e III refletem as fontes OIB e MORB, sobretudo componentes EMI para o grupo I com participação de fluídos, e EMII para o grupo II, para o grupo III é sugestivo o envolvimento de crosta continental com participação de sedimentos em processos ligados eventos de subducção pretérita.

Entretanto valores mais altos de ¹⁸⁷Os/ Os¹⁸⁸ como os do grupo III acredita-se como sendo atribuídos a metassomatismo ou mistura na fonte. A condição afírica das rochas indica proximidade de magma primário, ou seja, magma não ou pouco contaminado, com Possibilidade de bolsões metassomáticos no manto, ou baixa contaminação de crosta atribuída às concentrações observadas de LILE e às menores razões de Sr. Os resultados sugeriram que o componente astenoférico do manto tem um envolvimento significativo na evolução desta província de flood basalt

REFERENCIAS

- Bellieni, G.; Comin-Chiaramonti, P.; Marques, L.S.; Melfi, A.J.; Nardy, A.J.R., Piccirillo, E.M.; Roisenberg, A., 1984. High and low TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. Neues Jahr Miner. Abh., 150, 273-306.
- Carlson, R.W., Pearson, D.G., Boyd, E.R., Shirey, S.B., Irvine, G., Chesley, T.J., Ruiz, J., 1998. Crust-mantle interaction in large igneous provinces: Implications from Re-Os systematics of the Columbia River flood basalts. *Earth Planet. Sci. Lett.*154 1998, 1-11.
- Cox, K.G., Bell, J.D., Pankhurst, R.J., 1979. The interpretation of igneous rocks. Allen and Unwin, London. 450p.
- Pearson, D.G, Shirey, S.B., Carlson, R.W., Boyd, F.R., Pokhilenko, N.P., Schimizu, N., 1995a. Re–Os, Sm-Nd & Rb-Sr isotope evidence for thick Archaean lithosferic mantle beneath the Siberian craton modified by multi-stage metassomatis Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 959–977.
- Shirey, S.B. & Walker, R.J., 1995. Carius tube digestions for low-blank rhenium-osmium analysis. Anal. Chem., 67, 2136-2141.
- Shirey, S.B. & Walker, R.J., 1998. The Re-Os isotope system in cosmochemistry and high temperature geochemistry. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 26, 423-500.
- Sun, S,S. & MacDonough., W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics oceanic basalts: Implications for Mantle Composition and Processes. In: Magmatism in the Ocean Basins. London, Geological Society, Special publication, 42: 313-345.

CARACTERIZAÇÃO GEOQUÍMICA E GEOCRONOLÓGICA DE ROCHAS BASÁLTICAS DO EXTRA-RETROARCO DA MESETA DE SOMUNCURA, PROVÍNCIAS DE RÍO NEGRO E CHUBUT, PATAGÔNIA ARGENTINA

Felipe Dias Cario¹, Susanna Eleonora Sichel¹ e José Ribeiro Aires²

¹Dept. Geologia, LAGEMAR, UFF susanna@igeo.uff.br ²PETROBRAS/CENPES/ PDEXP/Geoquímica, Brasil

Palavra-Chavs : Somuncura; extra-retro arco; Patagônia, basalto, geoquímica

ABSTRACT:

Oligocene to Mid-Miocene Somuncura basaltic plateau covers an extent area of roughly 20,000 km in extraback arc province of northern Argentine Patagonia. Previous studies suggested two contrasting models for the magamatism in extra-back arc region; 1) upwelling of either small-scale "hot spot" or "wet" plume caused by the opening of slab window beneath the region, and 2) asthenospheric upwelling resulted by the slab roll-back of the Farallon plate due to abrupt change of subduction direction. In this study, we determined both major & trace element compositions and K-Ar ages of 47 basaltic samples collected from northern Somuncura plateau and surrounding area (Sierra Colorada, Quetlequile, Las Bayas, etc.) to understand spatiotemporal magmatic evolution of the region. Our K-Ar unspike ages indicate that the activity of Somuncura basalts started in Oligocene (34 Ma), were most active at 22-23 Ma, and attenuated toward Mid-Miocene (18 -11 Ma) in the Somuncura region, being traceable in western area down to 5.6-0.34 Ma. As for whole rock chemistry, variation in major elements is likely to result from different degree of partial melting of hydrous peridotite. The alkalinity increased and concentration patterns of "fluid-favor elements" (K, Rb, Ba and Pb) seemed to change with time, which is here attributed to either multiple upwelling of fluid-rich asthenospheric mantles or to degree of contamination of different lithospheric mantles in each volcanic event.

INTRODUÇÃO

A Meseta de Somuncura, Províncias de Río Negro e Chubut, norte da Patagônia Argentina (40[°]-43[°]S e 66[°]70[°]W; Figura 1), compreende o platô composto principalmente de rochas sedimentares, coberto por extensas lavas basálticas, com ocorrência posteriores de cones e domos. Devido à grande distância a partir da fossa oceânica, mais de 400 km ao oeste, o vulcanismo é chamado de região "extra retroarco".

O objetivo desta pesquisa é o estudo da evolução magmática da província basáltica de Somuncura e de áreas adjacentes, tais como Sierra Corolada, Aguada de Guierra, El Cuy, El Cain, Quetlequile, Manuel Choique, Las Bayas, Comallo e Pircaniyeu. Foram percorridos em total 45.000km para a amostragem, principalmente em direção perpendicular à cordilheira dos Andes.

As análises químicas para elementos principais (67 amostras) através de XRF, os elementos traços e terras raras (47 amostras) analisadas no LA-ICP-MS e a datação K-Ar pelo método de sensibilidade, (unspiked method) para 47 amostras foram efetuadas no Earthquake Research Institute da University of Tokyo, Japão (Fig. 2).



Figura.1: Mapa de localização Meseta de Somuncura

Procedimento para analises químicas: 1) corte da amostra em cubos 2) analise química total, elementos menores e Elementos de Terras Raras (REE): fragmentação, ataque ácido e lavagem, pulverização, confecção do *bead*, 3) análise química total, elementos menores no XRF. 4) analise de REE por lazer ablation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICPMS).

A Meseta de Somuncura (20.000 km²) é o maior platô coberto por lavas basálticas de vulcanismo extra retroarco e a sua existência foi reportada primeiramente por Croce (1956). Este platô (Fig. 2) é composto principalmente de rochas sedimentares do Eoceno de espessura de 300 a 600m, que cobrem depósitos de fluxos piroclásticos de composição riolítica do Jurássico a Cretáceo. Antigamente este maciço inteiro era interpretado como composto de lavas basálticas (e.g. Corbella, 1974; 1975; Corbella & Linares, 1977; Ardolino & Delpino, 1986) e, portanto foi chamado até grandes derrames basálticos da região continental (CFB, continental flood basalt; Kay, et al. 1999; 2002; 2005). Entretanto, os trabalhos recentes, tais como Ardolino, et al. (1999), Remesal, et al. (1999), Ardolino & Freanchi (1996), Freanchi, et al. (1998), Orihashi, et al., (2004b) estão transformando completamente a visão geológica da Meseta de Somuncura.

Em geral, os fluxos de lava são compostos em torno de sete camadas de basalto toleítico do Oligoceno, sendo coberto localmente por lava de olivina basalto do Mioceno, com espessura total de 120 a 15m, em média geral de 50m. Abaixo e entre as lavas, ocorrem eventualmente fluxos piroclásticos. No topo do platô, encontram-se cones piroclásticos de composição basáltica e domos de composição traquítica. Existem ainda, vulcões estratificados cujos edifícios são profundamente erodidos, compostos principalmente de lavas traquíticas acumuladas e domos. As idades destes edifícios vulcânicos variam do Mioceno até Plioceno.



Figura 2. Duas lavas basálticas do estágio inicial do magmatismo de Somuncura, intercaladas conformicamente entrem a formação sedimentar, Província do Rio Negro.

Gorring *et al.*, (1997) sugeriu a interferência da estrutura *slab* window causada pela póssivel subdução de cadeia meso-oceânica e conseqüente soerguimento do manto astenosfererico a partir desta janela como o fator proponderante para o referido magmatismo, o fenômeno denominado "*baby hot-spot*" (ponto quente bebê; Kay *et al.*, 1992). Ignácio *et al.*, (2001) também sugere que o fator principal para a geração de Somuncura é o soerguimento do manto astenosfererico, entretanto este foi causado pela abrupta mudança da direção de subducção da Placa de Farallon.

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

A rocha vulcânica que constituem a Meseta de Somumcura tem três fases de erupção: 1) Oligoceno, com idade geocronológica 36 a 20 Ma; 2) Mioceno médio, em tono de 18 a 10 Ma; Mioceno superior até Holoceno, 5.6 a 0.34 Ma.

As lavas do primeiro estágio, do Oligoceno, ocupam a maioria do volume do magmatismo de Meseta de Somuncura e cobrem a superfície do planalto com espessura média estimada de 50 m, compostas de em torno de sete lavas acumuladas. A erupção ocorreu a partir das fissuras de modo similar à erupção havaiana de MacDonald (1965). As lavas encontradas na parte ocidental do planalto, 68 a 70°W, têm idades relativamente antigas, 27 a 32, como de Ingenero Jacobaci e de Esperanza. Uma lava ao oestesudoeste de Ingenero Jacobaci é intercalada nas formações sedimentares regionais, Formação El Buitre, apresentando uma relação confôrmica. As lavas distribuídas na parte oriental do planalto, 66 a 68°W, apresentam idades mais jovens, 20 a 24 Ma e, compõe a fase principal das erupcões vulcânicos deste evento extraretro arco. Isto é, nesta época, o centro do magmatismo se deslocou para leste. O afloramento vertical presente na parede lateral da depressão morfológica presente na parte centro -leste do planalto em Laguna Azul, observa-se um acúmulo de cinco lavas, e as quatro inferiores têm sua idade na faixa estreita, entre 22 a 23Ma. Isto é, as erupções da fase principal ocorreram dentro de um milhão de anos. A composição química destas lavas corresponde ao basalto andesítico a andesito basáltico da série toleítica. O teor de SiO₂ é 47 a 54%, MgO é 4 a 8% e, N₂O+K₂O são 4 a 6%.

Os magmatismos do segundo estágio são representados por lavas de olivina basalto e cones piroclástico do Mioceno. Estes cobrem parcialmente uma imensa planície coberta pelas lavas oligocênicas acima citadas com espessura pequena de 10 m ou menor, cones piroclásticos, domos traquícitos, domos subvulcânicos e vulcões estratificados erodidos, que se salientam proeminentemente no topo do planalto, com altura relativa máxima de 600m. Estes são chamados de atividades pós-platô (post plateau basalt) e, o volume total do magma muito menor do que o do primeiro estágio. A erupção foi caracterizada pela formação de cones piroclásticas e extravasamento de lava, sendo similar ao modo islandiano e, ocorreram principalmente na parte central e ocidental, 68 a 69º W, tais como Sierra Del Somumcura, Sierra (Río Negro) de Chauchainyeu, Sierra Apas e Sierra Negra (Chubut). Geoquimicamente estes são caracterizadas principalmente por basato e toleito da série toleítica e parcialmente os mesmos da série álcalis olivina basáltica. O teor de SiO₂ é 42 a 55%, MgO é 1.6 a 8% e, N₂O+K₂O são 4 a 10%, sendo de tendência mais básica e mais alcalina.

Os vulcanismos do terceiro estágio ocorreram após 5 milhões de anos de intervalo. Os corpos vulcânicos deste estágio encontram-se espalhados na região ao oeste do planalto de Somún Curá, 70 a 71°W, tais como Manuel Choique, as Bayes, Pircaniyeu e Comallo. Isto é, a partir do Mioceno superior, o centro do magmatismo se deslocou para oeste, voltando para a região retro arco da faixa orogênica andina. Uma parte das lavas indica idades holocênicas. Os corpos vulcânicos são compostos de cones piroclásticos e lavas que cobrem o topo dos pequenos planaltos compostos de rochas sedimentares. O volume total das rochas vulcânicas deste estágio é ainda menor do que o do segundo estágio. . O teor de SiO2 é 40 a 53%, MgO é 3 a 13% e, N2O+K2O são 4 a 7%, sendo de tendência ainda mais básica e alcalina em comparação com o segundo estágio.

Em geral, os estágios posteriores tendem a ter maiores proporções de rochas vulcânicas fracionadas e maior concentração de N₂O+K₂O relativo a SiO₂. Em termos de abundância de elementos de grande raio iônico, LILE, as rochas do primeiro estágio tendem a ter teores maiores de



Ba, Pb e Sr normalizados por manto primitivo, as do segundo estágio, Ba, K e Sr e o 3º estágio, Rb, K, Pb e Sr.

As proporções entre certos LILE/HFSE, tais como K/La, Ba/Th, Sr/Nd e Ce/Pb, são relativamente estáveis durante a fusão parcial e cristalização fracionada, devido à similaridade na compatibilidade entre estes elementos, porém sensíveis às influências de fluídos por causa da alta mobilidade de K, Ba, Sr e Pb. Portanto, conforme o aumento da influência de magmatismos de arcos, que são altamente influenciados pelo fluído, aumentam K/La, Ba/Th, Sr/Nd e diminui Ce/Pb. Em geral, a maioria das rochas basálticas da Meseta de Somún Curá e das áreas adjacentes possui altas proporções altas K/La, Ba/Th e Sr/Nd e, baixa proporção Ce/Pb em comparação com basalto da ilhas vulcânicas (OIB) e de cadeia mesooceância (MORB).

Em detalhe, as rochas basálticas do primeiro estágio tendem a ter menor Ka/La e maior Ce/Pb, porém muito alta Ba/Th em comparação com basalto toleítico da frente vulcânica, basalto de arcos. Entretanto, as rochas máficas do terceiro estágio têm proporções K/La, Ba/Th e Sr/Nd próximas às do basalto da frente vulcânica, apesar da proporção Ce/Pb continua sendo pouco maior. As rochas do segundo estágio tendem a ter as características intermediarias entre o primeiro e terceiro estágios. Estes resultados concluem que a fonte do magma da Meseta de Somuncura e das áreas adjacentes é similar ao OIB, porém, as rochas do primeiro estágio, presentes na região extraretro arco, são caracterizadas pela influência do fluído com alto teor de Ba, Pb e Sr. Conforme a passagem do tempo, a composição do fluído mudou para próxima ao basalto toleítico da frente vulcânica e o centro das erupções também se deslocou de extra-retro arco para retro arco.



Figura 3- Histograma de idades K-Ar das rochas basálticas da Meseta de Somún Curá e de áreas adjacentes.

As datações K-Ar sem spike para 47 amostras foram efetuadas na Universidade de Tokyo e na Faculdade de Química e Instituto de Pesquis as Sismológicas (Earthquake Research Institute, ERI), utilizando-se o espectrômetro de massa de ultra-alta sensibilidade para gás com a combinação de fluorescência de Raios-X. As idades K-Ar das rochas basálticas da Meseta de Somuncura revelaram que o magmatismo basáltico iniciou no Oligoceno, 34 Ma, foi ativo em 22 a 23 Ma e, continuou para o Mioceno médio (18-11 Ma) diminuindo o volume das lavas extravasadas (Fig. 3). Entre as lavas que cobrem amplamente o platô de Somuncura, originadas de erupções de fissuras do Oligoceno, chamadas de "plateau basalt", e as mais jovens, cones piroclásticas e lavas do Mioceno, "post-plateau basalt", existe uma diferença na idade 10Ma. Nas áreas adjacentes, o magmatismo ocorreu em um período mais jovem, de 5.6 a 0.34 Ma, em Las Bayes, a região ao oeste da Meseta de Somuncura.

Em resumo: As idades K-Ar indicam que na Meseta de Somuncura o magmatismo basáltico iniciou no Oligoceno, 34Ma, foi ativo em 22 a 23Ma e, continuou para o Mioceno médio, 11 a 18Ma, diminuindo o volume das lavas extravasadas. Nas áreas adjacentes ao oeste, o magmatismo continuou até 5.6 a 0.34Ma, em Las Bayes.

As análises químicas em rocha total em elementos principais sugerem a existência de possível variação de grau de fusão parcial do manto peridotítico hidratado em níveis e áreas diferentes. A alcalinicidade e o teor de K, Rb, Ba e Pb, denominados "fluid-favor elements", parecem variar em função do tempo. O fato pode ser atribuído tanto a ascensão múltipla do manto astenosférico enriquecido em fluídos, quanto à variação de grau de contaminação do manto litosférico.

AGRADECIMENTO

Ao apoio do projeto "Subducção da Cadeia Meso-Oceânica Chile e a Variação Temporal e Espacial dos Magmatismos do Arco Vulcânico" financiado pelo Ministério da Educação e Ciência do Japão, categoria A1, número 1337004, e CAPES pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Ardolino A; Lizuain, A; Salani, F. 1999. Mapa geológico de la Hoja Gan Gan, Provincia del Chubut. Servicio Geológico y Minero Argentino. Buenos Aires, Argentina.
- Ardolino, A.; Franchi, M., 1996. Descripción Geológica de la Hoja 4366-I Telsen. Provincia del Chubut. Dirón Nacional del Servicio Geológico. Bol 215. Buenos Aires, Argentina.
- Ardolino, A; Delpino, D., 1986. El Bajo Hondo: una caldera basáltica en el borde sur de la meseta de Somuncurá, provincia de Chubut. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 41, 386-39.
- Corbella, H., 1974. Contribución al conocimiento geológico de la Alta Sierra del Somuncura, Macizo Nordpatagónico, provincia de Río Negro (República Argentina). *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, 29, 155 - 190.



- Corbella, H., 1975. Diseño radial de diques traquíticos en la sierra de Apas, Macizo Nordpatagónico, provincias de Chubut y Río Negro, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **30**, 110 - 111.
- Corbella, H.; Lineares E., 1977. Acerca de la naturaleza peralcalina y la edad de algunos afloramientos volcánicos de la Sierra de Apas y de la Sierra Negra de Telsen, Macizo Nordpatagónico, provincias de Río Negro y Chubut, Argentina. *Revista de la Asociación Geológica Argentina*, **32**, 152.
- Franchi, M.; Remesal, M.; Ardolino, A., 1998. Hoja Geológica 4166 – III Cona Niyeo, provincia de Río Negro. Instituto de Geología y Recursos Minerales. SEGEMAR, Argentina.
- Gorring, M.; Singer, B.; Kay, S., 2002. Plio-Pleistocene basalts from the meseta del Lago Buenos Aires: Evidence for asthenosphere-lithosfere interactions during slab window magmatism. Actas del XV Cono Geológico Argentino, CD.
- Ignacio, C., López, I., Oyazun, R., Máruqez, A. 2001. The northern Patagonia Somu ncura plateau basalts: a product of slab-induced, shallow asthenospheric upwelling? Terra Nova, 13, 117-121.
- Kay, M.S., Gorring, M.L.; Ramos, V.A. 2005. Magmatic Sources, setting and causes of Eocene to Recent Patagonian plateau magmatism (36°S to 52°S latitude). Asociación Geologica Argentina Revista. Número Especial. (In press).

- Kay, R.W., 1978. Aleutian magmatism andesites: Melt from subducted Pacific ocean crust. J. Volcanol. Geotherm. Res. Vol. 4, 497-522.
- Kay, S.M.; Ardolino, A.A.; Franchi, M.; Ramos, V.A. 1992. The Somuncura Plateau: an Oligo-Miocene "babyhotspot" in extra-Andean Patagonia (40.5 degrees to 43 degrees S latitude). *EOS Transns*, Amer Geophysical Union. **73**, 14.
- Kay, S.M.; Ardolino, M.L.; Gorring, M.; Ramos, V.A., 1999. The Patagonian Somuncura large igneous province: Interaction of a late Oligocene hotspot -like anomal with a subducted slab. Submitted to Journal of Petrology, August 19, 1999.
- Macdonald G.A. 1972. Volcanoes. Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs. 510 p. Orihashi, Y.; Motoki, A.; Haller, M.; Sumino, H.; Iwamori, H.; Cario, F.D.; Hirata, D.; Anma, R.; Nagao, K. 2004b New geochronological and geochemical constrains for extra back-arc volcanism in Somuncura region, northern Patagonia. *Abstracts of IAVCEI General Assembly 2004*, CD Remesal, M.; Salani, F.; Franchi, M.; Ardolino, A. 1999.
- Ramesal, M., Salani, F., Ardolino, M. A. M., 1999. Description geol[ogica de la Hoja 4169-IV Maquinnchao Serviço Geológico y minero Argentino, Buenos Aires, Argentina.



NOVAS EVIDÊNCIAS DE MATERIAL CRUSTAL RECICLADO NO MANTO SUPERIOR DO ATLÂNTICO EQUATORIAL

Sichel, S. E¹.; Esperança, S², Maia, M³, Szatmari, P⁴; Mello, S. L¹ e Aires, J.R.⁴

¹Departamento de Geologia, UFF, Brasil <u>susanna@igeo.uff.br</u>

²IGL, Department of Geology, University of Maryland, MD20742, USA³ CNRS-UBO UMR 6538 Domaines Oceaniques, Plouzane, 29280 France⁴ PETROBRAS/CENPES/, Brasil

Palavra-Chavs : Atlântico Equatorial, Manto, Geoquímica, Isótopos, Zona de Subdução

ABSTRACT:

During the deep diving survey using the submersible NAUTILE, a suite of samples were collected from a large area around the Saint Paul Fracture Zone. Of this large suite of basalts (MORB and alkali basalts) and peridotites, ten samples of abyssal peridotites and one of a basaltic dike were selected and analyzed for their Re, Pt, Os concentration, and Os isotopic composition. Several lines of evidence support the hypothesis that a fossil subducted slab that lies in the oceanic mantle underneath the Equatorial Atlantic is responsible for some of the unusual characteristics of the St Paul Fracture Zone. Previous studies have shown that this area is dominated by a high ratio of peridotites to basalts, that the basalts result from low degrees of partial melting in the mantle, and that the abyssal peridotites were emplaced following significant tectonic uplift of the oceanic lithosphere; some exposed in the islets of St. Peter and St. Paul. The osmium isotopic compositions recorded in the abyssal peridotites, the degree of depletion of basalts and peridotites, the ridge axial morphology, and the high seismic mantle velocities support the existence of anomalous mantle material underneath the Equatorial Atlantic. The Re depletion model ages and paleo-reconstructions of the area both point to an event in the Palaeozoic, probably the opening and closing of the Iapetus Sea. Entrainment of subducted depleted mantle materials during the formation of the Atlantic oceanic lithosphere could have imparted the unradiogenic Os signature to the abyssal peridotites in this region. Further evidence of subducted components beneath the Equatorial Atlantic comes from the trace element and isotopic composition of tholeiitic basalts from intra-transform ridges within the St Paul Fracture Zone. These tholeiites show elevated Ce/Pb ratios, and Pb and Sr isotopic compositions that plot towards the HIMU component of the oceanic array (Hemond et al, 2003), commonly interpreted to inherit these geochemical characteristics from ancient recycled oceanic crust. The intense stretching of the lithosphere during the rifting and opening of the Equatorial Atlantic might have induced delamination of the old continental lithosphere. The presence of cold lithospheric fragments in the upper mantle could effectively reduce the average mantle potential temperature, thus yielding low melting rates and high seismic velocities at higher levels in the mantle. However, the high seismic velocities observed into the lower mantle in this area, are more easily explained by the presence of a subduction slab than by delamination

and downwelling of large blocks of subcontinental lithosphere. Moreover, the isotopic composition of the mid-oceanic ridge basalts requires a recycled oceanic lithosphere component. The closing of the continental blocs at 300 Ma around the present day Equatorial Atlantic and consequent existence of an active subduction near this area until this period can provide a fossil slab, presently imaged tomographically in the lower mantle. Although the subducted lithosphere could have been created in a divergent period prior to 460Ka, the younger age estimates seem to be more consistent with the depletion model ages obtained with the Re-Os system.

INTRODUÇÃO

A Cordilheira Meso Atlântica Equatorial é a região de menor vulcanismo e com maior atividades tectônicas em todo o Atlântico. É a área do Atlântico Equatorial corresponde a mais alta concentração mundial de zonas de fratura. Uma das maiores descontinuidades estruturais, resultante da separação dos continentes Sul-americanos e do Africano, é a Zona de Fratura de São Paulo.

O Arquipélago de São Pedro São Paulo (ASPSP) está situado na porção transformante da Zona de Fratura de São Paulo (ZFSP), numa região relativamente mais fria do manto, tendo assim um déficit de vulcanismo e um forte tectonismo. Este arquipélago não tem origem vulcânica, constitui a parte emersa de uma estrutura formada por material mantélico, em formato sigmoidal com direção E-W. Toda esta estrutura é formada por peridotito do manto, que por tectonismo e alteração aflorou na superfície. Durante a expedição oceanográfica Saint Paul (IFREMER França) com o submersível Nautile (1997/1998), foram coletadas amostra de uma grande área ao redor da transformante de São Paulo, numa profundidade entre 5000m e 1000m.

Diversas evidências sugerem que a presença de uma litosfera antiga subduzida no manto oceânico do Atlântico Equatorial é responsável por algumas características desta região. Entre estas se destacam: a) que os basaltos aí presentes resultam de uma pequena fusão parcial do manto, b) uma alta razão peridotito/basalto, c) que os peridotitos abissais afloraram no assoalho oceânico seguidos por uma ascendência tectônica da litosfera oceânica, que hoje parte deste assoalho oceânica forma o Arquipélago de São Pedro-São Paulo. d) através da composição isotópica do Os, foi observado que ocorre material



proveniente de um manto antigo e depletado presente nesta região.

Observações visuais em diversos mergulhos profundos de na área e a geoquímica das rochas aí amostradas nos levam a crer que a alteração deste manto peridotítico para serpentinítico, em grande parte, é devido à alteração hidrotermal de altas temperaturas. Estudos baseadas em isótopos de Re e Os apontam idades variando de um bilhão a 500 milhões de anos, que é explicada pela presença de uma litosfera pretérita nesta área. Porém, sua formação tectônica é recente, não podendo datar mais de 40 milhões de anos, por estar localizado na porção transformante da Zona d e Fratura de São Paulo.

As idades modelo para Re e a paleo reconstrução da cinemática das placas sugerem que a baixa temperatura do manto na região equatorial está relacionada com a presença de uma placa fóssil subduzida, formada durante o fechamento do mar de Iapetus, seguido da colisão entre Laurentia e Gondwana. Modelos de tomografia globais sugerem uma alta velocidade sísmica no manto superior e inferior no Atlântico Equatorial, que é consistente com material frio provenientes de uma zona de subdução. Em adição ocorre magma rico em Mg-SiO2 e enriquecido em elementos de terras raras leves observadas nas inclusões fluidas de fenocristais de plagioclásio dos basaltos da Cadeia Meso Atlântica nesta latitude, evidenciando que esta parte do manto oceânico sofre influencia de uma zona de subdução fóssil.

A baixa temperatura induzida por esta placa subduzida pode esfriar o manto superior e manter um fluxo descendente, mesmo sem uma subdução ativa no presente. Fragmentos desta placa subduzida podem ter sido separados nos primeiros tempos da subdução, fundido e incorporado na circulação do manto superior, dando as razões de ósmio observadas nos peridotitos abissais.

Estudos complementares foram realizados nos basaltos coletados ao longo de dois dos três segmentos de ridges intratransformantes na ZFSP fornecem uma evidencia adicional para uma zona de subducção pretérita no Atlântico equatorial, podendo assim também ser explicada a anomalia HIMU (Hemond *et al*, 2003).

A anomalia de Pb radiogênico na latitude 1.7°N, é interpretada por Schilling (1994) como sendo devido à pluma mantélica da Serra Leone. Esta anomalia poderia ser do componente HIMU, no Atlântico Equatorial. Isotopicamente as amostras do segmento intratransformante, menos alcalino, situado na porção oeste da transformante de São Paulo, mostram afinidades (Hemond et al, 2003, Schilling, 1994). As amostras do segmento mais alcalino situado na porção leste da transformante, próximo ao Arquipélago São Pedro São Paulo, apontam para o campo HIMU (Hemond et al, 2003) que estão em concordância com uma subducção pretérita no Atlântico Equatorial observada pelos isótopos de Re e Os do manto encaixante bem como as evidencia

tomográficas e a paleo reconstrução (Sichel *et al*, 2002; Maia *et al*, 2001; Esperença *et al*, 1999).

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

As diferenças do conteúdo de Re, Os e Pt *versus* MgO mostra m que Re e Os variam muito pouco em relação ao MgO. O Re pode ser adicionado no sistema durante a serpentinização ou alteração hidrotermal, porém é improvável que estes processos adicionam Os aos peridotitos. São observadas altas concentrações de Os em algumas amostras. Similarmente a Pt parece não correlacionar com o conteúdo de MgO, indicando que a Pt é também resistente a alteração do assoalho oceânico. A alta concentração de MgO em algumas amostras e a não correlação com o CaO, que é o elemento maior mais móvel nestas condições, sugere que a variação dos elementos maiores nestes peridotitos reflete uma característica do manto oceânico do Atlântico equatorial.

A correlação negativa entre Os e Al_2O_3 é comumente observada em restritos de eventos de fusão e extração de magma. A ausência de uma correlação entre os elementos do grupo dos platinóides (PGE) e a depleção de magma, representada por Al_2O_3 neste peridotitos, sugerem que estes peridotitos não são resultantes de um único evento de extração de magma.

A variação de O isotópico nos peridotitos do ASPSP pode ser modelada por aproximadamente 40%-50% de sedimentos ou 30-40% de veios anfibolíticos. Entretanto nenhum dos dois modelos é consistente com o decréscimo de Re observado nestas amostras. Tanto os sedimentos como os anfibolitos possuem um enriquecimento relativo de Re comparado às assembléias do manto. O mesmo argumento é valido para a contaminação de peridotito por MORB, a maioria dos magmas basálticos contem alto conteúdo de Re. Parece que o processo responsável pela a depleção de Os e Re foi capaz de concentrar Pt. Estudos em xenólitos do manto em ambiente de arco mostram que a condição de oxidação na cunha do manto acima da zona de subducção favorece a remoção de Re e Os da assembléia do manto (Brandon et al. 1996). Entretanto não se sabe como a Pt se comporta em condições similares. É possível que estas características geoquímicas encontradas nos peridotitos do Atlântico Equatorial são inerentes de um evento de subducção pretérito.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem: ao Dr. Richard Walker pelo acesso ao Isotopic laboratory of University de Maryland, USA, e aos seguintes apoios financeiros: CAPES/COFECUB (projetot #220/97 e #415/03), PETROBRAS/CENPES (Projeto Estudo sobre a Origem e Evolução do Manto Peridotitico, Arquipélago de São Pedro – São Paulo), IUEM-Université de Bretagne Occidentale e CNRS-INSU e IFREMER for the St Paul Cruise of N/O Nadir e Nautile.


REFERÊNCIAS

- Brandon, A. D; Creaser, R. A; Shirey, S.B; Carlson, R.W. (1996) Osmium recycling in subduction zones. Science 272, 861-864.
- Esperança S., Sichel S., Walker R.J., Horan M.F., Juteau T., and Hekinian R. (1999), In Ninth annual V.M. Goldschmidt conference.
- Hemond C., Bassoulle A. L., Juteau T and Sichel S. 2003. Evidence for Recycled Crustal Material Within the Upper Mantle Be neath the St Paul Fracture Zone, Equatorial Atlantic. 8th International Congress of the Brazilian Geophysical Society. CD Room. Rio de Janeiro, Brasil 14-18 setembro.
- Maia M., Sichel S., Esperança S., Thirot J. -L. (2001) J. Conference Abstracts 6-1, P516;
- Schilling J.G., Hanan B.B., McCully B., Kingsley R.H. (1994) J; Geophys. Res. 99 12005-12028.
- Sichel, S. E; Maia, M. E Esperança, S. (2002). Evidencias Geológicas, Geoquímicas, Petrológicas, Isotópicas, Tomográficas e de Paleo Reconstrução da Existência de Uma Zona de Subdução Pretérita no Atlântico Equatorial. XLI Congresso Brasileiro de Geologia , João Pessoa, PB. Anais S12- 424.



CONDIÇÕES DE METAMORFISMO E GEOLOGIA ISOTÓPICA DOS MIGMATITOS METATEXÍTICOS DE PROTÓLITO METASSEDIMENTAR, DOMÍNIO TECTÔNICO PERNAMBUCO-ALAGOAS, PROVÍNCIA BORBOREMA

Liliana Sayuri Osako¹, Adejardo F. da Silva Filho²; Neivaldo A. Castro³

1. DEGEO/UFPE (lilianaso@hotmail.com) 2. DEGEO/UFPE (afsf@ufpe.br) 3.GMG/USP (neivaldoac@bol.com.br)

Palavras-chave: migmatito, protólito metassedimentar, domínio tectônico PE-AL

INTRODUÇÃO

O Domínio Tectônico Pernambuco-Alagoas (DPEAL) junto com a Faixa de Dobramentos Sergipana (FDS) constitui o orógeno marginal neoproterozóico que bordeja a porção norte do cráton São Francisco. O DPEAL é constituído por: a) rochas supracrustais de origem sedimentar e ígnea geralmente metamorfisadas em alto grau; b) gnaisses e migmatitos de origem orto e paraderivada; e c) diferentes tipos de granitóides neoproterozóicos. Destes litotipos, os gnaisses e migmatitos de protólito metassedimentar ocorrem de forma expressiva principalmente na porção meridional do DPEAL. Trabalhos geológicos regionais e de semidetalhe efetuados na região invariavelmente citam apenas a sua ocorrência, os quais são extremamente carentes de informações geológicas mais detalhadas.

As informações Sm-Nd disponíveis para as rochas gnáissicas e migmatíticas de protólito metassedimentar mostram idades $T_{(DM)}$ de forma preferencial como paleoproterozóicas (algumas poucas idades arqueanas) associadas à valores de ϵ Nd bastante negativos. Essas assinaturas isotópicas caracterizam o domínio isotópico Garanhuns (Silva Filho *et al.*, 2002) e sugerem que estes metassedimentos formaram-se a partir de protólitos sedimentares oriundos de uma crosta continental mais antiga (Osako *et al.*, 2003; Osako, 2005). Procurando fornecer novas informações úteis ao aprimoramento do conhecimento geológico do DPEAL, novos dados de química mineral, geotermobarometria e de geoquímica isotópica dos migmatitos de protólito metassedimentar são apresentados a seguir.

MODO DE OCORRÊNCIA E PETROGRAFIA

Os migmatitos em questão ocorrem intercalados com níveis métricos de quartzitos e migmatitos bandados a biotita. São rochas predominantemente metatexíticas (estrutura estromática), nas quais a distinção entre o mesossoma e o leucossoma é bem clara. Geralmente, o mesossoma é constituído por granada biotita gnaisse, podendo ocorrer também cordierita e andaluzita subordinadas. As granadas do mesossoma destacam-se pela coloração avermelhada e chegam a atingir 3cm de diâmetro. O leucossoma é constituído por níveis quartzofeldspáticos de composição predominantemente tonalítico, coloração esbranquiçada e de espessura milimétrica a centimétrica. Nos níveis leucossomáticos destacam-se feições estruturais de transposição como dobras intrafoliais fechadas e rompidas, e de transcorrência com estágios de deformação variando desde a formação inicial de *boudins* à níveis quartzofeldspático boudinados. Leucossomas pegmatíticos por vezes granatíferos com espessura centimétrica e de coloração esbranquiçada ocorrem cortando de forma concordante e discordantemente o mesossoma gnaíssico. Localmente foram observados migmatitos metatexíticos com porções nebulíticas, constituídos por mesossoma de granada biotita gnaisses e leucossoma quartzo-feldspático granatífero.

Ao microscópio, o mesossoma é composto principalmente por granada e biotita, e em menor quantidade por plagioclásio, cordierita e andaluzita, além de minerais acessórios como zircão e opacos, e minerais secundários como a muscovita. O mesossoma é caracterizado pela textura grano-lepdoblástica com porfiroblastos de granada. Os porfiroblastos de granada caracterizam-se pelas formas xenomórficas a hipidiomórficas, geralmente poiquiloblásticas, com inclusões de biotita, plagioclásio, quartzo e opacos.

As inclusões presentes nos núcleos dos porfiroblastos de granada estão alinhadas transversalmente em relação à disposição planar das biotitas na matriz, esta última provavelmente corresponde a foliação geral da rocha (Sn).

Alguns porfiroblastos de granada são constituídos por núcleos com inclusões, e bordas com sobrecrescimento de granada límpida. A matriz granolepdoblástica é constituída por plagioclásio, biotita, zircão, mineral opaco e raramente feldspato potássico. Duas gerações de plagioclásio foram observadas. A primeira geração de plagioclásio ocorre como grânulos anédricos a sub-euédricos sericitizados e em contato com a biotita e granada. A segunda geração de plagioclásio ocorre geralmente na matriz da rocha, onde os grânulos são sub-euédricos a anédricos e muito pouco alterados.

Geminação polissintética e inclusões arredondadas de quartzo foram observadas principalmente na segunda geração de plagioclásio. O quartzo é poli-cristalino com extinção ondulante, ocorrendo também na forma de *ribbons*. Contato irregular e lobado foram observados entre quartzo e plagioclásio sugerindo a recristalização do quartzo durante o principal evento deformacional. A biotita do mesossoma ocorre na forma de lamelas

subeuédrica a euédricas em contato retilíneo a curvo com os demais minerais.

As inclusões de biotitas nos porfiroblastos de granada estão geralmente dispostas de forma discordante em relação a foliação geral da rocha. Na matriz, a disposição planar da biotita define a foliação (Sn) da rocha. Os grãos de biotita caracterizam-se pelo forte pleocroísmo variando de bege a marrom avermelhada e pela presença de halos pleocróicos associados ao zircão. Geralmente ocorrem associados aos minerais opacos e localmente altera-se para clorita e mica branca. A cordierita ocorre principalmente ao redor de porfiroblastos de granada na forma de coronas em associação com biotita e plagioclásio.

Os cristais de cordierita localizados tanto ao redor da granada como na matriz da amostra são geralmente sub-euédricos com bordas apresentando coloração amarelada devido ao processo de alteração (pinitização). A andaluzita foi identificada apenas em uma amostra (mesossoma do migmatito metatexítico). O cristal de andaluzita caracteriza-se pela forma sub-euédrica, apresentando-se também muito fraturada, ocorre associado com plagioclásio extremamente sericitizado e argilizado e com lamelas de biotita anédrica a subeuédrica. No núcleo do cristal, a andaluzita altera-se para mica branca como resultado do retrometamorfismo. química mineral efetuada ao longo dos porfiroblastos de granada não mostrou variação composicional relacionada a mudança tipológica do cristal de granada. As granadas da amostra log-105 (com cordierita) possuem o núcleo com composição média Alm68.1-74.9Prp17-21.7Grs3-7.7Esp3.2-5.8 e borda Alm75.1-76.3Prp13.3-15.2Grs3.2-3.4Esp5.9-7.3. As granadas da amostra log-107 (com andaluzita) são composicionalmente mais empobrecidas na fração molar de almandina e enriquecidas na fração molar de piropo, com o núcleo apresentando composição média Alm68.7-69.4 rp23.7-25Grs3.2-3.6Esp3.0-3.1 e borda Alm70-72.6Prp19.7- 23.1Grs3.6-3.8Esp3-3.6. As granadas da amostra log-107 são composicionalmente mais homogêneas. Ao contrário das granadas da amostra log-105 que mostram variações nos conteúdos de FeO, MgO e MnO nas bordas e de CaO no núcleo.

A partir da análise pontual efetuada nas granadas foram confeccionados perfis composicionais com a quantificação das frações molares de almandina, piropo, glossulária e espessartita. As duas amostras analisadas mostram porfiroblastos de granada com poucas variações composicionais ao longo dos perfis (Fig 1). No geral, os perfis mostram frações molares da almandina com um aumento sútil de Fe do núcleo em direção a borda e um aumento acentuado desta molécula no contato da granada com a biotita.



Figura 1 - Perfís composicionais da granada do mesossoma granada biotita gnaisse (amostra log-105 com cordierita). Frações molares de grossulária (XGros), espessartira (XEsp), piropo (XPir) e almandina (XAlm).

QUÍMICA MINERAL

Para a análise de química mineral foram selecionadas duas amostras dos migmatitos metatexíticos (log-105 elog-107) ambas localizadas nas imediações do vilarejo São Pedro, a norte do município de Iati (PE). Foram analisados os níveis mesossomáticos das duas amostras. A amostra log-105 é constituída por granada biotita gnaisse com cordierita subordinada e a amostra log-107 por granada biotita gnaisse com andaluzita subordinada. GRANADA - Nas duas amostras analisadas foram observadas duas gerações de granada em um mesmo porfiroblasto: 1) o núcleo constituído por inclusões de minerais como biotita, quartzo e opacos; e 2) a borda com sobrecrescimento de granada límpida. A análise de As frações molares de piropo, por sua vez, mostram um perfil plano no núcleo, mas com decréscimo no conteúdo de Mg nas bordas no contato da granada com a biotita. Os perfis das frações molares de grossulária são geralmente planos, tanto no centro como nas bordas, com exceção de um porfiroblasto de granada da amostra log-105 que mostra o núcleo um pouco enriquecido em Ca. Os perfis das frações molares de espessartita são comumente planos, com um leve aumento no conteúdo de Mn nas bordas.

Os perfis realizados ao longo dos porfiroblastos de granadas sugerem que a rocha sofreu um metamorfismo de alto grau, devido a homogeneização composicional de maior parte do cristal. Apenas, a amostra log-105 mostra



que o porfiroblasto de granada não foi totalmente homogeneizado durante o metamorfismo. A preservação do núcleo enriquecido em glossulária sugere que a taxa de difusão de Ca foi mais lenta em relação aos demais elementos: Fe, Mg e Mn, embora o conteúdo de Ca seja baixo. É importante ressaltar que os padrões composicionais observados nas bordas dos porfiroblastos, precisamente no contato entre a granada e a biotita, e entre granada e a cordierita sugerem difusão com a troca dos elementos Fe-Mg.

Entre os minerais ferromagnesianos durante o metamorfísmo retrogressivo. BIOTITA - As biotitas mostram variações composicionais significativas em relação ao conteúdo FeO e MgO. Os valores da razão Fe/(Fe+Mg) das biotitas analisadas nas duas amostras (log-105 e log-107) variam de 0.39 a 0.59. No geral, as biotitas da matriz mostram valores mais elevados para a razão Fe/(Fe+Mg) variando de 0.51 a 0.59.

Entre as biotitas inclusas na granada, foram observados valores entre 0.51 a 0.52, e valores mais baixos entre 0.39 a 0.4. A variação composicional entre as biotitas da matriz e aquelas inclusas na granada é atribuída ao processo de reequilíbrio químico entre granada e biotita com a troca química de Fe-Mg através do processo de difusão, causando mudancas na composição química dos minerais ferro-magnesianos (Robison, 1991; Barbero, 1995). Os valores mais baixos para a razão Fe/(Fe+Mg) entre 0.39 a 0.4, sugere que algumas biotitas inclusas nos porfiroblastos de granada não foram totalmente modificadas através da difusão. FELDSPATO PLAGIOCLÁSIO- No diagrama triangular Albita-Ortoclásio-Anortita, 0 plagioclásio varia composicionalmente de An29,9 a An33,7. A zonação química é discreta, com núcleo mais rico em cálcio em relação as bordas.

CORDIERITA-As cordieritas analisadas são composicionalmente homogêneas, e ocorrem tanto ao redor dos porfiroblastos de granada na forma de coronas como na matriz em associação com plagioclásio e biotita. As razões Mg/(Mg+Fe₂) das cordieritas variam de 0.62 a 0.63. Os cristais de cordierita foram observados apenas na amostra log-105.

GEOTERMOBAROMETRIA

Cálculos das condições termobarométricas dos metassedimentos migmatizados foram realizados utilizando o programa THERMOCALC desenvolvido por Powell & Holland (2001). Para o migmatito com mesossoma constituído por cordierita-granada-biotita gnaisse, a paragênese mineral incluiu cordierita-granadabiotita-plagioclásio-quartzo-H2O em equilíbrio. Análises realizadas nas bordas do porfiroblasto de granada com a borda do cristal de cordierita forneceram temperaturas variando de $620\pm82^{\circ}$ C a $635\pm78^{\circ}$ C e pressões entre 4.7 ± 1.4 a 4.9 ± 1.3 kbar.

Condições de temperatura e pressão mais baixas foram obtidas para o migmatito com andaluzita, utilizando termômetro granada-biotita e o barômetro GASP (granada-andaluzita-quartzoplagioclásio). O emprego do geotermômetro granadabiotita com a calibração de Indares & Martignole (1985) forneceu temperaturas variando de 523°C a 550°C, e o geobarômetro GASP com as calibrações de Newton & Haselton (1981) e Hodges & Spear (1982) forneceram pressões variando de 2,51 a 3kbar.

Os resultados obtidos através dos cálculos ermobarométricos foram projetados no diagrama P-T com os campos de estabilidade dos aliminosilicatos (cianita-andaluzita-silimanita). As condições de pressão e temperatura do metamorfismo progressivo não foi determinado devido a ausência de associações minerais formadas durante esse estágio, o que é comum principalmente em rochas sedimentares submetidas ao metamorfismo de alto grau.

As condições de temperatura e pressão do pico metamórfico são apenas sugeridas para a região com base nos dados termobarométricos obtidos em ortognaisses (transição fácies anfibolito/granulito com T~770°C e P~5,9kbar) (Osako, 2005). Ao contrário do pico metamórfico, as condições de termobarometria do estágio retrometamórfico no facies anfibolito foi muito bem definida. O desenvolvimento de coronas de cordierita ao redor da granada ocorreu de $635\pm78^{\circ}$ C a $620\pm82^{\circ}$ C de temperatura e pressões de 5,2±1,3 a 4,7±1,4kbar. A presença de andaluzita implica que o metamorfismo retrogressivo dos metassedimentos ocorreu até atingir o campo de estabilidade da andaluzita, em torno de 523°C a 550°C e pressões de 2,5 a 3kbar.

A andaluzita observada na amostra não mostra evidências de sua cristalização durante o estágio progressivo, pois não ocorre associado aos aluminossilicatos de mais alta temperatura (silimanita) ou pressão (cianita). A presença da andaluzita como cristais isolados sugere que a sua cristalização ocorreu durante o estágio final do metamorfismo retrogressivo.

EGOQUÍMICA ISOTÓPICA DE Sm-Nd

Três amostras do migmatito metatexítico foram selecionadas para análise de geoquímica isotópicas Sm-Nd (Tabela 1). As amostras VENT-9 e VENT-8 correspondem ao mesossoma granada biotita gnaisses dos migmatitos metatexíticos, e a amostra VENT-6 ao leucossoma granítico granatífero. As análises foram efetuadas no Isotope Geochemistry Laboratory da Universidade de Kansas, e os resultados são apresentados na tabela 1. A amostra VENT-8 foi recalculada pelo modelo do duplo estágio sugerido por De Paolo (1991), devido ao baixo valor da razão Sm147/Nd144 causado provavelmente pela influência da alanita na concentração de Nd na rocha. As idades modelo T(DM) obtidas variam de 2.23Ga a 2.12Ga com ɛNdt(0.6Ga) bastante negativos variando entre -13.2 e -18.8. Estas assinaturas isotópicas atestam que a rocha fonte dos detritos sedimentares é predominantemente paleoproterozóica.

Na região norte da área de estudo Silva Filho *et al.* (2002) obtiveram idade modelo $T_{(DM)}$ de 2,6Ga ($\epsilon Nd_t(0.6Ga)$ de -20,9) para rochas migmatíticas de protólito metassedimentar indicando que estes metassedimentos originaram-se a partir de sedimentos com fontes arqueanas. A variação nas idades modelos



(DM) de 2,6Ga a 2,12Ga associadas aos ɛNdt(0.6Ga) de -20.9 a -17.08, mostra que as rochas migmatíticas de protólito metassedimentar foram geradas a partir de fontes heterogêneas arqueanas e paleoproterozóicas. É possível também, que os metassedimentos presentes na rea pesquisada e adjacências tenham sido depositados em bacia formada sobre embasamento uma 0 paleoproterozóico. com deposição provavelmente controlada por fonte predominante de rochas de mesma idade e em menor grau por rochas mais antigas (arqueanas).

paleoproterozóicas, aparentemente sem nenhuma contribuição de fontes mais jovens.

metassedimentos migmatizados Os da área pesquisada são oriundos provavelmente de sedimentos depositados em uma bacia formada sobre o embasamento paleoproterozóico oriundos е de fontes predominantemente paleoproterozóicas com contribuição menor de fontes argueanas. A realização de uma amostragem mais detalhada para o estudo de geoquímica isotópica aliada a obtenção de dados geocronólogicos em zircões detríticos na região poderá esclarecer melhor a idade da(s) rocha(s) fonte(s) dos sedimentos.

 Tabela 1 – Dados isotópicos Sm-Nd e idades modelos T(DM) para os migmatitos de protólito metassedimentar da área de estudo. (DE) idade T(DM) calculada com o emprego do modelo duplo estágio de DePaolo *et al.* (1991)

					, ę		· · ·	·
Amostra	Litologia	Nd	Sm	Sm ¹⁴⁷ /	Nd ¹⁴³ /	εNd (0)	εNd	T _(DM)
		(ppm)	(ppm)	Nd ¹⁴⁴	Nd ¹⁴⁴		(0.6Ga)	(Ga)
VENT-9	Granada-biotita- gnaisses	34,65	4,84	0,08439	0,511234	-27,39	-18,8	2,12
VENT-8	Granada-biotita- gnaisses	37,89	1,5	0,02388	0,511283	-26,4	-13,2	2,23 (DE)
VENT-6	Leucossoma granítico granatífero	72,59	11,86	0,09876	0,511379	-24,56	-17,08	2,2

CONCLUSÕES

Os migmatitos metatexíticos a andaluzita, cordierita, granada e biotita são rochas de origem sedimentar pelítica. A ocorrência de minerais aluminosos como andaluzita, cordierita e granada reforçam a origem paraderivada dessa unidade litológica que ocorre de forma expressiva principalmente na parte norte da área pesquisada. Santos (1977) já havia descrito os migmatitos do DPEAL, na região de Arcoverde (PE) na qual sugeriu uma origem sedimentar pelítica para os migmatitos com mesossoma constituído por granada biotita gnaisses. Além da presença de minerais como a andaluzita e cordierita, os metapelitos podem conter na sua composição mineral polimorfo de aluminosilicatos de mais alta temperatura como silimanita.

No entanto, a sua presença na área de estudo ainda não foi confirmada. Os dados de química minerais indicaram o metamorfismo de alto grau que foi a princípio constatados na homogeneização composicional dos porfiroblastos de granada. O metamorfismo retrogressivo, por sua vez, foi constatado através da variação composicional observada entre os minerais ferro-magnesianos, pelo desenvolvimento de coronas de cordierita ao redor da granada e pela cristalização de andaluzita no migmatito. A paragênese mineral observada nos migmatitos está associada principalmente ao estágio retrometamórfico fácies anfibolito. A partir dos cálculos termobarométricos efetuados é possível sugerir que a formação de coronas de cordierita a redor da granada ocorreu sob condições de temperatura variando de 635±78°C a 620±82°C e pressão de 4,9±1,3 a 4.7±1,4kbar. O metamorfismo retrogressivo ainda atingiu o campo de estabilidade da andaluzita com cristalização do aluminosilicato entre 523°C a 500°C de temperatura e 2,5 a 3kbar de pressão.

A variação nas idades modelos A variação nas idades modelos $T_{(DM)}$ de 2,6 a 2,12Ga. com $\epsilon Nd_1(0.6Ga)$ bastante negativos variando de -20,9 a -13,2 mostra que as rochas migmatíticas de protólito metassedimentar são oriundas de fontes heterogêneas com idades arqueanas e

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barbero, L. 1995. Granulite-facies metamorphism in the Anatetic Complexo of Toledo, Spain: late Hercynian tectonic evolution by crustal extension. *J. Geol. Soc.*, 152: 365-382.
- De Paolo, D.J.; Linn, A.M.; Schubert, G. 1991. The continental crust age distribution: methods to determining mantle separation ages from Sm-Nd isotopic data application in the Southwestern United States. *J. Geophys. Res.*, 96(2): 2071-2088.
- Hodges, K.V. & Spear, F.S. 1982. Geothermometry, geobarometry and the Al2SiO5 triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. Am. Mineral, 67: 1118-1134.
- Indares, A. & Martignole, J. 1985. Evolution of P-T conditions during a high-grade metamorphic event in the Maniwaki area (Grenville Province). *Can. J. Earth Sci.*, 21: 853-863.
- Powell, R. & Holland, T. 2001. THERMOCALC v.3.1. (http://www.earthsci.unimelb.edu.au/tpg/thermocalcT) ewton, R.C. & Haselton, H.T. 1981. Thermodinamics of the garnet - plagioclase - Al2SiO4 - quartz geothermometer. In: Newton, R.C.; Navrotsky, A.; Wood, B.J. (ed.). Thermodynamics of Mineral and Melts. Springer Verlag, Amsterdam, p.129-145.
- Osako, L.S. 2005. Caracterização geológica da região situada entre as localidades de Paranatama e Currais Novos (PE), porção centro-norte do Complexo Pernambuco-Alagoas, Província Borborema. Tese de doutoramento, Degeo/UFPE, 163p. (inédito).
- Osako, L.S.; Silva Filhos, A.F.; Guimarães, I.P.; Castro, N.A. 2003. isotopic geology of the central part of the Pernambuco- Alagoas Complex and implications for Mesoproterozoic magmatism within the Southern Domain of the Borborema Province, NE Brazil. South Am. Symp. Isotope Geology, 4, Salvador, *Extended Abstracts*, v.1, p.157-160. Robison, P. 1991.
- The eye of the petrographer, the mind of the petrologist. *Am. Mineral.*, 76: 1781-1810. Santos, E.J. 1977. O modelo de evolução precambriana da região de Arcoverde, Pernambuco. In: *Simp. Geol. Nordeste*, 7, Campina Grande, p. 225-245.
- Silva Filho, A.F.; Guimarães, I.P.; Van Schmus, W.R. 2002. Crustal evolution of the Pernmabuco-Alagoas Complex, Borborema Province, NE Brazil: Nd isotopic data from Neoproterozoic granitoids. *Gondwana Res.*, 5 (2): 409-422...

GEOCHRONOLOGIC AND ISOTOPIC CONSTRAINTS FOR THE DEFINITION OF THE AMAPÁ BLOCK – A MAJOR ARCHEAN DOMAIN OF THE SOUTHEASTERN GUIANA SHIELD, NORTH OF BRAZIL

Lúcia T. da Rosa-Costa^a & Jean M. Lafon^b

^a CPRM- Serviço Geológico do Brasil, Belém, PA. ltravassos@amazon.com.br; ^b Pará-Iso Laboratory, Center of Geosciences, UFPA, Belém, PA. lafonjm@ufpa.br

Keywords: Guiana Shield, Archean, Transamazonian, Geochronology

INTRODUCTION

The eastern portion of the Guiana Shield, the northern segment of the Amazonian Craton, in South America. consists of an exceptionally large Paleoproterozoic belt, which corresponds to a remarkable geochronological province, named Maroni-Itacaiúnas (Tassinari et al. 2000). The geochronological pattern of this belt indicates that its evolution took place during the Transamazonian orogenic cycle (2.26 - 1.95 Ga), mainly in Rhyacian times (Gruau et al. 1985, Sato & Tassinari 1997, Vanderhaeghe et al. 1998, Lafrance et al. 1999, Nogueira et al. 2000, Avelar et al. 2003, Delor et al. 2003, Roever et al. 2003). However, Archean remnants have been recognized, principally in eastern Venezuela, in the Imataca Block (Montgomery & Hurley 1978, Tassinari et al. 2001) and in some sectors of northwest of Pará State, and center-southwest of Amapá State, Brazil, (João&Marinho 1982, Montalvão&Tassinari 1984, Lafon et al. 1998, Ricci et al. 2002, Avelar et al. 2003, Klein et al. 2003, Rosa-Costa et al. 2003, Faraco et al. 2004).

The geological knowledge of this Paleoproterozoic belt has considerably been improved in recent years. Especially in French Guiana, where preserved Archean rocks have not yet been found, detailed mapping and geochronological program led to the understanding of the geodynamic evolution of juvenile domains during Transamazonian orogenic cycle (Vanderhaeghe et al. 1998, Delor *et al.* 2003). However, concerning to more ensialic domains, even if Archean protoliths have been broadly recognized recently, as cited above, the nature, the geographical extension of the Archean segments and their relationships with Paleoproterozoic domains remain still poorly understood.

In the NW Pará and SW Amapá region, recent geological mapping, carried out by CPRM, has promoted the recognition of juxtaposed geological domains, which present distinct lithological content, metamorphic history and structural signatures (Ricci et al. 2001). Recent geochronological studies (Pimentel et al. 2002, Ricci et al. 2002, Avelar et al. 2003, Rosa-Costa et al. 2003, Klein et al. 2003) indicate that these domains present, individually, dominating Archean or dominating Paleoproterozoic geochronological patterns. This study is focused on the Jari Domain, a dominantly Archean domain. A new set of single zircon Pb-evaporation ages and Sm-Nd model ages are presented, in order to understand the main geodynamical processes responsible for the present-day configuration of the Jari Domain and to evaluate the extension of the Archean crust in the southeastern Guiana Shield.

PRECAMBRIAN GEOLOGICAL SETTING

According to Ricci *et al.* (2001), the above cited geological domains represent tectonic-bounded terranes, which were named, from NW to SE, Cupixi-Tartarugal Grande Ancient Terrane, Jari Belt and Carecuru-Paru Orogen. Rosa-Costa *et al.* (2003) renamed these terranes simply as "domains" and presented a new set of single zircon Pb-evaporation ages, which combined with previous published data (Montalvão & Tassinari 1984, Sato & Tassinari 1997, Pimentel *et al.* 2002, Ricci *et al.* 2002, Avelar *et al.* 2003), indicate a dominant Archean age pattern for the Cupixi and Jari domains, whereas the Carecuru Domain is dominantly Paleoproterozoic, and includes a granulitic nucleous, named Paru, which also contains Archean rocks.

The Jari Domain is interposed between the Cupixi and Carecuru domains, bounded by the Cupixi and Ipitinga lineaments (Fig. 1). It is constituted mainly of high-grade rocks that are represented by the granulitic orthogneisses of the Jari-Guaribas Complex, granitic orthogneisses of the amphibolite-granulite transition facies included in the Baixo Mapari Complex, catazonal granites (charnockites, enderbites and mesoperthitebearing granites) grouped in the Noucouru Intrusive Suite, and minor high-grade metasedimentary rocks that define the Iratapuru Complex. Amphibolite-facies TTG gneisses of the Guianense Complex are also included in the basement of the Jari Domain. Previous zircon geochronology indicates Neoarchean ages to the igneous precursors of the granulites and TTG-gneisses of the Jari-Guaribas and Gianense complexes (2.79 and 2.65 Ga, respectively - Rosa-Costa et al. 2003) and to a charnoenderbitic pluton of the Noucouru Intrusive Suite (2.60 Ga - Ricci et al. 2002). In addition, a Paleoarchean magmatic event (3.32 Ga - Klein et al. 2003) was registered by a TTG gneiss of the Guianense Complex.

In the Jari Domain, Paleoproterozoic units are almost restricted to greenstone-like sequences and to several plutons of granitoids, which represent different magmatic stages of the Transamazonian orogenic cycle (Fig. 1). Preliminary zircon dating of one granitic pluton, registered a magmatic event at 2146 ± 3 Ma (Rosa-Costa *et al.* 2003).



GEOCHRONOLOGICAL STUDY

The geochronological study was based on zircon Pbevaporation (Kober 1986 and 1987) and whole rock Sm-Nd methods. Nd model ages were calculated using the DePaolo (1981) model for a depleted mantle evolution (T_{DM}). All the isotopic analyses were carried out with a Finnigan MAT262 mass spectrometer at the Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) of the Universidade Federal do Pará (UFPA).

Zircon Geochronology

Two enderbitic gneisses from the Jari-Guaribas Complex were investigated in order to determine the age of the igneous precursor of the granulites. Five zircons from the first sample yielded a mean age of 2788 ± 2 Ma. In addition, three inherited zircon crystals furnished a mean value of 3238 ± 6 Ma. The other sample gave a mean age of 2790 ± 8 Ma that was calculated with 3 grains. These new data reinforce the existence of two magmatic events in the Jari Domain, occurred during the Paleoarchean and at the Meso-Neoarchean transition, which have already been identified at 3.32 Ga and 2.79 Ga by Klein et al. (2003) and Rosa-Costa at al. (2003), respectively.

A TTG gneiss of the Guianense Complex was dated, and the three oldest zircon crystals provided a mean value of 2628 ± 2 Ma. This result confirms the existence of a Neoarchean TTG-type magmatic event, previously indicated by the age of 2.65 Ga obtained by Rosa-Costa et al. (2003) for a gneiss of the same unit.

Three charnockitic plutons of the Noucouru Intrusive Suite were dated, which provide crystallization ages of 2656 ± 4 Ma, 2649 ± 2 Ma and 2625 ± 4 Ma. This new set of ages, combined with the age of 2.60 Ga furnished by an enderbite of the same suite, suggest a protracted period, of about 40-50 Ma, for the Neoarchean catazonal magmatism.

In order to provide geochronological constraints for the widespread Paleopoterozoic granitic magmatism of the Jari Domain, granites from four distinct plutons were dated. Two granites provided ages of 2218 ± 3 Ma and 2185 ± 4 Ma, which represent eo-Transamazonian granitic magmatic events, not yet identified in other segments of the eastern Guiana Shield. The other two granites gave ages of 2049 ± 3 Ma and 2030 ± 2 Ma, which correspond to the youngest magmatic events in the Jari Domain, related to late evolutionary stages of the Transamazonian orogenic cycle.

Sm-Nd Isotopic Data

Sixteen samples were investigated, representing two major groups of rock: the Archean metamorphic complexes and the Paleoproterozoic granitoids. The first group includes gneisses from Jari-Guaribas, Baixo Mapari and Guianense complexes, and charnockites of the Noucuru intrusive suite. The T_{DM} model ages range from 3.26 to 2.83 Ga, with negative ϵ_{Nd} values, between – 3.97 and – 0.17. This interval of model ages corresponds roughly to the Mesoarchean, and is considered as a protracted crust-forming episode. The simultaneous

determination of zircon ages and T_{DM} model ages allows the identification of two distinct Archean geodynamic processes in the Jari domain. While juvenile crustal accretion is well documented since the end of the Paleoarchean and along the Mesoarchean, the lack of Neoarchean T_{DM} model ages and the negative ε_{Nd} values of rocks dated at 2.80-2.79 Ga and 2.66-2.60 Ga, indicate that the Neoarchean evolution was preferentially related to ensialic reworking of older Paleo-Mesoarchean crust.

The Paleoproterozoic granitoids yielded T_{DM} model ages mainly between 2.52 and 2.45 Ga and ε_{Nd} values between -0.87 and -2.51. This interval could indicate an older episode of crustal accretion at the Neoarchean– Paleoproterozoic transition, but it is rather interpreted in terms of mixing of two-components, represented by Paleoproterozoic juvenile mantle-derived magmas, contaminated with Archean sources, which are largely represented in the area. One sample furnished T_{DM} and ε_{Nd} values of 2.30 Ga and +1.47, representing the major Rhyacian crustal accretion event, between 2.30 and 2.13 Ga, broadly recognized in southeastern Guiana Shield (Gruau et al. 1985, Lafrance et al. 1999, Nogueira et al. 2000, Avelar 2002, Roever et al. 2003).

GEODYNAMIC IMPLICATIONS

The new set of geochronological data, combined with previous data, demonstrate that the continental crust of the Jari Domain has a long-lived evolution, which started at the end of the Paleoarchean and continued until Paleoproterozoic times. Three phases of magmatic activity occurred during the Archean: 1) at the end of the Paleoarchean, between 3.32 and 3.24 Ga; 2) at the Meso-Neoarchean transition, ca. 2.80-2.79 Ga; and 3) during the Neoarchean, between 2.65 and 2.60 Ga. Model ages reveal that the main period of crust formation occurred at the end of the Paleoarchean and during the whole Mesoarchean, between 3.26 and 2.83 Ga. Conversely, the Neoarchean is characterized as a period of crustal reworking, without significant production of juvenile crust. During the Transamazonian orogenic cycle, the main geodynamic processes are related to reworking of older Archean crust, with minor juvenile accretion at about 2.3 Ga, related to an early orogenic phase. Transamazonian magmatism consists of sin- to lateorogenic granitic pulses that were dated at 2.22 Ga, 2.18 Ga, 2.15 Ga and 2.05 Ga to 2.03 Ga. Most of the isotopic Nd signature and T_{DM} model ages indicates an origin related to mixing of Paleoproterozoic magmas with Archean crust.

Recent studies have indicated several geochronological records of Archean rocks in the northern portion of the Jari domain: in the Cupixi region and vicinities, SW of the Amapá State (Sato & Tassinari 1997, Pimentel et al. 2002, Klein et al. 2003), and in the Tartarugal region, central region of the Amapá State (Lafon et al. 1998, Avelar et al. 2003). Available evidence points to the existence of an expressive and continuous NW-SE structured Archean continental landmass that was reworked during the Transamazonian orogenic cycle. It extends approximately from the



Pará/Amapá border to the north of Tartarugal region, including the Jari and Cupixi domains of Ricci et al. (2001), and here named Amapá Block. The limits of this block are represented by major tectonic structures, which are outlined by large Paleoproterozoic supracrustal belts (Fig. 1).

The major arguments that favor the nature of the Amapá block as a continental landmass during the Transamazonian orogenic cycle are: 1) the dominantly Archean isotopic pattern; 2) the lack of significant Transamazonian accretion and TTG-type magmatism related to subduction processes; 3) the existence of granitic magmatic events, dated between 2.22 and 2.03 Ga, which indicate strongly reworking of Archean crust.

The recognition of an extended Archean landmass precludes previous statements that the Archean in the southeast of the Guiana Shield, was related to limited remnants or isolated inliers within Paleoproterozoic rocks (Lafon et al. 1998, Tassinari & Macambira 1999, Santos et al. 2000, Tassinari et al. 2000). In addition, the Archean remnants were previously considered as evidence of a possible northward prolongation of the Archean Carajás range, strongly affected by the Transamazonian orogenic cycle, as recently discussed by Avelar et al. (2003). In this work we preferentially admit that the Amapá Block represents an independent continental landmass, rather than a northward prolongation of Carajás range, since the available geochronological data indicate distinct geodynamic evolution for these Archean segments. Moreover, at north Carajás range, recent geochronological the of investigations showed widespread occurrence of Paleoproterozoic rocks, with some Archean relics (Macambira et al. 2001, Macambira et al. 2004, Vasquez et al. in press), defining an arrangement similar to that registered in the Carecuru Domain. The Carecuru Domain represents a Paleoproterozoic granitoid-greenstone terrane, containing some Archean remnants. In this domain, TTG-type and granitic magmatism were dated between 2.19 and 2.14 Ga. The available isotopic data, as well as the association between TTG-type magmatism and greenstone-like sequences, strongly suggest that its geodynamic evolution involves the development of a magmatic arc system during the Transamazonian orogenic cycle, which was accreted to an Archean continental margin, the southern border of the Amapá block (Rosa-Costa et al. 2003, submitted).

At the same way, in the north of the Amapá Block, Avelar et al. (2003) characterized a progressive transitional zone, between the Archean Tartarugal region and the juvenile Paleoproterozoic domains of the French Guiana, which has some similarities with the Carecuru Domain. In the northern portion of this transitional zone, Nogueira et al. (2000) dates a 2.16 Ga TTG-type magmatism related to the development of a calc-alkaline magmatic arc.

Consequently, we consider that the Transamazonian orogenic cycle can be envisaged as a dominantly accretionary-type orogenesis, responsible for the welding of several Archean continental landmasses (Carajás, Imataca block, Amapá block, and also the Kénéma Man domain in West Africa Craton) through arc systems, where reworking of continental crust and accretion of juvenile material play major roles.

- Avelar, V.G., Lafon, J.M., Delor, C., Guerrot, C., Lahondère, D. (2003)Archean crustal remnants in the easternmost part of the Guiana Shield: Pb-Pb and Sm-Nd geochronological evidence for Mesoarchean versus Neoarchean signatures. Geol. de la France, 2-3-4:83-100.
- DePaolo, D.J. (1981). Nd isotopic studies: some new perspectives on Earth structure and evolution. EOS, v.62, pp.137-145.
- Delor, C., Lahondère, D., Egal, E., Lafon, J.M., Cocherie, A., Guerrot, C., Rossi, P., Trufert, C., Theveniaut, H., Phillips, D., Avelar, V.G. (2003a) Transamazonian crustal growth and reworking as revealed by the 1:500,000-scale geological map of French Guiana (2nd edition). Geologie de la France, v. 2-3-4, pp.5-57.
- Faraco, M.T.L., Marinho, P.A.C., Vale, A.G., Moura, C.V., Macambira, M.J.B. (2004) Idades modelo Sm-Nd e idade ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb em zircão no Distrito de Ipitinga, Reserva Nacional do Cobre e seus Associados-RENCA. In: Cong. Bras. Geol., 42. Araxá, SBG. CD ROM.
- Gruau, G., Martin, H., Leveque, B., Capdevilla, R. (1985) Rb-Sr and Sm-Nd geochronology of Lower Proterozoic granitegreenstone terrains in French Guyane, South America. Precambrian Research, v. 30, pp. 63-80.
- João, X.S.J. & Marinho, P.A.C. (1982) Catametamorfitos Arqueanos da região centro-leste do Território Federal do Amapá. In: Simp. Geol. Amaz., 1, Belém. Anais, v.2, pp. 207-228.
- Klein, E.L., Rosa-Costa, L.T., Lafon, J.M. (2003) Magmatismo Paleoarqueano (3,32Ga) na região do Rio Cupixi, SE do Amapá, SE do Escudo das Guianas. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 8. Manaus, CD ROM.
- Geologia da Amazônia, 8. Manaus, CD ROM. Kober, B. (1986) Whole-grain evaporation for ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-ageinvestigations on single zircons using a double-filament thermal ion source. Contrib. Mineral. Petrology, 93pp. 482-490.
- Kober, B. (1987) Single zircon evaporation combined with Pb⁺ emitter-bedding for ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb-age investigations using thermal ion mass spectrometry, and implications to zirconology. Contrib. Mineral. Petrology, v.96, pp. 63-71.
- Lafon, J.M., Rossi, P., Delor, C., Avelar, V.G., Faraco, M.T.L. (1998) Novas testemunhas de relíquias arqueanas na crosta continental paleoproterozóica da Província Maroni-Itacaiúnas (Sudeste do Escudo das Guianas). In: Cong. Bras. Geol., 40. Belo Horizonte, Anais.
- Lafrance, J., Bardoux, M., Voicu, G., Stevenson, R. Machado, N. (1999). Geological and metallogenic environments of gold deposits of the Guiana Shield: a comparative study between St. Élie (French Guiana) and Omai (Guyana). Exploration and Mining Geology, 8:17-135.
- Macambira, M.J.B., Barros, C.E.M., Silva, D.C.C., Santos, M.C.C. (2001) Novos dados geológicos e geocronológicos para a região ao norte da Província de Carajás, evidências para o estabelecimento do limite Arqueano-Paleoproterozóico no sudeste do Cráton Amazônico. In: Simpósio de Geologia da Amazônia, 7. Belém, 2001. Resumos expandidos, CD ROM.
- Macambira, M.J.B., Silva, D.C., Vasquez, M.L., Barros, C.E.M. (2004) Investigação do limite Arqueano-Paleoproterozóico ao norte da Província de Crajás, Amazônia Oriental. In: Congr. Bras. Geol., 42. Araxá, SBG. CD ROM.



- Montalvão, R.M.G.& Tassinari, C.C.G. (1984) Geocronologia précambriana do Território Federal do Amapá (Brasil). In: SIMP. GEOL. AMAZ., 2. Manaus. Anais., MME-DNPM: 54-57.
- Montgomery, C.W. & Hurley, P.M. (1978) Total rock U-Pb and Rb-Sr systematics in the Imataca Series, Guyana Shield, Venezuela. Earth Planet. Sci. Letters, v. 39, pp. 281-290.
- Nogueira, S.A.A., Bettencourt, J.S., Tassinari, C.C.G. (2000) Geochronology of the Salamangone gold deposit host-rocks, Lourenço district, Amapá, Brazil. Revista Brasileira de Geociências, 30:261-264.
- Pimentel, M.M., Ferreira Filho, C.F., Spier, C.A. (2002) Estudo Sm-Nd do Complexo Máfico-Ultramáfico Bacuri, Amapá: idade da intrusão, metamorfismo e natureza do magma original. Revista Brasileira de Geociências,32:371-376.
- Ricci, P.S.F., Carvalho, J.M.A., Rosa-Costa, L.T., Klein, E.L., Vasquez, M.L., Vale, A.G., Macambira, E.M.B., Araújo, O.J.B. (2001) Geologia e recursos minerais do Projeto RENCA – Fase I. Belém, CPRM.
- Ricci, P.S.F., Carvalho, J.M.A., Rosa-Costa, L.T Lafon, J.M. (2002) Plúton charnoenderbítico Arqueano intrusivo nos ortognaisses granulíticos do Cinturão Jari – Terreno Arqueano expressivo do sudeste do Escudo das Guianas. In: Cong. Bras. Geol., 41. João Pessoa, SBG-NE, Anais, p.524.
- Roever, E.W.F. de, Lafon, J.M., Delor, C., Cocherie, A., Rossi, P., Guerrot, C., Potrel, A. (2003) The Bakhuis ultrahightemperature granulite belt (Suriname): I. petrological and geochronological evidence for a counterclockwise P-T path at 2.07-2.05 Ga. Géologie de la France, 2-3-4:175-206.

- Rosa-Costa, L.T, Ricci, P.S.F., Lafon, J.M., Vasquez, M.L., Carvalho, J.M.A., Klein, E.L., Macambira, E.M.B. (2003) Geology and geochronology of Archean and Paleoproterozoic domains of the southeastern Amapá and northwestern Pará, Brazil – southeastern Guiana Shield. Géologie de la France, v.2-3-4, pp.101-120.
- Rosa-Costa, L.T., Lafon, J.M., Delor, C. Zircon geochronology and Sm-Nd isotopic study: further constraints for the Archean and Paleoproterozoic geodynamic evolution of the southeastern Guiana Shield, north of Brazil. (submitted to Gondwana Research)
- Sato, K. & Tassinari, C.C.G. (1997) Principais eventos de acreção continental no Cráton Amazônico baseados em idade-modelo Sm-Nd, calculada em evoluções de estágio único e estágio duplo. In: Costa, M.L.C. and Angélica, R.S. (Eds.), Contribuição à Geologia da Amazônia. SBG-NO, pp. 91-142.
- Tassinari, C.C.G., Teixeira, W., Nutman, A.P., Szabó, G.A., Mondin, M., Sato, K. (2001) Archean crustal evolution of the Imataca Complex, Amazonian Craton: Sm-Nd, Rb-Sr e U-Pb (SHRIMP) evidences. In: Simp. Geol. Amaz., 7. Belém. CD ROM.
- Vanderhaeghe, O., Ledru, P., Thiéblemont, D., Egal, E., Cocherie, A., Tegyey, M., Milési, J.J. (1998) Contrasting mechanism of crustal growth Geodynamic evolution of the Paleoproterozoic granite-greenstone belts of French Guyana. Precambrian Research, v.92, pp. 165-193.
- Vasquez, M.L., Macambira, M.J.B., Galarza, M.A. (in press) Granitóides Transamazônicos na região Iriri-Xingu, Pará – novos dados geológicos e geocronológicos. In: Contribuições à Geologia da Amazônia, v.4



Figure 1 – Simplified geologic map showing the distinct geological/geochronological domains of the Maroni-Itacaiúnas Province, in the southeastern Guiana Shield.

GEOCHRONOLOGICAL AND ISOTOPIC DATA OF MORRO DO LOPES GRANITES TYPE, SW SERRINHA NUCLEUS, BAHIA - BRAZIL

Peixoto A. A.^{1,2}, Rios D. C.², Conceição H.², Macambira M. J. B.³; Davis, D. W.⁴

1. Curso de Pós-graduação em Geologia, IGEO-UFBA; aap@cpgg.ufba.br

Laboratório de Petrologia Aplicada a Pesquisa Mineral (GPA), IGEO-UFBA; debora@cpgg.ufba.br; herbet@cpgg.ufba.br
 Laboratório de Geologia Isotópica do Pará (Pará-Iso), UFPA - Belém, Brasil; moamac@ufpa.br
 Jack Satterly Geochronological Laboratory - Royal Ontario Museum, 100 Queen's Park, Toronto - Ontario, Canada

Keywords: Geochronology, Granites, Alkaline, Metaluminous, and Paleoproterozoic.

INTRODUCTION

The Serrinha Nucleus (SerN) is a mega-ellipsoidal structure (> 21,000 km²) located in the northeastern of the Bahia State. It comprises a gneissic-migmatitic Archaean basement, volcano-sedimentary sequences, and an extensive granitic episode, which ranges in age from Archean to Paleoproterozoic. In the SerN, Rios (2002) individualized 5 types of granites based on their ages and geochemical signatures. The Morro do Lopes granites (MLG), object of this study, represent the later magmatic phase in the SerN, occurring as dykes and small stocks, cutting all lithologies present in this nucleus. They are abundant in the SW region and rare to absent in the north, probably due to the scarcity of mapping work available there (Fig. 1).

Brito Neves et al. (1980), using the K-Ar method in biotite (reference isochron), defined an age of older than 1791 ± 53 Ma for these granites.

GEOLOGICAL AND PETROLOGICAL ASPECTS

The MLG outcrop as 35 small stocks (roughly 8 km²), they are slightly elongate in the north-south direction. Most of them occurs as numerous tabular dykes, with 15m of thickness and vertical to sub-vertical dip. These rocks exhibit various flux magmatic textures and are poor in enclaves.

The MLG are characterized as hololeucocratic, finegrained phaneritic rocks. Their compositions are dominantly monzogranitic, with subordinate granodioritic and alkali-feldspar granitic terms (Peixoto, 2000).

The petrographic studies show a classic crystallization sequence from accessories minerals (zircon, apatite, magnetite, allanite, and titanite) to feldspars, quartz, and biotite (hornblende), characterizing a *subsolvus* crystallization of an evolved, potassic magma. Zoning is present in the early-formed minerals (zircon and allanite) and the plagioclases, indicating instabilities during this magma crystallization.

The feldspars are alkali-feldspars (microcline and ortoclase) and plagioclases (oligoclase with 12-28% An and, in some samples, albite with 2-9% An). The orthoclase crystallizes before the oligoclase.

The principal mafic phase is the biotite, with the subordinated presence of hornblende in some samples. The secondary phases are represented by white mica, sericite, carbonate, and pistacite.



Figure 1: Simplified geological map of Morro do Lopes granites in the Serrinha Nucleus, State of Bahia.

LITHOGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS

The lithogeochemical studies of the MLG characterize these rocks as granites, presenting limited silica variation $(69 \le SiO_2 \ (\%) \le 73)$, except by one sample (1450), which has $SiO_2 = 65\%$, and corresponds chemically to a quartz-monzonite. They are alkaline potassic and mostly peraluminous (A/CNK = 0,94 to 1,15). Some samples occur in the limit of metaluminous/peraluminous.

These granites have high amounts of K_2O (up to 5,20%), Ba (up to 2279 ppm), Zr (up to 580 ppm), Th (up to 84 ppm) and Pb (up to 47 ppm), moderate values of Sr (up to 731 ppm) and Rb (up to 260 ppm), and low contents of Nb (up to 30 ppm) and TiO₂ (up to 0,96%), characterizing an arc signature. Their REE contents range

from 173 to 796 ppm. The high increase in LREE ($25 < (La/Yb)_N < 112$) indicates that these rocks are fractionate. Their patterns of REE present even terminations and parallelism tendency. Strong negative anomalies in Eu ($0,3 < Eu/Eu^* < 0,8$) are observed.

GEOCHRONOLOGY

Three samples were used for the geochronological studies. The samples 1440 and 1436 are biotite-monzogranites from the Marmota Massif and Fazenda Bananas Massif, respectively, and the sample 1544 is a biotite-granodiorite from the Alto Bonito Massif (Fig. 1). The analyses of single zircon crystals used two methods: (i) ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb evaporation method done at the Pará-Iso Laboratory, UFPA – Brazil; and (ii) U-Pb by TIMS methodology, performed at the Jack Satterly Geochronological Laboratory, ROM – Canada.

Pb-Pb AGE

The zircon crystal concentrates from the sample 1440 resulted in brown and greenish transparent crystals, euhedric to subhedric, with fractures, fluid and solid inclusions, metamitic round borders, and long prisms. Of the nine selected crystals, six were analyzed in a Finnigam spectrometer model and three in the VG. Of the four crystals that emitted sufficient Pb for the analyses only two gave good results. The transparent and clear crystal, without inclusions and with polished borders (Zir. 2), resulted in an age of 2001 ± 2 Ma (2σ), that was interpreted as the minimum age for these rocks crystallization. The other brown crystal (Zir. 1) had some inclusions and borders darker than the core, been interpreted as the age of 3002 ± 3 Ma, resulting in an inherited crystal (Fig. 2).



Figure 2: Age versus Heating Steps to the Analyses ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb Evaporation in Monocrystal of Zircon Diagram.

U-Pb AGE

Due to the age variations observed by the Pb-Pb method, two other samples, 1436 and 1544, were selected for the U-Pb method (Rios, 2002).

In the sample 1436 were observed two zircon populations, the first one was composed by small pink to colorless crystals, clear and euhedric (P1), and the other one was represented by dark brown zircons, subhedric to anhedric, showing ellipsoidal shapes (P2).

Despite P2 is relatively rare, they present inclusions and zones. Four crystals were analyzed, two from P1 and two from P2 by the age criteria. The analyses of these four zircon crystals show a regression line to the origin which allow estimate an age of 2072 ± 1 Ma (MSWD = 3,6) or a lead loss line resulting in 2074 ± 2 Ma.

The zircon concentrate from sample 1544 shows a long euhedric to subhedric crystals, forming middle to long pyramids, with brown and pink to yellowish color, transparent to translucid. Sometimes these crystals are fractured and broke, with fluid and black solid inclusions. Some crystals present transparent cores and whitened borders, due to the metamitic effects. Zonings were identified in some grains. The cores are identified only in the presence of the metamitic borders. The small crystals present better quality, being bright and transparent. The grains were manually broken to remove the metamitic borders. Three of the best crystals were selected to the analysis. They resulted in an age of $2076 \pm 6,5$ Ma, and the lead loss line with 15% of arrangement and an inferior intercept of 470 ± 105 Ma.

CONCLUSIONS

The MLG genesis, based on lithogeochemical data, indicates a strong influence of evolution that is controlled by the AFC process.

The geochronological data suggests that the MLG represent the last magmatic intrusion phase in the SerN. These rocks are aged 2,07 Ga. The younger age was obtained by the Pb-Pb method roughly 2,0 Ga, being interpreted as an influence of lead loss and alteration as suggested by the presence of the metamitic borders were not removed.

In this way, this research confirms that the MLG date of the Paleoproterozoic.

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and the Royal Ontario Museum (ROM). This is the contribution number 193 of the GPA-UFBA.

- Brito Neves, B.B.; Cordani, U.G.; Torquato, J.R.F., 1980. Evolução Geocronológica do Pré-Cambriano do Estado da Bahia. In: H.A.V. Inda & F.B. Duarte (Eds.) Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia. Sec. Minas do Estado da Bahia. Textos Básicos. SME/CPM, 3:1-101.
- Peixoto, A.A., 2000. Petrografia, Litogeoquímica e Idade do Magmatismo Alcalino Metaluminoso a Peraluminoso Tardio da Parte Sudoeste do Núcleo Serrinha (Bahia): Granitos Tipo Morro do Lopes. Dissertação de Mestrado. CPG em Geoquímica e Meio Ambiente, IGEO-UFBA. Salvador-Ba, 134p.
- Rios, D.C., 2002. Granitogênese no Núcleo Serrinha: Geocronologia e Litogeoquímica. Tese de Doutorado. CPG em Geologia, IGEO-UFBA, Salvador-Ba, 238p.

ISOTOPIC DATA OF ITABUNA SYENITIC BATHOLITH, SOUTH OF THE BAHIA STATE, BRAZIL

Peixoto A. A.^{1,3}, Rosa M. L. S.², Conceição, H.³, Macambira, M.J.B.⁴; Scheller, T.⁵

1. Curso de Pós-graduação em Geologia, IGEO-UFBA, Salvador, BA; aap@cpgg.ufba.br 2. Pesquisadora do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), UFBA, Salvador, BA;

lourdes@cpgg.ufba.br

Grupo de Petrologia Aplicada à Pesquisa Mineral (GPA), IGEO-UFBA, Salvador, BA; herbet@cpgg.ufba.br
 Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso)/UFPA, Belém PA; moamac@ufpa.br

5. Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso)/UFPA, Belém PA; tcheller@ufpa.br

Keywords: PASEBA, Syenites, Alkaline, Miasquitic, and Neoproterozoic

INTRODUCTION

Many alkaline intrusions distributed in an area with 8000 km² roughly occur in the south of Bahia State, disposed in the NE-SW direction, between Itabuna and Itarantim cities. These alkaline rocks are named PASEBA - Alkaline Province of south of the Bahia State (Silva Filho et al., 1974). Twenty massifs presenting different shapes are observed in the PASEBA, associated with numerous dykes. The Itabuna Syenitic Batholith (ISB) is one of the PASEBA massifs (Fig. 1).



Figure 1: The PASEBA area located in the Bahia State and simplified map of this province, presenting the main geological units (unconsolidated sediments=1, metasediments=2, alkaline rocks=3, and basement metamorphic rocks=4).

Many authors used various methods to date the ISB. Cordani et al. (1974) using the K-Ar method in biotite obtained an age of 683 ± 29 Ma (syenite); Lima et al. (1981) obtained an age of 660 ± 9.8 Ma by the whole-rock Rb-Sr method (syenite, monzodiorite and diorite);

and finally, Teixeira et al. (1997) dates this massif using the U-Pb (SHRIMP) method in zircon and baddeleite, obtaining an age of 676 ± 5 Ma (pyroxene-syenite), which is the ISB age adopted in this research.

GEOLOGICAL AND PETROLOGICAL ASPECTS

The ISB is located in the northeast of the PASEBA area and represents a Neoproterozoic alkaline magmatism expression in the region, and has an area of about 450 km2. These rocks are inserted in the Archean-Paleoproterozoic granulites terrenes of Atlantic Coastal Mobile Belt, more specifically in Itabuna belt. The Jequié block limits it in the west and Tertiary-Quaternary covers in the south. The contact of this massif with the fitted rocks is controlled by faults.

The ISB has various types of rocks that are dominated by the syenitic type, followed by monzonites, nephelinesyenites, and gabbros. The ISB rocks have xenoliths of the basement, and alkaline and sub-alkaline dykes intrusions dominantly of basaltic compositions, occurring also trachyitic and phonolitic terms in a subordinated form.

Petrografically, these rocks are homogeneous, with moderate to coarse-grained, isotropic texture. Sometimes, they present orientation or gneissification in their edges or near faults zones. In the syenites, monzonites, gabbros and nepheline-syenites occur generally pyroxenes (clinopx), biotite, and hornblende as mafic minerals. In the nepheline-syenites the K-feldspars occur between 50 and 74%, while the nepheline is 15% in volume.

LITHOGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS

Using the lithogeochemical data, it can be determined that the alkalis increase with the silica (46.0 to 64.0%) increasing. In this way, the rocks of this massif evolve from basic to felsic terms, from gabbros to syenites. Observing the TAS diagram (Fig. 2), the rocks are classified as gabbros, monzogabbros and foid-gabbros, monzodiorites, foid-diorites, monzonites and foid-monzonites, syenites and foid-syenites. With the increase of silica contents occurs a decrease in TiO₂, FeO, MnO, MgO, CaO and P₂O₅. Some ISB rocks are enriched in Al₂O₃ (12.10 to 19.90%) and present feldspathoids in the calculation of CIPW norm.

The ISB rocks present high values of Ba (up to 5000 ppm), Sr (up to 2388 ppm), F (up to 2100 ppm), Cl (up to

1803 ppm) and Zr (up to 1175 ppm), moderate values of W (up to 316 ppm), Nb (up to 247 ppm), Rb (up to 106 ppm) and Pb (up to 21 ppm), and low contents of Y (up to 80 ppm), Cr (up to 90 ppm), Ni (up to 50 ppm) and Co (up to 49 ppm). Ba/Sr (2 to 5) and Ba/Rb (13 to 48) ratios suggest the alkaline affinity of these syenites.

The relationship of K, Na, Al, and Si permits to classify these rocks in the basic to felsic terms, indicating that the control of the magma evolution was done by fractional crystallization.



Figure 2: TAS Diagram (Σ Alkalis *versus* SiO₂) to Classify the Plutonic Rocks by Le Maitre et al. (2002), applied to ISB Rocks.

ISOTOPIC GEOCHEMISTRY

Trying to determine the source of the ISB rocks and the age of the magma extraction from the mantle, it was analyzed three samples (2053, 2056, and 2068), using the Sm-Nd and Rb-Sr isotopic methods. These analyses were performed at the Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso), Federal University of Pará. The obtained data have been based on the crystallization age of 676 ± 5 Ma determined to the ISB by Teixeira et al. (1997).

The Sm-Nd isotopic analyses revealed Nd model ages (T_{DM}) to the ISB varying between 1.00 to 1.50, and ϵ Nd $_{(0.676)}$ between -5.49 to 1.49 (Tables 1 and 2).

Rb-Sr isotopic analyses indicate initial 87 Sr/ 86 Sr ratios between 0.703338 and 0.704546, and ϵ Sr $_{(0.676)}$ = -5.33; 0.28 e 11.94 (Table 2).

CONCLUSION

These geochronological results confirm that the ISB was emplaced in the Neoproterozoic, during the Brasiliano tectono-thermal event. In the massif was

observed, in general, an increase in the negative values of $\epsilon Nd_{(0.676)}$ from east to west.

The negative values of ϵ Nd _(0.676) suggest crustal contamination in these rocks during the Brasiliano event, and this contamination induced to the older model ages (T_{DM}).

Based on the ϵ Nd values of the analyzed samples, an enriched source could be inferred for the Itabuna batholith, as suggested by using the ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd *versus* ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr diagram, with the three results of the ϵ Nd < 0 plotting in the enriched mantle field.

The association of ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios with the εNd values suggest a magma genesis from partial melting of EMI-type mantle for the sample 2053, and EMII-type for the samples 2056 and 2068 (Zindler and Hart, 1986).

ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Companhia Baiana de Pesquisa Mineral (CBPM), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). This is the contribution number 196 of the GPA-UFBA.

- Cordani, U. G; Bernat, M.; Teixeira, W.; Kinoshita, H., 1974. Idades Radiométricas das Rochas Alcalinas do Sul da Bahia. In: XXVIII Congresso Brasileiro de Geologia, Porto Alegre-RS. SBG, Anais, 6:253-259.
- Le Maitre, R.W.; Streckeisen, A.; Zanettin, B.; Le Bas, M.J.; Bonin, B.; Bateman, P., 2002. Igneous Rocks: A classification and glossary of terms: recommendations of the International Union of Geological Sciences Subcommission on the systematics of Igneous Rocks.
- Lima, M. I. C.; Fonseca, E. G.; Oliveira, E. P.; Ghignone, J. I.; Rocha, R. M.; Carmo, U. F; Silva, J. M. R.; Siga Júnior, O., 1981. Geologia. In: Projeto RADAMBRASIL. Folha SD-24 Salvador. Geologia, Geomorfologia, Pedologia, Vegetação, Uso Potencial da Terra. Rio de Janeiro, 620p. (Levantamento de Recursos Naturais, 24), 25-192.
- Silva Filho, M. A.; Moraes Filho, O.; Gil, C. A. A.; Santos, R. A., 1974. Projeto Sul da Bahia. MME/DNPM. Convênio DNPM/CPRM. 10 vols.
- Teixeira, W.; Kamo, S. L.; Arcanjo, J. B. A., 1997. U-Pb Zircon and Baddeleite Age and Tectonic Interpretation of the Itabuna Alkaline Suite, São Francisco Craton, Brazil. J. South Am. Earth Sci., **10**(1):91-98.
- Zindler, A. & Hart, S., 1986. Chemical Geodynamics. An. Rev. Earth Planet. Sci. **14**:493-571.



Table 1. Shi-Nu analytical isotopic data of the ISB syenitic focks.										
Sample	Sm	Nd	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	1σ	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	1σ	f (Sm/Nd)	E _{Nd(0)}	T _(DM)	
2053	10.02	68.17	0.08886	0.00007	0.512223	0.000003	-0.5482	-8.10	1.01	
2056	8.06	53.39	0.09129	0.00006	0.512247	0.000004	-0.5359	-7.63	1.00	
2068	9.85	58.77	0.10136	0.00004	0.511935	0.000007	-0.4847	-13.71	1.50	

Table 1: Sm-Nd analytical isotopic data of the ISB svenitic rocks

Table 2: Sm-Nd and Rb-Sr analytical isotopic data of the ISB syenitic rocks.

Sample	Intrusion	Material	age	Sm	Nd	¹⁴³ Nd/ ¹⁴⁴ Nd	¹⁴⁷ Sm/ ¹⁴⁴ Nd	e (0)	e (T)
2053 2056	Itabuna Itabuna	Zr Zr	0.676 0.676	10.02 8.06	68.17 53.39	0.512223 0.512247	0.08886 0.09129	-8.10 -7.63	1.23 1.49
2068	Itabuna	Zr	0.676	9.85	58.77	0.511935	0.10136	-13.71	-5.49
Sample	Intrusion	Material	age	Rb	Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr	e (0)	e (T)
2053	Itabuna	Zr	0.676	27.75	2017.00	0.703722	0.0398	-11.04	-5.33
2056	Itabuna	Zr	0.676	154.00	648.00	0.710360	0.6871	83.18	0.28
2068	Itabuna	Zr	0.676	107.00	582.00	0.709671	0.5313	73.40	11.94

AGE, PROVENANCE AND METAMORPHISM OF THE SURUBIM COMPLEX (EASTERN BORBOREMA PROVINCE, NE BRAZIL): A LA-ICP-MS STUDY

Sérgio P. Neves¹, Olivier Bruguier, José Maurício Rangel da Silva¹, Gorki Mariano¹

1. Departmento de Geologia, Universidade Federal de Pernambuco, 50740-530, Recife-PE, Brazil. E-mail: <u>serpane@hotlink.com.br</u>, <u>jmrs@ufpe.br</u>

2. Laboratoire de Tectonophysique, Université de Montpellier II, 34095, Montpellier, France. E-mail: <u>bruguier@dstu.univ-montp2.fr</u>

Keywords: Zircon U-Pb geochronology, provenance, Transamazonian orogeny; Brasiliano orogeny

INTRODUTION

Dating of zircon grains provides valuable information concerning major magmatic and tectonic events, and constraints the provenance and ages of deposition and metamorphism of sedimentary/metasedimentary rocks (e.g. Jackson et al., 2004, Rino et al., 2004; Hartmann and Santos, 2004). U-Pb zircon dating by laser ablationinductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) is now a robust geochronologic technique that allows obtaining analyses with precision and accuracy comparable to conventional techniques at relatively low cost and in a much shorter time span (Jackson et al., 2004). As such it is ideal in provenance studies where a large number of analyses are required. So far, of the several supracrustal belts present in the Borborema Province (northeastern Brazil; Fig. 1), only the Seridó belt has been studied in detail (Van Schmus et al., 2003). Here, we report the results of LA-ICP-MS age dating from samples of the Surubim complex in the East Pernambuco belt (equivalent to the Rio Capibaribe terrane of Santos and Medeiros, 1999) in order to constrain its maximum age of deposition and deformation as well as to infer possible sources that provided detritus for the sedimentary precursors of paragneisses and micaschists.

STUDY AREA AND SAMPLES

The study area is located at the west portion of the East Pernambuco belt (Fig. 1), where Paleoproterozoic and Mesoproterozoic orthogneisses and supracrustal rocks (Surubim complex) (Fig. 2) share a common low-angle foliation and were metamorphosed at high amphibolite facies conditions (Neves et al., 2000, 2005). These units were only locally affected by the strike-slip shearing event that characterizes the central domain of the Borborema Province. The sample collected for provenance study is a medium to coarse-grained sillimanite biotite paragneiss containing garnet porphyroblasts up to 1 cm in diameter. In a small stream section approximately 20km northeast of outcrop where this sample was collected, the migmatization of the supracrustal sequence is well advanced and produced leucosome layers up to a few decimeters thick. One sample of the leucosome of the paragneiss was analyzed to establish the age of peak metamorphism.

The most common population of zircons in the paragneiss sample comprises round to slightly elongated (aspect ratios up to 2.5:1) grains normally with clear oscillatory zoning and overgrowth rims, but grains with

structureless interiors or faint zoning are also common. Dissolution and reprecipitation processes are indicated by truncation of internal zoning in some grains. Grains with complex internal patterns are also present, suggesting various episodes of recrystallization and growth. A few elongated grains preserve subhedral outlines typical of magmatic zircon, suggesting transport for short distances. Two populations of zircon grains are observed in the leucosome sample. One contains elongated (aspect ratio up to 4:1), subhedral to euhedral zircon grains with faint oscillatory zoning and thin or absent overgrowth rims. The other consists of round to slightly elongated grains with overgrowths that may truncate internal oscillatory zoning. Inherited cores are present in some grains of the latter.



Figure 1. Sketch map of central and northeastern portion of Borborema Province showing location of the study area. Supracrustal belts: OB – Orós, JB – Jaguaribe, SB –

Seridó, CB – Cachoeirinha, APB – Alto Pajeú, AMB – Alto Moxotó, EPB – East Pernambuco.

ANALYTICAL TECHNIQUES AND RESULTS

Zircons were separated using conventional techniques, mounted together with standard material in epoxy resin and polished to about half their thickness. Data were acquired at the University of Montpellier II using a 1991 vintage VG Plasmaquad II turbo ICP-MS coupled with a Geolas (Microlas) automated platform housing a 193 nm



Compex 102 laser from LambdaPhysik. The laser spot sizes for analyses were of 52 μ m and 26 μ m in the paragneiss sample and 26 μ m in the leucosome sample. The procedure commenced with measurement of a gas blank followed by two analyses of the zircon standard and then by analysis of five grains of the studied sample. The cycle was then repeated until all target grains were analyzed.





U-Pb data for zircons from the paragneiss sample exhibit ages ranging from more than 3320 Ma to *c*. 665 Ma. Most analysis fall on or near the concordia curve and those with less than 5% discordance show age peaks at *c*. 2220 Ma, 2060-1940 Ma, 1200-1150 Ma, 860-760 Ma and 665±17 Ma. Several discordant grains have ages comprised between 1100 and 900 Ma and a small peak is observed around 1690 Ma. Grains from all age groups have high Th/U ratios and most of them have oscillatory zoning, indicating provenance of the grains from igneous protoliths.

Analyses of zircons from the leucosome define a discordia with upper and lower intercepts of 2041±15 Ma and 626±15 Ma, respectively. Paleoproterozoic ages were obtained in rounded zircons grains that have low Th/U ratios (0.04-0.1), typical of metamorphic zircons. These grains are interpreted as inherited from a protolith metamorphosed at c. 2040 Ma, and may correspond to the peak metamorphism of the Transamazonian orogeny. Zircons with Neoproterozoic ages plot near the concordia and have a ²⁰⁶Pb/²³⁸U weighted mean age of 632±17 Ma overlapping the lower intercept of the discordia line. These grains yield both high and low Th/U ratios typical of magmatic and metamorphic zircons, respectively. The most precise lower intercept age of 626±15 Ma is therefore interpreted as dating crystallization of the leucosome, and is thus taken as our best estimate for the

high-grade metamorphism of the supracrustal sequence during the Brasiliano orogeny.

DISCUSSION AND CONCLUSIONS

The age pattern of the paragneiss reveals provenance of its protolith mainly from Paleoproterozoic and mid-Neoproterozoic sources. The Paleoproterozoic ages correspond closely to the Transamazonian event and may represent derivation of detrital grains from nearby orthogneisses. Proximal sources with Archean ages that could provide the oldest analyzed zircon grain (> 3320 Ma) have not yet been directly dated in the central domain of Borborema Province, but their existence is suggested by Archean Sm-Nd model ages of Paleoproterozoic orthogneisses (Van Schmus et al., 1995; Brito Neves et al., 2001). However, even the oldest Sm-Nd ages are generally younger than 3300 Ma, which favors a more distal source. This source could be represented either by the São José do Campestre Massif in the northeasternmost part of the Borborema Province (Dantas et al., 1998, 2004), or by the São Francisco craton. The abundance of zircon grains with ages in the interval 1200-1150 Ma is intriguing, as rocks with these ages have not yet been identified anywhere in the Borborema Province. It is tentatively attributed to late Mesoproterozoic extension and intraplate magmatism. A source for the abundant zircon grains with ages between 860 and 760 Ma can be seek out in the Cachoeirinha belt, ca. 300-400 km west of the study area (Fig. 1), which is mainly composed of metavolcanic and metasedimentary rocks whose U-Pb ages overlap with this age interval (Van Schmus et al., 1995; Kozuch et al., 1997).

The geochronological results constrain the deposition of the Surubim complex to be younger than the youngest grain (665 Ma) in the zircon population of the paragneiss. These young grains are attributed to erosion of syndeposition igneous products during basin formation. The lower intercept (626 Ma) and weighted mean ages (632 Ma) of the leucosome are interpreted as its crystallization age, and thus of the high-grade metamorphism of the supracrustal sequence during the Brasiliano orogeny. No evidence was found for a metamorphic event of early Neoproterozoic age, casting in doubt the existence of the proposed Cariris Velhos orogeny (Brito Neves et al., 1995; Santos and Medeiros, 1999; Brito Neves et al., 2000). If such orogeny indeed took place either it was not strong enough to leave a metamorphic imprint or it did not affect the study area. The results of this study are more in agreement with the view that the Cariris Velhos event corresponds to an episode of intraplate extension (Mariano et al., 2001; Neves, 2003; Guimarães and Brito Neves, 2004).

The zircon populations in the paragneiss sample are similar to those found in the Seridó belt, especially concerning the distribution of Neoproterozoic ages. Four samples from the Seridó Group dated by the SHRIMP U-Pb method yielded age clusters at *c*. 650 Ma, 750 Ma, 790 Ma, 950-1000 Ma, *c*. 1800 Ma, and 2200 Ma, and even ages around 1200 Ma were found in a few grains (Van Schmus et al., 2003). The broad similarity of the zircon age signatures suggests provenance from similar sources,

only differing in their relative contribution, and allows for correlations between the East Pernambuco and Seridó belts. This suggests that a period of plate-wide extension took place in a large portion of the Borborema Province just before the onset of the Brasiliano orogeny.

ACKNOWLEDGEMENTS

A-ICP-MS analyses were conducted as part of postdoctoral studies by SPN financed by the Brazilian agency Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Samples were collected during fieldwork funded by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Pernambuco.

- Brito Neves, B.B., Van Schmus, W.R., Santos, E.J., Campos Neto, M.C. and Kozuch, M., 1995. O evento Cariris Velhos na Província Borborema: integração de dados, implicações e perspectivas. Revista Brasileira de Geociências 25, 279-296.
- Brito Neves, B.B., Campos Neto, M.C., Van Schmus, W.R., Fernandes, T.M.G., Souza, S.L., 2001. O terreno Alto Moxotó no leste da Paraíba (Maciço Caldas Brandão). Revista Brasileira de Geociências 31, 185-194.
- Dantas, E.L., Hackspacher, P.C., Van Schmus, W.R., Neves, B.B.B., 1998. Archean accretion in the Sào José do Campestre Massif, Borborema Province, Northeast Brazil. Revista Brasileira de Geociências 28, 221-228.
- Dantas, E.L., Van Schmus, W.R., Hackspacher, P.C., Fetter, A.H., Brito Neves, B.B., Cordani, U., Nutman, A.P., Williams, I.S., 2004. The 3.4-3.5 Ga Sao José do Campestre massif, NE Brazil: remnants of the oldest crust in South America. Precambrian Research 130, 113-137.
- Guimarães, I.P., Brito Neves, B.B., 2004. Geochemistry characterization of part of the early Neoproterozoic plutonism in the Central Structural Domain of the Borborema Province, NE Brazil. 32 International Geological Congress. International Union of Geological Sciences, Firenze.
- Hartmann, L.A., Santos, J.O.S., 2004. Predominance of high Th/U, magmatic zircon in Brazilian Shield sandstones. Geology 32, 73-76.
- Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L. Belousova, E.A., 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. Chemical Geology 211, 47-69.

- Kozuch, M., Bittar, S.M.B., Van Schmus, S.M., Brito Neves, B.B., 1997. Late Mesoproterozoic and middle Neoproterozoic magmatism in the Zona Transversal of the Borborema Province, Brazil. In: SBG-Núcleo Nordeste (Ed.), 17 Simposio de Geologia do Nordeste, Fortaleza, pp. 47-50.
- Mariano, G., Neves, S.P., Da Silva Filho, A., Guimarães, I.P., 2001. Diorites of the high-K calc-alkalic association: geochemistry and Sm-Nd data and implications for the evolution of the Borborema Province, Northeast Brazil. International Geology Review 43, 921-929.
- Neves, S.P., 2003. Proterozoic history of the Borborema Province (NE Brazil): correlations with neighboring cratons and Pan-African belts, and implications for the evolution of western Gondwana. Tectonics 22, 1031, doi:10.1029/2001TC001352.
- Neves, S.P., Vauchez, A., Féraud, G., 2000. Tectono-thermal evolution, magma emplacement, and shear zone development in the Caruaru area (Borborema Province, NE Brazil). Precambrian Research 99, 1-32.
- Neves, S.P., Mariano, G., Silva, J.M.R., 2005. Oblique lineations in orthogneisses and supracrustal rocks: vertical partitioning of strain in a hot crust (eastern Borborema Province, NE Brazil). Journal of Structural Geology. In press.
- Rino, S., Komiya, T., Windley, B.F., Katayama, I., Motoki, A., Hirata, T., 2004. Major episodic increases of continental crustal growth determined from zircon ages of river sands: implications for mantle overturns in the Early Precambrian. Physics of the Earth and Planetary Interiors 146, 369-394.
- Santos, E.J., Medeiros, V.C., 1999. Constraints from granitic plutonism on Proterozoic crustal growth of the Transverse Zone, Borborema Province, NE Brazil. Revista Brasileira de Geociências 29, 73-84.
- Van Schmus, W.R., Brito Neves, B.B., Hackspacher, P., Babinski, M., 1995. U/Pb and Sm/Nd geochronologic studies of the eastern Borborema Province, northeastern Brazil: initial conclusions. Journal of South America Earth Sciences 8, 267-288.
- Van Schmus, W.R. Brito Neves, B.B., Williams, I.S., Hackspacher, P.C., Fetter, A.H., Dantas, E.L., Babinsky, M., 2003. The Seridó Group of NE Brazil, a late Neoproterozoic pre- to syn-collisional basin in West Gondwana: insights from SHRIMP U-Pb detrital zircon ages and Sm-Nd crustal residence (TDM) ages. Precambrian Research 127, 287-327.



BASALTS FROM INTRA-TRANSFORM RIDGES WITHIN THE ST PAUL FRACTURE ZONE, EQUATORIAL ATLANTIC: EVIDENCE FOR RECYCLED CRUSTAL MATERIAL WITHIN THE UPPER MANTLE

Hémond C.¹, Le Faouder A.¹, Cadoux A.^{1,2}, Juteau T.¹ and Bollinger C.¹

1. UMR 6538 Domaines océaniques, IUEM, Université de Bretagne Occidentale, Place Copernic, 29280 Plouzané, France chhemond@univ-brest.fr(*Times New Roman*, 9pt, centrado).

2. Département Sciences de la Terre, Laboratoire de Géochronologie Multitechniques, Université Paris Sud XI, 91405 Orsay Cedex, France (*Times New Roman*, 9pt, centrado).

Keywords: radiogenic isotopes, Saint-Paul fracture zone, MORB, cold spot, young HIMU.

Fresh lava samples have been recovered during a French - Brasilian scientific cruise dedicated to the St Paul Fracture zone magmatism. (with the Research Vessel nadir and using the submersible Nautile). Samples were carefully collected along two intratransform ridges (ITR) out of three built within the St Paul Fracture Zone (Hekinian et al.. These two intratransform ridge segments are located at $25^{\circ}27W - 0^{\circ}43N$ and $27^{\circ}42W - 0^{\circ}57N$ respectively and will be further discussed as $0^{\circ}57N$ and $0^{\circ}43N$ ITR.

All samples are basalts and tholeiitic in composition although samples from $0^{\circ}57N$ (K₂0 about 0.4%) are more alkalic than those from $0^{\circ}43N$ (K₂ $0 \leq 0.2\%$). The mineralogy denotes several generations of olivine and plagioclase in 0°43N samples whereas 0°57N samples are very homogeneous. This is interpreted as an evidence of magma mixing. Major elements exhibit trends in 0°43N samples compatible with crystal fractionation of olivine and calcic plagioclase. REE patterns exhibit the same contrast, 0°57N samples being mildly enriched (La/Sm_N of 1.6) and 0°43N samples mostly depleted (0.4 \leq La/Sm_N \leq 1.0). Extended trace element patterns of enriched intermediate and samples of both ITRs peak at Nb and Ta which is often seen in HIMU like lavas. The incompatible trace element ratio Ce/Pb is elevated (and Pb/Ta low) in 0°57N (35) and "normal" in 0°43N (20-25 refering to Newsom et al. (1986) and to Hofmann et al. (1986). Such elevated value is classically considered as reflecting the presence of ancient recycled oceanic crustal material within the mantle. In ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, 0°43N samples fall within the North Atlantic trend whereas 0°57N samples fall below this trend towards the identified "1°7N anomaly" by Schilling et al. (1994). In ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb vs ²⁰⁸Pb/²⁰⁴Pb diagram, our data display a linear trend compatible with the involvement of two components: a depleted mantle one and a "young" HIMU like component. A ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb vs ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr plot shows that 0°57N and 1°7N anomaly samples plot toward an HIMU component as supported by the previously mentionned elevated Ce/Pb values.

We consider therefore that ur data support strongly the existence of an HIMU component within the Equatorial Atlantic upper mantle, component which is classically thought to reflect the presence of recycled oceanic crust within the mantle for a long time. This component must be relatively young not to have developed the typical high 206Pb/204Pb values typical of true HIMU islands which require a recycled oceanic crustal component as old as 1.5-2Ga. Our data are therefore in agreement with the model of a fairly recent recycled lithosphere within the upper mantle (Maia et al. 2001) based on Os isotope evidence (Esperança et al. 1999). Data on abyssal peridotites from this area have led to Os isochron ages of 0.6-1.1 Ga for this recycled component. This age is too "young" to have permitted the development of highly radiogenic 206Pb/204Pb ratios of typical HIMU lavas. Nevertheless the HIMU composition of the source is evidenced by the elevated Ce/Pb (and low Pb/Ta) ratios. Geophysical data as seismic tomography (Maia et al.2001) agree with this model because it predicts the presence of a cold mantle beneath this area within the upper mantle. Such negative thermal anomaly supports strongly the presence of a recycled cold lithospheric component. The age of the recycled component may indicate that the lithosphere dragged down into the equatorial oceanic mantle could have been formed during the closure of both Iapetus and Rheic oceans when Western Pangea formed. The existence of a fossil subduction is threfore in agreement with palaeogeographic-reconstructions.

- Esperança, S., Sichel, S.E., Horan, M.F., Walker, R.J., Juteau, T., Hekinian, R. (1999), Some abyssal peridotites from cold oceanic lithosphere are old!, 9th Annual V.M. Goldsmith Conference, USA, LPI Contribution 971, 81.
- Hekinian R., Juteau T., Gracia E., Sichler B., Sichel S., Udintsev G., Apprioual R., Ligi M. (2000), Submersible observations of equatorial Atlantic mantle: the St. Paul fracture zone region, *Marine Geophys. Res.* 21, 529-560.
- Hofmann A.W., Jochum K.P., Seufert M., White W.M. (1986), Nb and Pb in oceanic basalts: new constraints on mantle evolution, *Earth Planet. Sci. Lett.* 79, 33-45
- Maia M., Sichel S., Esperança S., Thirot J.L. (2001), The equatorial Atlantic "cold spot": constraints from Os isotope composition, plate kinematics and tomography, Abstract.
- Newsom, H. E., White, W. M., Jochum, K.-P. & Hofmann, A. W. (1986) Siderophile and chalcophile element abundances in oceanic basalts, Pb isotope evolution and growth of the Earth's core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **80**, 299-313.
- Schilling J.G., Hanan B.B., McCully B., and Kingsley R.H. (1994), Influence of the Sierra Leone mantle plume on the equatorial Mid-Atlantic Ridge: a Nd-Sr-Pb isotopic study, *J. Geophys. Res.* 99, 12005-12028.